

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
INSTITUT RUĐER BOŠKOVIĆ, ZAGREB

POSLIJEDIPLOMSKI INTERDISCIPLINARNI SPECIJALISTIČKI STUDIJ
ZAŠTITA PRIRODE I OKOLIŠA

Marijana Marinović, dipl. ing.

**PRAĆENJE OSTATAKA KEMIJSKIH SREDSTAVA ZA ČIŠĆENJE I
DEZINFEKCIJU U ISPUSTIMA UREĐAJA ZA SANITACIJU I U OTPADNIM
VODAMA PREHRAMBENE INDUSTRIJE**

Specijalistički rad

OSIJEK, 2011.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Poslijediplomski interdisciplinarni specijalistički studij Zaštita prirode i okoliša

Specijalistički rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

PRAĆENJE OSTATAKA KEMIJSKIH SREDSTAVA ZA ČIŠĆENJE I DEZINFEKCIJU U ISPUSTIMA UREĐAJA ZA SANITACIJU I U OTPADNIM VODAMA PREHRAMBENE INDUSTRIJE

Marijana Marinović, dipl. ing.

Rad je izrađen u Ovlaštenom laboratoriju za ispitivanje voda, Saponia d.d. Osijek

Mentor: Prof. dr.sc. *Drago Šubarić*, red.prof., Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Kratki sažetak specijalističkog rada

Cilj ovoga rada bio je ispitati prisutnost ostataka kemijskih sredstava nakon postupaka sanitacije (čišćenja i dezinfekcije) u ispuštima uređaja za sanitaciju i otpadnim vodama u različitim pogonima prehrambene industrije: proizvodnja mlijeka i sira, proizvodnja sokova, te proizvodnja čokolade (pranje kalupa). U tu svrhu provedena je: a) analiza vode nakon triju faza ispiranja sirarske kade u postupku sanitacije pjenomatom (konditorska i mliječna industrija); b) analiza ispusta CIP sustava (Cleaning In Place; Čišćenje „na mjestu“) linije za proizvodnju mlijeka; c) analiza ispusta CIP sustava sirupane; d) analiza vode iz triju bazena uređaja za pranje kalupa za oblikovanje čokolade. Osim toga, analizirana je i otpadna voda nastala sanitacijom navedenih pogona prehrambene industrije.

Na osnovi provedenih ispitivanja, u pogonu za preradu mlijeka, te usporedbom vrijednosti parametara fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete efluenta pjenomata na kraju ispiranja sirne kade s maksimalno dozvoljenim vrijednostima parametara fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete vode za piće utvrđeno je da je kvaliteta efluenta na kraju ispiranja bila visoka. Stoga se preporučuje korištenje zadnje vode od ispiranja sirne kade u sljedećem predpranju, čime će se ostvariti znatne uštede u potrošnji vode i obradi otpadne vode.

Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara kvalitete efluenta nakon provedenog CIP pranja cjevovoda za prijem mlijeka, u pogonu za preradu mlijeka, nisu se značajno razlikovali od parametara kvalitete ulazne vode što ukazuje na uspješno provedenu sanitaciju.

Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara otpadne vode pogona za preradu mlijeka neposredno nakon provedene sanitacije kretale su se u okviru dopuštenih vrijednosti za ispuštanje otpadne vode mliječne industrije u površinske vode i sustav javne odvodnje prema odredbama Pravilnika (NN87/10).

KPK vrijednost efluenta, CIP sustava sirupane, bila je gotovo dvostruko viša u odnosu na ulaznu vodu, u dva od tri uzorka, što upućuje na na potrebu korekcije faze dezinfekcije. Rezultati analize otpadne vode ukazuju na potrebu korekcije programa sanitacije s ciljem udovoljavanja zahtjevima Pravilnika (NN87/10).

Analizom vode u bazenima stroja za pranje kalupa za oblikovanje čokolade utvrđena je potreba uvođenja kemijskog sredstva za pranje kalupa, i to kombiniranog alkalnog i dezinfekcijskog sredstva za tunelsko pranje i dezinficiranje.

Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara otpadne vode iz konditorske industrije bile su u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sustav javne odvodnje, izuzev vrijednosti neionskih tenzida koje su prelazile dozvoljene granice.

Broj stranica: 81

Broj slika: 3

Broj tablica: 32

Broj literaturnih navoda: 36

Broj priloga: 0

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: sanitacija, dezinfekcija, higijena, CIP sustavi, COP sustavi, tenzidi, ispiranje, efluenti, otpadne vode, prehrambena industrija

Datum obrane:

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. **Prof. dr.sc. Midhat Jašić, izv. prof.**
2. **Prof. dr. sc. Jurislav Babić, izv. prof.**
3. **Prof. dr. sc. Drago Šubarić, red. prof.**

Rad je pohranjen u:

u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu (Hrvatske bratske zajednice bb), Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku (Europske avenije 24) i Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (Trg Sv. Trojstva 3).

BASIC DOCUMENTATION CARD

University Josip Juraj Strossmayer Osijek
Institute Ruder Bošković, Zagreb
Postgraduate interdisciplinary specialist study
Environmental Protection and Nature Conservation

Spec thesis

Scientific Area: Biotechnical Sciences
Scientific Field: Food Technology

MONITORING OF CHEMICAL RESIDUES IN SANITATION EQUIPMENT EFFLUENTS AND WASTEWATER OF FOOD INDUSTRY

Marijana Marinović, dipl. ing.

Thesis performed at Authorized laboratory for the examined water
Supervisor: Prof. dr.sc. *Drago Šubarić*, full professor, Faculty of food technology, Osijek

Abstract

The aim of this research was to examine presence of chemical residues after sanitation (cleaning and disinfection) in effluents of sanitation equipment and waste waters of different food industries: milk and cheese production, soft drinks production and chocolate production.

For this purpose, effluents of following cleaning systems were analysed: foam cleaning of curd production in dairy industry, CIP system for cleaning pipes in dairy industry CIP system for cleaning soft drinks line and COP cleaning of chocolate moulds. In addition, waste water effluents immediately after sanitation of all of the above mentioned production units were analysed.

Based on the results of research and their comparison with requirements of Croatian legislation, it was established that quality of effluent of foam cleaning of curd unit was high and it is recommended to use the last rinse water as pre-wash in following cleaning sequence, which would save on water consumption and waste water treatment.

Physico-chemical parameters of CIP effluent of dairy industry unit didn't significantly differ from quality parameters of input water, which is indicator of sufficiently conducted sanitation program.

Physico-chemical parameters of dairy industry waste water immediately after sanitation were in tolerable range of Croatian legislation requirements for dairy waste water.

COD values of CIP effluent in soft drink line of was almost as twice as high as the values of input water, which is indicator of needed corrections in disinfection programme. The results of waste water analyses showed that sanitation program should be corrected with aim meet the requirements of Croatian legislation.

Water analyses of unit for chocolate mould cleaning in chocolate factory and wash over of cleaned moulds indicated that combined chemical agent for cleaning and disinfection should be used.

Physico-chemical parameters of chocolate industry waste water immediately after sanitation were in accordance with legislation requirements, with the exception of non-ionic surfactants.

Number of pages: 81

Number of figures: 3

Number of tables: 32

Number of references: 36

Original in: Croatian

Key words: sanitation, disinfection, CIP systems, COP systems, surfactants, rinse, effluents, wastewater, food industry

Date of the thesis defense:

Reviewers:

- 1. Prof. dr. sc. Midhat Jašić, associated professor**
- 2. Prof. dr. sc. Jurislav Babić, associated professor**
- 3. Prof. dr. sc. Drago Šbarić, full prof.**

Thesis deposited in:

National and University Library in Zagreb (Hrvatske bratske zajednice 4); City and University Library in Osijek (Europske avenije 24); Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, (Trg Sv. Trojstva 3).

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. Higijena u prehrambenoj industriji	5
2.2. Sanitacija	6
2.2.1. Čišćenje	7
2.2.2. Vrste sredstava za čišćenje	10
2.2.2.1. Alkalna sredstva za čišćenje	11
2.2.2.2. Kisela sredstva za čišćenje	12
2.2.2.3. Površinski aktivne tvari	13
2.2.2.4. Ostala sredstva za čišćenje	14
2.2.3. Dezinfekcija	15
2.3. Oprema za čišćenje i dezinfekciju	19
2.3.1. Sustavi za čišćenje pjenom (pjenomati)	19
2.3.2. CIP sustavi (Cleaning in Place)	20
2.3.3. COP sustavi (Cleaning Out of Place)	22
2.4. Sanitacija pogona mliječne industrije	22
2.5. Sanitacija u pogonima za proizvodnju pića/napitaka	23
2.6. Sanitacija u pogonima za proizvodnju hrane niske vlažnosti.....	24
2.7. Zbrinjavanje otpadnih voda prehrambene industrije	25
3. MATERIJALI I METODE	30
3.1. Zadatak rada	31
3.2. Materijali	31
3.3. Metode	32
4. REZULTATI	40
5. RASPRAVA	66
6. ZAKLJUČCI	73
7. LITERATURA	76
8. ŽIVOTOPIS	79

1. UVOD

Pod pojmom "sigurna hrana" podrazumijeva se prikladnost hrane za prehranu ljudi u skladu s njenom namjenom (Jeličić i sur., 2009.). *Dobra higijenska praksa* (DHP) jedan je od osnovnih preduvjeta za proizvodnju "sigurne hrane", odnosno zdravstveno ispravnih proizvoda, a također i jedan od preduvjeta HACCP sustava. U okviru DHP utvrđuju se *Standardni sanitacijski operativni postupci* (SSOP) koji opisuju načine provedbe sanitacije u svrhu sprječavanja kontaminacije proizvoda u bilo kojoj fazi proizvodnje.

Sanitacija, odnosno postupci čišćenja i dezinfekcije, mogu biti predoperativni, a odnose se na čistoću opreme, pribora i površina prije početka proizvodnje i operativni koji se odnose na čistoću opreme tijekom proizvodnje, higijenu radnika i sl. (Hui i sur. 2002.). Za učinkovitu sanitaciju potrebno je, u prvom redu, posvetiti značajnu pažnju pravilnom odabiru osnovnih parametara: prikladnog kemijskog sredstva odgovarajuće/pravilne koncentracije, zatim temperature pri kojoj se vrši sanitacija, vremena kontakta sredstva, te mehaničkom djelovanju. Pogrešan odabir bilo kojeg od spomenutih parametara dovodi do neučinkovite sanitacije što rezultira zadržavanjem mikroorganizama, nečistoća ili rezidua kemijskih sredstava u količinama koje mogu utjecati na svojstva i sigurnost prehrambenog proizvoda (Gibson i sur., 1999.). Uz neučinkovitu sanitaciju potrebno je naglasiti i lošu stranu prekomjerne primjene kemijskih sredstava za čišćenje i dezinfekciju koja rezultira povećanim opterećenjem i/ili volumenom otpadnih voda tj. povećanjem emisija putem otpadnih voda u okoliš.

U svrhu povećanja učinkovitosti sanitacije u prehrambenoj industriji u uporabi su suvremeni sustavi za pranje kao što su *Cleaning in Place* (CIP) i *Cleaning Out of Place* (COP) sustavi. Osim učinkovitosti sanitacije oni omogućuju uštede u potrošnji kemijskih sredstava za čišćenje i dezinfekciju, potrošnji vode i energije, te smanjenje količine otpadnih voda jer višestruko koriste vodu i kemijska sredstva u sustavu (recirkulacija).

Otpadne vode nakon sanitacije opterećene su ostacima sredstava za čišćenje i dezinfekciju (površinski aktivnim tvarima, dezinficijensima i sl.) što rezultira onečišćenjem voda, odnosno okoliša. Kakvoća otpadne vode koja se ispušta iz pogona mora udovoljavati zakonskim propisima, odnosno količinama propisanim u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN87/10). Ovisno o opterećenju otpadne vode i o tome ispušta li se ona u prirodni recipijent ili u sustav javne odvodnje, vrši se prethodna obrada otpadne vode.

Cilj ovoga rada bio je ispitati učinkovitost postupaka sanitacije (čišćenja i dezinfekcije) u različitim pogonima prehrambene industrije: u proizvodnji sokova, mlijeka, sira i proizvodnja čokolade (pranje kalupa). U tu svrhu provedena je: a) analiza efluenta CIP

sustava sirupane; b) analiza efluenta CIP sustava linije za proizvodnju mlijeka; c) analiza vode nakon tri faze ispiranja sirarske kade u postupku sanitacije pjenomatom u mliječnoj i konditorskoj industriji.; d) analiza vode iz triju bazena uređaja za pranje kalupa za oblikovanje čokolade. Osim toga, provedena je analiza otpadnih voda nastalih sanitacijom navedenih pogona. Imena tvornica nisu navđena u specijalističkom radu radi poslovne politike tvornica u kojima je proveden dio istraživanje.

2. OPĆI DIO

2.1. Higijena u prehrambenoj industriji

Pod pojmom higijene u prehrambenoj industriji podrazumijevaju se sve mjere i uvjeti koje je potrebno poduzeti/osigurati da bi hrana bila "sigurna" tj. prikladna za prehranu ljudi u skladu sa njenom namjenom (Jeličić i sur., 2009.). Održavanje higijene u prehrambenoj industriji i provođenje sanitacijskih mjera zakonska je obveza, čime se sprječavaju mogućnosti epidemije bolesti izazvane neispravnom/kontaminiranom hranom.

Prema Zakonu o hrani (NN 46/2007), „subjekti u poslovanju s hranom moraju uspostaviti i provoditi redovite kontrole higijenskih uvjeta u svim fazama proizvodnje, prerade i distribucije hrane, osim na razini primarne proizvodnje i pripadajućih djelatnosti, u svakom objektu pod njihovom kontrolom, provedbom preventivnog postupka samokontrole, razvijenog u skladu s načelima sustava HACCP-a. Osim toga, proizvođači hrane u Europskoj uniji, te svi uvoznici hrane na području EU moraju postupati sukladno važećim propisima koji, uz ostalo, zahtijevaju održavanje sigurnosti hrane primjenom HACCP-a ili higijenskog kodeksa (93/43/EEC) i njegovom implementacijom u nacionalno zakonodavstvo.

HACCP dolazi od engleske složenice „*Hazard Analysis and Critical Control Points*“, u prijevodu: analiza opasnosti i kontrola kritičnih točaka (proizvodnje). To je sustav upravljanja sigurnošću hrane, tj. znanstveni pristup procesnoj kontroli, koji osigurava provedbu kontrole u svakoj točki proizvodnje, te na taj način smanjuje i/ili uklanja mogućnost pojave opasnosti (mikrobioloških, kemijskih, fizikalnih) (da Cruz i sur., 2006.).

Da bi HACCP sustav bio djelotvoran potrebno je ispuniti osnovne preduvjete. Jedan od osnovnih preduvjeta je *Dobra higijenska praksa* (DHP) koja uključuje sve uvjete i postupke koji omogućavaju proizvodnju higijenski i zdravstveno ispravnog proizvoda (npr. pravila ponašanja djelatnika, uporaba zaštitne opreme, prikladnost prostorija, higijena radne okoline, zahtjevi po pitanju sirovina, osiguranje minimalne kontaminacije, postupci čišćenja i dezinfekcije i sl.) (da Cruz i sur., 2006.).

U sklopu dobre higijenske prakse propisuju se *Standardni operativni postupci sanitacije* (SSOP) koji utvrđuju mjere i postupke koji se primjenjuju da bi se kontaminacija opreme i proizvoda spriječila, odnosno svela na minimum. SSOP obuhvaća predoperativnu sanitaciju (čistoća opreme, pribora i površina prije početka proizvodnje) i operativnu sanitaciju (čistoća opreme za vrijeme proizvodnje, higijena radnika, manipulacija sa proizvodom i sl.).

Standardni operativni postupci sanitacije obuhvaćaju:

1. Opis svih postupaka sanitacije koji se provode,
2. Specifikaciju i učestalost navedenih postupaka,

3. Određivanje osoba odgovornih za provedbu i kontrolu standardnih operativnih postupaka sanitacije,
4. Dokument s datumom i potpisom odgovorne osobe o uvođenju i svakoj promjeni standardnih operativnih postupaka sanitacije. (da Cruz i sur. , 2006.)

Navedeni preduvjeti, uz dobru proizvođačku praksu i standardne operativne postupke, smanjuju rizike proizvodnje i povećavaju sigurnost proizvoda, te čine osnovu za implementaciju HACCP sustava.

2.2. Sanitacija

Sanitacija je naziv koji objedinjuje postupke čišćenja i dezinfekcije u prehrambenoj industriji. Sama riječ potječe od latinske riječi *sanitas* što u prijevodu znači zdravo. U prehrambenoj industriji sanitacija podrazumijeva stvaranje i održavanje higijenskih, zdravih uvjeta proizvodnje, što podrazumijeva uklanjanje nečistoća i mikroorganizama sa opreme, radnih površina i sl. Na taj način se umanjuje mogućnost kontaminacije proizvoda. (Marriott, 1997.). Pravilno, učinkovito provođenje sanitacije ima direktan utjecaj kako na sam proizvod, tako i na zdravlje potrošača i očuvanje okoliša. Sanitacija je također bitna i radi ispunjavanja zakonskih odredbi, zdravstvene ispravnosti i kvalitete proizvoda, smanjenja troškova održavanja, osiguranja i utroška energije, povjerenja potrošača i sl. (Scheffler, 2009.).

Da bi učinkovitost sanitacije bila što veća, neophodno je dobro poznavati proizvodni proces, tehnologiju, sirovine koje se koriste, svojstva gotovih proizvoda, uvjete u kojima se proizvod distribuira, prodaje i upotrebljava. Navedena saznanja potrebna su da bi znali kakva onečišćenja i na kojim mjestima se očekuju, te kada i koje mjere je potrebno primijeniti. Osim toga, od izuzetne važnosti je utvrditi plan provedbe sanitacije koji točno precizira kada i na koji način se provode mjere i postupci sanitacije, te kontrolu i evidenciju tih postupaka.

Sanitacija opreme i površina provodi se u dvije faze: prva faza je čišćenje, a druga dezinfekcija. Uobičajeno je da se prvo provodi čišćenje, a zatim dezinfekcija, iako je moguće da oba postupka teku istovremeno. Čišćenjem se uklanjaju nečistoće, a dezinfekcijom uništavaju mikroorganizmi zaostali na očišćenoj površini. Da bi sredstva za dezinfekciju mogla djelovati, površine moraju biti čiste jer nečistoće mogu umanjiti i/ili inhibirati djelovanje dezinfekcijskih sredstava. (Marriott, 1997.)

2.2.1. Čišćenje

Čišćenjem se uklanjaju vidljive nečistoće različitog porijekla sa opreme, uređaja, radne okoline i sl. To je tehnološki proces kojim se zaprljana, nehigijenska, a samim time i neupotrebljiva površina čini čistom, higijenskom i prikladnom za ponovnu uporabu.

Nečistoće u prehrambenoj industriji mogu biti organskog (masnoća, proteini, krv) i anorganskog porijekla (hrđa, kamenac).



Slika 1. Neke vrste onečišćenja

Da bi se uspješno provelo čišćenje, potrebno je "poznavati" vrste onečišćenja i na osnovu toga upotrijebiti pravilno sredstvo i sustav za čišćenje (Scheffler, 2009.).

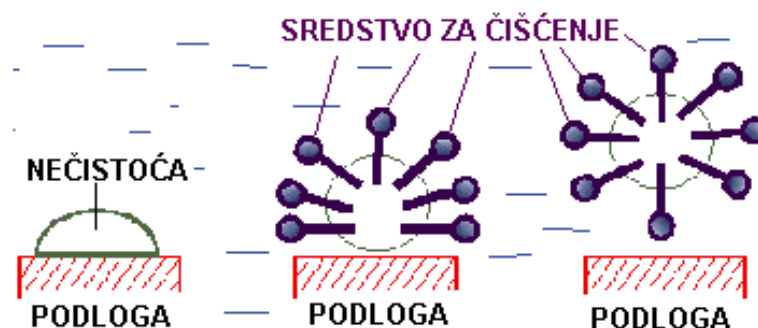
Tablica 1. Vrste onečišćenja i odgovarajuća sredstva za čišćenje (preuzeto iz: Marriott, 1997.)

VRSTA ONEČIŠĆENJA	SREDSTVO ZA ČIŠĆENJE
anorganske nečistoće	kisela sredstva
organske nečistoće masna onečišćenja	lužnata sredstva emulgatori na bazi fosfata
soli	kisela sredstva
šećeri	lužnata sredstva
proteini	lužnata sredstva i neka kisela sredstva

Učinkovitost čišćenja ovisi o primjeni odgovarajućih kemijskih sredstava na pravilan način u propisanoj koncentraciji, pomoću odgovarajuće opreme i u određenom vremenskom periodu.

Proces uklanjanja nečistoća odvija se u tri faze:

1. Odvajanje nečistoće od površine - provodi se mehaničkim putem (struganjem, ribanjem, vodom pod visokim tlakom) ili kemijski (smanjenje površinske napetosti). Vodena otopina sredstva za čišćenje uzrokuje promjene u vezama kojima je nečistoća vezana uz podlogu i na taj način pomaže pri odvajanju nečistoće, a toplinom i mehaničkim putem odvajanje se pospješuje.
2. Disperzija nečistoće pomoću sredstva za čišćenje - podrazumijeva razrjeđivanje nečistoće sredstvom za čišćenje.
3. Sprječavanje ponovnog prihvaćanja nečistoće za površinu koja se čisti – pojedine komponente sredstva za čišćenje imaju funkciju zadržavanja čestica nečistoće u suspenziji i sprječavanje njihovog ponovnog vraćanja na opranu površinu (Marriott, 1997.).
4. Na kraju postupka potrebno je dobro isprati površine radi potpunog uklanjanja kako nečistoća, tako i sredstava za čišćenje.



(površina + nečistoća) + sredstvo za čišćenje ↔ površina + (nečistoća + sredstvo za čišćenje)

Slika 2. Prikaz načina djelovanja sredstva za čišćenje i uklanjanja nečistoće sa podloge

U upotrebi su različita kemijska sredstva za različita područja primjene i/ili tipove opreme (vrste i količinu zaprljanja, materijale opreme i učestalost pranja). Fizikalno-kemijsko

djelovanje (aktivitet) omogućeno je kemijskim sastavom sredstva za čišćenje. Ukoliko je sredstvo dobro odabrano, davat će dobre rezultate i pri nižim radnim koncentracijama. Kao što je već navedeno, da bi čišćenje bilo uspješno provedeno, važno je pravilno odabrati kemijska sredstva i način čišćenja. Za pravilan odabir sredstva za čišćenje potrebno je uzeti u obzir:

- vrste onečišćenja i količinu onečišćenja
- mjesta na kojima se provodi sanitacija (linije, podovi i dr.)
- materijale od kojih je izrađena površina koja se tretira
- uređaj za pranje (pomoćni pribor za čišćenje)
- učestalost čišćenja
- temperatura pri kojoj je moguće vršiti čišćenje, pH
- tvrdoću vode kojom se vrši čišćenje i ispiranje
- topljivost sredstava
- mogućnost ispiranja sredstava vodom
- ekološku prihvatljivost proizvoda (bioakumulacija, biološka razgradivost ugrađenih površinski aktivnih tvari, ekotoksičnost) (Marriott i Gravani, 2006.).

Uz sredstva za čišćenje, odnosno kemijski aktivitet, od izuzetne važnosti su još tri parametra čišćenja: temperatura, vrijeme i mehanički efekt (Gibson i sur., 1999.). Ovi parametri čine zatvoreni krug, što znači da ako se jedan ili više parametara iz određenih razloga smanji, neophodno je istovremeno povećati preostale parametre da bi se zadržali željeni učinci (Rose, 2010.).

Ovisno o vrsti onečišćenja i površini koja se tretira propisuje se i optimalna/maksimalna temperatura pri kojoj se vrši čišćenje. Povišenje temperature u pravilu ubrzava čišćenje (povišenje temp. za 10°C ubrzava brzinu reakcije za 10 %), no postoje i slučajevi specifičnih zaprljanja gdje je taj učinak upravo suprotan i umanjuje učinkovitost pranja (prisutnost proteina ili šećera) ili pak visoka temperatura oštećuje površinu koja se čisti (Stanfield, 2003.).

Što je duže vrijeme kontakta sa površinom učinci pranja su bolji, no ograničenje je raspoloživo vrijeme unutar proizvodnog procesa ili zbog mogućnosti oštećenja površine zbog produženog vremena kontakta (korozija).

Bolji učinak pranja, uz spomenute parametre, postiže se i mehaničkim djelovanjem. Mehaničko djelovanje poboljšava prodiranje sredstva za čišćenje u nečistoću i uklanjanje

nečistoće s površina. Ograničeno je konstrukcijom proizvodne linije koja se čisti, te moguća pojava pjene na mjestima gdje to nije poželjno (npr. CIP-čišćenja).

Vrlo bitan parametar za učinkovitost sanitacije je voda. Voda služi kao nosač sredstava za sanitaciju i kao sredstvo za ispiranje, stoga mora odgovarati propisima kakvoće vode za piće.

Tvrdoća vode (prisutnost minerala) umanjuje učinkovitost sredstava za sanitaciju, a može dovesti do taloženja kamenca na uređajima. Ako se u vodi nalazi više od 200 ppm kalcija, potrebno je dodati sredstva za mekšanje vode (helatizaciju) koja sprječavaju taloženje kamenca. Vrlo je bitno osigurati dovoljne količine vode (vruće) (Stanga, 2010.).

Dakle, sredstva za čišćenje trebaju udovoljiti sljedećim zahtjevima: temeljito uklanjati onečišćenja, ne smiju oštetiti površine koje čiste, potrošnja sredstva mora biti ekonomična i moraju osigurati praktičnu primjenu, uz to trebaju imati minimalan utjecaj na okoliš.

2.2.2. Vrste sredstava za čišćenje

Postoji nekoliko različitih podjela sredstava za čišćenje:

1. Prema fizikalnom obliku:
 - tekući (najčešći u upotrebi)
 - praškasti
 - plinoviti
2. Prema pH području:
 - alkalni
 - kiseli
 - neutralni
3. Prema namjeni:
 - za čišćenje
 - za dezinfekciju
 - za čišćenje i dezinfekciju (kombinirana sredstva)

Sredstva za čišćenje, koja su u upotrebi u prehrambenoj industriji, u većini slučajeva smjese su različitih kemijskih tvari i/ili spojeva (komponentata) koje se kombiniraju da bi dobili što učinkovitije sredstvo, širokog spektra primjene u odnosu na vrstu onečišćenja, pH, temperaturu, vrstu podloge koja se tretira i dr.

2.2.2.1. Alkalna sredstva za čišćenje

pH vrijednost alkalnih sredstava za čišćenje kreće se između 7 i 14, što znači od blago alkalnih, preko srednje pa sve do jako alkalnih sredstava. Alkalna sredstva se koriste za uklanjanje organskih zaprljanja. Posjeduju jaku moć otapanja nečistoća, ali su jako korozivna. Prema načinu djelovanja ubrajaju se u saponifikatore i emulgatore, osapunjuju i emulgiraju masnoće biljnog i životinjskog porijekla. Vršu hidrolizu bjelančevina, posjeduju mikrobicidna svojstva, te dispergiraju onečišćenja (Kanegsberg i Kanegsberg, 2011.).

Alkalna sredstva sprječavaju taloženje kamenca tako da vežu ione metala u otopini te ne dolazi do taloženja soli i/ili mineralnih nakupina. Njihovo baktericidno djelovanje pojačava se dodavanjem spojeva sa klorom ili vodikovim peroksidom. Sredstva sa većim pH bolje uklanjaju nečistoće ali je i veća opasnost od korozije površina koje se tretiraju.

Alkalna sredstva za čišćenje uz lužine obično sadrže:

- *sekvestrante* - kompleksne tvari koje vežu ione metala u otopini te ne dolazi do taloženja soli i/ili mineralnih nakupina (sprječavaju nastajanje kamenca), poboljšavaju otapanje anorganskih nečistoća
- *neionske površinski aktivne tvari* - smanjuju površinsku napetost, omogućavaju namakanje i lakše odstranjivanje onečišćenja, emulgiraju masti i olakšavaju ispiranje sredstva
- *inhibitore korozije* (npr. silikati, fosfonati)
- *dezinficijense* – aktivne tvari (uništavaju mikroorganizme).

Najčešće se primjenjuju natrijev hidroksid i kalijev hidroksid jer imaju visoku pH-vrijednost te lako uklanjaju organske nečistoće. Sredstva na bazi NaOH koriste se za uklanjanje proteinskih onečišćenja, zapečenih onečišćenja (pećnice, roštilji i sl.), a sredstva na bazi KOH za uklanjanje masnih onečišćenja (klaonice, mesna industrija). Ove lužine se relativno teško ispiru pa im se dodaju pomoćna sredstva (oksidansi) da bi olakšali ispiranje. Alkalna sredstva za čišćenja dijelimo na:

1. Jako alkalna sredstva za čišćenje

Ona imaju veliku moć otapanja i uklanjanja nečistoća, uništavaju mikroorganizme (visok pH), otapaju proteine i djeluju kao sredstvo za dispergiranje i emulgiranje. Nedostatak im je što su jako korozivna za većinu materijala (osobito aluminijski), a u kontaktu s kožom i u malim koncentracijama mogu izazvati ozljede u obliku opekotina, a produljeni kontakt s kožom izaziva ireverzibilna oštećenja (Marriott i Gravani, 2006.).

Jaka alkalna sredstva koriste se uglavnom za čišćenje teških zaprljanja (pećnice, sušionice). Najčešće je u uporabi natrijev hidroksid.

2. Srednje jaka alkalna sredstva za čišćenje

Ova sredstva imaju umjerenu moć uklanjanja nečistoća. (Marriott, 1997.) Za razliku od prethodnih, slabo su ili uopće nisu korozivna. Koriste se za uklanjanje masti, ulja i proteina, u CIP-sistemima i visokotlačnim sustavima čišćenja. Kao primjer može se navesti natrijev karbonat koji ima široku primjenu.

3. Slabo alkalna sredstva za čišćenje

To su izrazito blaga sredstva, koja se upotrebljavaju za ručno čišćenje manjih onečišćenja ili za mekšanje vode, a u primjeni je poznat natrijev bikarbonat.

2.2.2.2. Kisela sredstva za čišćenje

Kisela sredstva za čišćenje imaju pH niži od 7. Upotrebljavaju se za uklanjanje anorganskih nečistoća kao što su: vodeni, mliječni, pivski i vinski kamenac, produkti korozije i ostale vrste mineralnih naslaga. Osnovu ovih sredstava čine organske ili anorganske kiseline.

Sredstva na bazi organskih kiselina su nešto slabija i koriste se za manja onečišćenja. Sredstva na bazi anorganskih kiselina su jaka sredstva, imaju izraženo nagrizajuće djelovanje, ali i veliku moć otapanja nečistoća anorganskog porijekla, te baktericidna svojstva (Kanegsberg i Kanegsberg, 2011.).

Za čišćenje u prehrambenoj industriji najčešće se koriste fosforna i nitratna kiselina (Stanga, 2010.). Kisela sredstva za čišćenje osim kiselina sadrže:

- *inhibitore korozije* (tvari koje se fizički, kemijski ili fizičko-kemijski vežu za površinu metala i tvore tanki film koji uspješno inhibira koroziju)
- *površinski aktivne tvari* - smanjuju površinsku napetost, omogućavaju namakanje i lakše odstranjivanje onečišćenja
- *dezinficijense* – aktivne tvari (uništavaju mikroorganizme).

Jako kisela sredstva za čišćenje

Jako kisela sredstva za čišćenje imaju jaku sposobnost otapanja i uklanjanja nečistoća, te djeluju dezinfekcijski. Loša strana im je jako korozivno djelovanje za većinu materijala. Od

ovih sredstava najčešće su u upotrebi kloridna kiselina, nitratna kiselina, fosforna, perklorna i sumporna kiselina (Marriott i Gravani, 2006.).

Slabo kisela sredstva za čišćenje

U slabo ili blago kisela sredstva za čišćenje ubrajamo sredstva na osnovi octene, limunske, mliječne i glukonske kiseline. Imaju slabo ili nemaju korozivno djelovanje i pogodna su za mekšanje vode ili ručno čišćenje (Marriott i Gravani, 2006.).

2.2.2.3. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari su nosioci osnovnih svojstava pranja. Omogućavaju namakanje zaprljanja, njegovo odvajanje od površine, emulgiraju masti i olakšavaju ispiranje, topljivi su u hladnoj vodi, neki posjeduju biocidna svojstva. Za razliku od alkalnih i kiselih sredstava, rijetko su korozivni. Površinski aktivne tvari prema ionskom karakteru, odnosno ponašanju u vodenoj otopini dijele se na:

1. *ANIONSKE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI* – imaju negativan naboj, anion je nosilac površinski aktivnih svojstava. pH im je neutralan. U tvrdoj vodi reagiraju s pozitivno nabijenim ionima tvrdoće vode (kalcija i magnezija). Djelotvorno uklanjaju korpuskularna i masna zaprljanja. Mogu se kombinirati sa alkalnim i kiselim sredstvima, imaju sposobnost stvaranja pjene i sastavne su komponente sredstava za čišćenje pjenom. Najčešće su u upotrebi: sekundarni alkan sulfonati, alkilbenzen sulfonati, alkil sulfati, etoksilirani alkil eter sulfati i dr (Stanga, 2010.).

2. *NEIONSKE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI* – ne ioniziraju u vodi, nisu elektirčki nabijene čestice, te stoga ne utječu na tvrdoću vode. Uglavnom dolaze u kombinaciji s drugim površinski aktivnim tvarima (anionskim i kationskim) i sredstvima za čišćenje (alkalnim, kiselim i dr.). Pojačavaju djelovanje anion-aktivnih tenzida (sinergističko djelovanje s anionskim tenzidima), imaju izvrsna svojstva emulgiranja, masnoće odvojene od podloge emulgiranjem razdijele u otopini i na taj način onemogućuje njihovo vraćanje na očišćenu površinu. Karakterizira ih niska i nestabilna pjena. Od neionskih tenzida najčešće se koriste sljedeće grupe: etoksilirani masni alkoholi, alkil poliglikozidi, poliglikol eteri (Stanga, 2010.).

3. *KATIONSKE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI* – imaju pozitivan naboj, nosilac površinski-aktivnih svojstava je kation. Smanjuju površinsku napetost vode i na taj način pospješuju namakanje i suspendiranje nečistoća te njihovo odvajanje od površine. Najčešće se

koriste kvaterni amonijevi spojevi (npr. benzalkonijev klorid) koji imaju biocidni učinak i široku primjenu kao aktivna tvar u biocidnim pripravcima (Stanga, 2010.).

4. *AMFOTERNE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI* – Sadrže i negativni i pozitivni naboj, te njihovo ponašanje ovisi o pH vrijednosti medija u kom djeluju, tj. djeluju kao kationi u kiselom, a kao anioni u lužnatom mediju. Kombiniraju se sa ostale tri vrste tenzida, sa sredstvima kod kojih prevladava negativan naboj poboljšavaju svojstva čišćenja i namakanja, a sa sredstvima kod kojih prevladava pozitivan naboj poboljšavaju biocidni učinak. Smanjuju iritantno djelovanje sredstava na kožu. U upotrebi su: betaini i sulfobetaini, alkilbetaini i imidazol spojevi (Stanga, 2010.).

2.2.2.4. Ostala sredstva za čišćenje

Sapuni

Sapuni smanjuju površinsku napetost vode i tako vrše funkciju čišćenja, odnosno namakanja i suspendiranja nečistoća, odvajanje od površine, emulgiranje masti i ulja i ispiranje vodom. Uglavnom sadrže dodatke kao što su kloridi, silikati, fosfati koji povećavaju njihovu učinkovitost.

Sekvestranti

Sekvestranti su kompleksne tvari koje vežu ione metala u otopini te na taj način ne dolazi do taloženja soli i/ili mineralnih nakupina, poboljšavaju otapanje anorganskih nečistoća. Na njihovu učinkovitost utječu koncentracija, pH vrijednost, temperatura i ionska jakost. Dodaju se sredstvima za čišćenje da bi im povećali učinkovitost, spriječili negativno djelovanje iona metala koji dolaze od tvrdoće vode ili od nečistoća koje nastaju u proizvodnom procesu.

Fosfonati

Fosfonati su organski spojevi koji djeluju kao inhibitori taloženja; sprječavaju koroziju i taloženje kamenca na podlogama. (Stanga, 2010.). Djelotvorni su u niskim koncentracijama, mogu se koristiti neovisno o pH vrijednosti medija, topljivi su u svim medijima, služe kao stabilizatori peroksida, nemaju značajan utjecaj na okoliš (niska toksičnost i relativno brza razgradnja).

Fosfati

Funkcija im je mekšanje vode i sprječavanje nastanka taloga. Koriste se u kombinaciji sa drugim učinkovitijim sekvestrantima, koji neutraliziraju njihove loše karakteristike poput moguće hidrolize te nastanka i taloženja kalcijevog fosfata. Najčešće korišten je natrijev tripolifosfat, a u upotrebi su još i pirofosfati, heksametafosfati i dr.

2.2.3. Dezinfekcija

Dezinfekcija je postupak kojim se uništavaju, inhibiraju ili uklanjaju vegetativni oblici mikroorganizama na razinu koja ne šteti ljudskom zdravlju ili kvaliteti namirnica. Da bi sredstva za dezinfekciju mogla djelovati, površine moraju biti potpuno čiste jer nečistoće štite mikroorganizme od djelovanja sredstava za dezinfekciju. (Marriott, 1997.). Aktivne tvari u sredstvima za dezinfekciju ili biocidnim pripravcima svojim kemijskim djelovanjem uništavaju mikroorganizme. Neophodno je osigurati dezinfekciju površina koje dolaze u dodir s hranom, površina koje dolaze u dodir s rukama, opreme i materijala za čišćenje. Za učinkovito provođenje dezinfekcije potrebno je izraditi precizne upute kako bi se osiguralo provođenje na pravilan način i izbjegle situacije kao što su:

- Neprovođenje čišćenja prije dezinfekcije
- Upotreba neodgovarajućih sredstava za dezinfekciju
- Nepravilna uporaba sredstava
- Nepravilno odnosno nedovoljno ispiranje površina

U spomenute upute odnosno plan sanitacije preporučljivo je uključiti sve predmete, površine, pribor i opremu (Cramer, 2006.).

Metode i sredstva za dezinfekciju

Dezinfekcija se može provoditi kemijskim sredstvima (biocidnim pripravcima) i fizičkim metodama (toplinom i zračenjem) (Stanfield, 2003.).

Dezinficijensi ili biocidni pripravci jesu aktivne tvari i pripravci koji sadrže jednu ili više aktivnih tvari, priređeni u obliku u kojem se isporučuju korisniku i čija je namjena uništiti, odvratiti, učiniti bezopasnim, spriječiti djelovanje, odnosno nadzirati bilo koji štetni organizam na kemijski ili biološki način (Zakon o biocidnim pripravcima NN63/07 i 35/08). Uporaba kemijskih sredstava za dezinfekciju (biocidnih pripravaka) u RH regulirana je Zakonom o biocidnim pripravcima (NN 63/07 i 35/08) i pratećim podzakonskim aktima. Propisane su dozvoljene aktivne tvari za pojedine vrste namjene biocidnih pripravaka.

Provođenje dezinfekcije pomoću kemijskih sredstava zahtijeva dobro poznavanje procesa proizvodnje, moguće pojave mikroorganizama i u skladu s tim pravilnog odabira biocidnog pripravka. Odabir dezinfekcijskog sredstva ovisi o:

- Učinku – širini spektra djelovanja

- Području primjene (zatvoreni sustavi, radna okolina i dr.)
- Toksičnosti
- Mogućnosti ispiranja
- Ekološkoj prihvatljivosti
- Oblicima uporabe
- Koncentraciji – djelovanje pri niskim koncentracijama
- Vremenu učinka – brzo djelovanje
- Temperaturi – dobru učinkovitost na niskim temperaturama
- Odnosu prema pH, sredstvima za čišćenje
- Stabilnosti
- Korozivnosti (Marriott, 1997.; Stanga, 2010.).

Dezinficijense se uglavnom može svrstati u dvije grupe: redoks sredstva i kationska sredstva. Prvu grupu čine redukcijski i oksidacijski agensi (halogeni, perkiseline, klor, vodikov peroksid i dr.). Ova grupa sredstava se dobro ispire i ne zaostaje na površinama, ima brzo djelovanje. Zbog spomenutih svojstava pogodni su za primjenu u zatvorenim prostorima (CIP-u).

Druga grupa su dezinficijensi sa dušikom (kvaterni amonijevi spojevi, biguanidi, imidazoli i amfoterni poliamini. Oni za razliku od prethodne grupe imaju sporije djelovanje, slabije ispiranje (zaostaju rezidue) i nisu osjetljivi na zaostale nečistoće. Obzirom da nakon ispiranja zaostaju na površinama, prikladni su za primjenu na otvorenim površinama.

Sredstva na osnovi klora

Sredstva na osnovi klora imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji (hipokloriti, tekući klor). Optimalno mikrobicidno djelovanje im je pri pH 5-7. Djeluju na proteine stanične membrane, enzimske sustave i nukleinske kiseline u mikrobnjoj stanici što izaziva njeno odumiranje. Učinkovitost ovih sredstava umanjuju visoki pH i temperatura, te prisutnost organskih onečišćenja (Marriott i Gravani, 2006.).

Najčešće se koriste u obliku tekućeg klora i hipoklorita. Imaju široki spektar antimikrobne aktivnosti i brzo vrijeme djelovanja. Pripadaju u dezinficijense srednjeg stupnja aktivnosti. Nedostaci ovih sredstava su: korozivno djelovanje, inaktivacija organskim tvarima i nestabilnost (Cramer, 2006.).

Najčešće je u uporabi natrijev hipoklorit i hipokloritna kiselina. Natrijev hipoklorit sadrži aktivni klor i pogodan je za uklanjanje naslaga ugljikohidrata i proteina, te plijesni. Natrijev

hipoklorit se kombinira sa alkalnim sredstvima za čišćenje, a ne smije se miješati s kiselinama jer se tom prilikom oslobađa otrovni plin klor. Osim navedenih sredstava sa klorom kao dezinficijens se vrlo često upotrebljava i natrijev diklorizocijanurat koji također ima široki spektar djelovanja (Marriott i Gravani, 2006.).

Peroskiocetna kiselina (CH_3CO_3H)

Jak je i brzo djelujući dezinficijens (jak oksidans). Ima široki spektar djelovanja na mikroorganizme i mikrobne spore. Uništava proteine u membrani, staničnoj stjenici, ulazi u stanicu kao slabo disocirana kiselina, reagira s nukleinskim kiselinama i enzimskim sustavima te na taj način uništava mikroorganizme. Na njenu učinkovitost utječu koncentracija, pH (porastom pH opada joj učinkovitost) i vrijeme kontakta. Koristi se u kombinaciji kiselog čišćenja i dezinfekcije (CIP sistemi u proizvodnji bezalkoholnih pića), ne stvara pjenu. Nije korozivna za nehrđajući čelik i aluminij. Peroksiocetna kiselina biološki je potpuno razgradiva i nema utjecaja na okoliš (Marriott i Gravani, 2006.).

Vodikov peroksid (H_2O_2)

Dezinfekcijsko djelovanje vodikovog peroksida zasniva se na jakoj oksidativnoj moći. Nije štetan za većinu materijala i zbog toga ima vrlo široku primjenu. Ima biocidni učinak na bakterije, viruse, gljivice i spore bakterija. Na njegovu učinkovitost utječe pH vrijednost (najaktivniji je pri niskoj pH vrijednosti), temperatura (porastom temperature aktivitet mu opada) i prisutnost soli (prisutnost soli metala npr. Cu, Cr, Fe, pospješuje učinkovitost) (Marriott i Gravani, 2006.).

Kvarterni amonijevi spojevi

Ovi kationski tenzidi vrlo često se primjenjuju kao sredstva za dezinfekciju. Prednost im je mogućnost primijene u širokom pH (6-10) i temperaturnom području. Djeluju na membrane mikroorganizama, učinkoviti su protiv gram-pozitivnih, gljivica te većine gram-negativnih mikroorganizama. Imaju sposobnost da prodiru između površina i nečistoće s mikroorganizmima i na taj način kidaju njihovu vezu, pa se uklanjaju i mikroorganizmi koji prežive njihovo djelovanje. Alkalne otopine poboljšavaju njihov učinak (Marriott i Gravani, 2006.; Stanfield, 2003.).

Prednosti su im djelovanje u niskim koncentracijama, nisu korozivni, stabilni su i pri visokim temperaturama, lako se ispiru i ekološki su prihvatljivi zbog niskog stupnja toksičnosti i

visoke biološke razgradivosti. Najčešće su u upotrebi: alkildimetilbenzil amonijev klorid, dodecilmetil amonijev klorid i polibiguanid (Stanfield, 2003.).

Tablica 2. Izbor sredstva za sanitaciju (*preuzeto iz: Marriott, 1997.*)

SPECIFIČNA POVRŠINA ILI UVJETI	PREPORUČENO SREDSTVO	KONCENTRACIJA [ppm]
Aluminijske površine	Jod	25
Bakteriostatski film	Kvarterni amonijevi spojevi	200
	Kiselo-kvarterni spojevi	Po preporuci proizvođača
CIP	Kiselo-anionski	100
	Kisela sredstva	130
	Aktivni klor	
Betonski podovi	Jod	
	Aktivni klor	1000-2000
Prevenција stvaranja filma	Kvarterni amonijevi spojevi	500-800
	Kisela sredstva	130
Dezinfekcija ruku	Jod	
	Jod	25
	Kvarterni amonijevi spojevi	
Tvrda voda	Kisela sredstva	130
Voda s puno željeza	Jod	25
Kontrola mirisa	Kvarterni amonijevi spojevi	200
Stabilnost u prisustvu organskih tvari	Kvarterni amonijevi spojevi	200
Porozne površine	Aktivni klor	200
Oprema za preradu (aluminij)	Kvarterni amonijevi spojevi	200
	Jod	25
Oprema za preradu (nehrđajući čelik)	Kisela sredstva	130
	Kiselo-kvarterna sredstva	Po preporuci proizvođača
	Aktivni klor	200
Obrada vode	Aktivni klor	20

Fizikalne metode

Fizikalne metode dezinfekcije provode se toplinom (vodena para, uranjanje u vrelu vodu) i zračenjem. Dezinfekcija toplinom je jednostavna za primjenu, ali troši puno energije i vremena.

Zračenje nije pogodno za dezinfekciju postrojenja i opreme jer se mikroorganizmi uništavaju kada zračenje pada direktno na njih, pa se na taj način uništavaju samo mikroorganizmi u neposrednoj blizini izvora zračenja.

2. 3. Oprema za čišćenje i dezinfekciju

Odabir sustava za čišćenje ovisi o vrsti opreme, sredstvu za čišćenje i dezinfekciju.

Dobra mehanička oprema za čišćenje je od velikog značaja jer skraćuje vrijeme čišćenja i povećava njegovu učinkovitost, a također utječe i na smanjenje troškova čišćenja. (Marriott, 1997.). Sanitacija se provodi ručno ili automatski pomoću specijaliziranih uređaja za sanitaciju.

Potrebno je osigurati sva potrebna sredstva i opremu za učinkovitu sanitaciju. U upotrebi su:

1. mehanička abrazivna sredstva - metle, četke, željezne vune i dr.
2. crijeva za vodu - za čišćenje pukotina i ventila izravnim mlazovima
3. parni topovi miješaju paru s vodom i/ili sredstvima za čišćenje
4. visokotlačni sustavi - mogu biti prenosivi i stacionarni
5. sustavi za čišćenje pjenom – prijenosni i centralni
6. kombinirano čišćenje visokim tlakom i pjenom
7. CIP sustavi (Cleaning in Place)
8. COP sustavi (Cleaning Out of Place)
9. oprema za dezinfekciju (ručne prskalice) (Marriott, 1997.).

2.3.1. Sustavi za čišćenje pjenom (pjenomati)

Primjena pjene za sanitaciju brza je, jednostavna i učinkovita. Pjena nastaje miješanjem sredstva za čišćenje sa zrakom i vodom. Praktična je za uporabu jer se na površini zadržava duže nego tekućina i bolje se uočava na površini te se tako jasno vidi koje su površine tretirane (teže dolazi do preskakanja površina ili ponavljanja pranja). Prikladna je za čišćenje velikih površina jer se duže zadržava, a sredstvo duže djeluje. Upotrebljava se za čišćenje stropova, zidova, transportnih traka, ambalaže, sirnih kada. Postoje prijenosni i centralni sustavi za čišćenje pjenom (Marriott, 1997.).



Slika 3. Prikaz pranja pogona pjenom

2.3.2. CIP sustavi (Cleaning in Place)

CIP sustavi koriste se za sanitaciju zatvorenih postrojenja: cjevovoda u industriji mlijeka i proizvodnji napitaka, bačvi, izmjenjivača topline, centrifuga i homogenizatora za tekućine.

CIP sustavi mogu biti djelomično ili potpuno automatizirani, prenosivi ili centralni ovisno o veličini pogona. Princip rada CIP sustava bazira se na kemizmu sredstva za sanitaciju i fizičkog djelovanja mlaza, te četkanja. Primjena ovakvih sustava omogućava čišćenje opreme bez rastavljanja, te čišćenje jednog dijela pogona dok drugi radi (Majoor, 2003.). U upotrebi su tri osnovna tipa CIP sustava:

- Sa jednostrukim optokom
- Sa recirkulacijom
- Višenamjenski (Marriot i Gravani, 2006.).

U CIP sustavu s jednostrukim optokom otopina sredstva za pranje koristi se za jedno pranje i nakon njega ispušta. Upravljanje ovim sustavom može biti automatizirano ili ručno. Voda nakon zadnjeg ispiranja može se koristiti kao početna voda za ispiranje u sljedećem ciklusu. Nedostatak mu je veliki utrošak sredstva, primjenjuje se kada zbog velike količine nečistoća regeneracija deterdženta nije moguća (Marriott i Gravani, 2006.).

CIP sustavi sa recirkulacijom su složeniji, moguće ih je upotrebljavati za sanitaciju više procesa, izrađeni su tako da vrše regeneraciju otopine za sanitaciju kako bi ju bilo moguće ponovo upotrijebiti. Prikladni su za čišćenje procesa sa malim stupnjem onečišćenja. Upravljanje sustavom je automatsko sa unaprijed zadanim programom čišćenja. Imaju ugrađene kontrolne uređaje koji prate vrijeme, temperaturu i doziranje. Nedostaci su dugi cjevovodi što znači velike količine otopine za pranje i gubitke topline (Marriott i Gravani, 2006.).

Višenamjenski sustavi su najefikasniji tip CIP sustava. Oni objedinjuju osobine prethodna dva tipa, imaju mogućnost mijenjanja temperature, koncentracije i tipa otopine za čišćenje, te mogućnost recirkulacije ili ispuštanja otopine (Marriott i Gravani, 2006.).

Početak sanitacije u CIP sustavima je ispiranje koje se može vršiti hladnom ili toplom vodom (ovisno o nečistoćama). Slijedi nanošenje sredstva za čišćenje na način da dođe u kontakt sa cijelom površinom, a djelovanje sredstva pojačava se mehaničkim učinkom i recirkulacijom. U većini primjera sanitacija CIP sustavima sastoji se od: pretpranja i ispiranja vodom, alkalnog pranja, ispiranja vodom, kiselog pranja, ispiranja vodom, dezinfekcije i ispiranja vodom. Ukoliko se sanitacija provodi sredstvima koja imaju i dezinfekcijsko djelovanje (kombiniranim sredstvima) nije potrebno provoditi ponovnu dezinfekciju. Pravilnim odabirom/određivanjem parametara (sredstva, temperature, vremena djelovanja) moguće je postići vrlo učinkovitu sanitaciju uz male troškove (Dairy Food Safety, 2006; Majoor, 2003).

Tablica 3. Standardni ciklus čišćenja CIP sustavom (*preuzeto iz: Marriott, 1997.*)

R/br.	KORAK	RAZLOG
1.	Prethodno ispiranje (vrućom ili hladnom vodom)	Uklanja većinu nečistoća
2.	Pranje detergentima	Uklanja preostale nečistoće
3.	Ispiranje	Uklanja sredstvo za čišćenje
4.	Dezinfekcija	Uništava mikroorganizme
5.	Završno ispiranje (nije obavezno, ovisi o sredstvu za sanitaciju)	Uklanja otopine CIP sustava i otopine za dezinfekciju

CIP sustav sastoji se od:

- Odgovarajućih spremnika za toplu/hladnu vodu i sredstava za sanitaciju.
- Dozirnih pumpi.
- Potisne i povratne pumpe za transport sredstava do mjesta čišćenja.
- Upravljačkih, mjernih i regulacijskih uređaja (za pH, protok, temperaturu i sl.).

Prednosti ovih sustava su: manji broj radnika, visok stupanj učinkovitosti (računalno vođenje procesa), smanjen utrošak vode i sredstava za sanitaciju umanjuje i količinu otpada, bolje iskorištenje opreme. Nedostaci su teško uklanjanje jako pričvršćene nečistoće i ograničenost čišćenja na područja gdje je sustav instaliran (Marriott i Gravani, 2006.; Majoor, 2003.).

2.3.3. COP sustavi (Cleaning Out of Place)

COP sustavi (strojevi za pranje sa recirkulacijom) se upotrebljavaju za čišćenje manjih dijelova opreme. Nalaze se u posebnoj prostoriji za sanitaciju i oprema se mora rastaviti da bi se mogla oprati. Sastoje se od pumpe za recirkulaciju otopina za sanitaciju i vode za ispiranje, te posebnog dijela u kom se vrši namakanje opreme u otopini za pranje. Uglavnom ima i dvodijelni sudoper sa četkama koje pokreće motor. Postupak sanitacije u ovim sustavima obično traje 30-40 minuta. Prednosti COP sustava su: učinkovitije pranje u odnosu na ručno i potrebno je manje radne snage, u njemu je moguće prati veliki broj manje opreme i posuđa (Marriott, 1997.; Cramer, 2006.).

2. 4. Sanitacija pogona mliječne industrije

Pogoni mliječne industrije moraju imati visoke higijenske i sanitacijske standarde da bi mogli osigurati proizvode sigurne za potrošače. Samo mlijeko jeste emulzija mliječne masti u vodi u kojoj su koloidno dispergirani proteini i otopljene tvari (laktoza, minerali i vitamini) (Tratnik, 1998.).

Najčešće nečistoće koje se javljaju u mliječnoj industriji su lipidi, minerali, ugljikohidrati, proteini i voda, a moguća su onečišćenja od prašine, mikroorganizma, sredstava za čišćenje, dezinfekciju, podmazivanje i dr. Ako se površine postrojenja pravilno ne održavaju i/ili se koristi voda visoke tvrdoće, na njima se stvara film mliječnog i vodenog kamenca. Mliječni kamenac nastaje kada uslijed djelovanja topline dolazi do denturacije i taloženja proteina na koje se prihvaćaju razne soli, dok vodeni kamenac nastaje kada se tvrdog vodi doda natrijev karbonat (taloženje kalcijevih i magnezijevih soli). Mliječni kamenac štiti mikroorganizme od djelovanja dezinfekcijskih sredstava pa se stoga mora ukloniti. Naslage kamenca uklanjaju se kiselim sredstvima koja otapaju mineralne naslage. Organske nečistoće i masti uklanjaju se alkalnim sredstvima. Jačina sredstva za čišćenje ovisi o količini zaprljanja (Zagrajšek, 2008.). U mljekarskoj industriji uglavnom se kombinira alkalno i kiselo pranje, a ako se vrši samo alkalno pranje, nužno je minimalno svakih pet dana obaviti pranje kiselim sredstvima. Obzirom da nakon čišćenja postoji mogućnost zaostajanja mikroorganizama, potrebno je provoditi i dezinfekciju. Za dezinfekciju u mliječnoj industriji uglavnom se koriste hipokloriti i kvaterni amonijevi spojevi (Marriott i Gravani, 2006.).

Oprema za čišćenje mliječne industrije ovisi o veličini pogona i stupnju automatizacije. Tako se u manjim pogonima koriste COP sustavi, pjenomati, visokotlačne pumpe, crijeva za vodu i

dr., dok veliki pogoni uglavnom koriste CIP sustave za čišćenje koji u ovoj industriji imaju veliku primjenu zbog visokog stupnja učinkovitosti i isplativosti (Marriott i Gravani, 2006.).

TABLICA 4. Područja, sredstva, načini i oprema za čišćenje u mliječnoj industriji (*preuzeto iz: Marriott, 1997.*)

PODRUČJE ČIŠĆENJA	SREDSTVO ZA ČIŠĆENJE	NAČIN ČIŠĆENJA	OPREMA ZA ČIŠĆENJE
Podovi pogona	Većina sredstava koja se pjene ili dodatak sredstava za pjenjenje većini srednje jakih do jakih sredstava za čišćenje	Pjena (visokotlačni sustavi niskih volumena se koriste jake naslage masti ili proteinske nakupine)	Prijenosni ili centralni sustav za čišćenje pjenom s topovima za pjenu za ubacivanje zraka u sredstvo za čišćenje
Stropovi i zidovi u pogonu	Isto kao gore navedeno	Pjena	Isto kao gore navedeno
Oprema za preradu i pakiranje	Srednje jaka do jaka alkalna sredstva za čišćenje koja se mogu klorirati ili nelužnata sredstva	Visokotlačni niskovolumni sprej	Prijenosni ili centralni sustav za čišćenje pjenom; sprejevi bi trebali biti rotacioni hidraulički
Zatvorena oprema	Srednje jaka do jaka klorirana alkalna sredstva koja se slabo pjene s periodičnom upotrebom kiselih sredstava za izbjeljivanje i neutralizaciju	CIP	Pumpe, kompresori, kuglasti raspršivači, CIP spremnici

2.5. Sanitacija u pogonima za proizvodnju pića/napitaka

U pogonima za proizvodnju napitaka veći dio nečistoća su šećeri, koji su topljivi u vodi. Obzirom da je u pogonima za proizvodnju piva potrebno zadržati korisne mikroorganizme, ukloniti štetne, sanitacijom se mikroorganizmi moraju držati pod kontrolom.

Ovi pogoni primjenjuju standardne metode čišćenja:

- ispiranje vodom da se uklone krupnije nečistoće, navlaži površina i time poboljša učinkovitost sredstava za čišćenje;
- nanošenje sredstva za čišćenje koje namače nečistoću i prodire u nju;
- ispiranje sredstva za čišćenje zajedno sa dispergiranim nečistoćama;
- dezinfekcija;

- ispiranje dezinfekcijskog sredstva prije nego što dezinficirana površina dođe u kontakt sa napitkom (Lewis i Bamfort, 2006.).

Bitno je upotrijebiti odgovarajuća sredstva za čišćenje koja moraju spriječiti nastajanje pivskog kamenca, ne smiju korozivno djelovati na metal i moraju se lako i dobro ispirati.

Intenzitet čišćenja i odabir jakosti sredstava za čišćenje razlikovat će se od jedne faze proizvodnje piva do druge, jer su, zbog različitih procesa i temperatura pri kojima se oni provode, i nečistoće i njihovo prianjanje uz površine različiti (Lewis i Bamfort, 2006.) pa se u pogledu čišćenja pivovare dijele u tri zone: kuhaonica, fermentacija i odležavanje piva (Stanga, 2010.).

Uklanjanje nečistoća u tankovima za odležavanje piva je vrlo lako, no, fermentore je, zbog visokih količina proteina, smole hmelja, polifenola, oksalata, kalcija i polisaharida ekstremno teško čistiti. Nečistoće u tankovima za odležavanje piva lako se uklanjaju primjenom kiselih sredstava za čišćenje uz dodatak površinski aktivnih tvari i inhibitora korozije, pri čemu se najčešće koriste fosforna i dušična kiselina (Stanga, 2010.).

Za dezinfekciju se koriste sredstva na bazi klora i preoksiotene kiseline. Od opreme za sanitaciju se uglavnom koriste CIP sustavi (Lewis i Young, 2001.).

2.6. Sanitacija u pogonima za proizvodnju hrane niske vlažnosti

U hranu s niskim postotkom vlage ubrajaju se namirnice koje sadrže manje od 25% vlage koje su, u pogledu higijene, manje zahtjevne u odnosu na mlijeko. Između ostalih (pekarskih proizvoda, žitarica orašastih plodova i dr.), tu se ubrajaju i konditorski proizvodi. Postupke sanitacije potrebno je prilagoditi proizvodnom procesu, tehnologiji i osigurati visku učinkovitost.

Najčešća zaprljanja koja se pojavljuju u konditorskoj industriji su lipidi, ugljikohidrati, proteini, mikroorganizmi i dr. Ovakav tip onečišćenja zahtijeva tretiranje alkalnim sredstvima koja se mogu kombinirati sa dezinficijensima. Jedan od tipova opreme za sanitaciju su COP sustavi, u kojima je moguće prati veliki broj manje opreme (posuđa i kalupa za proizvodnju).

Kalupi za oblikovanje čokoladne mase najčešće se izrađuju od polikarbonata, plastičnog materijala osjetljivog na djelovanje kemijskih sredstava i visokih temperatura. Uslijed primjene neadekvatnih sredstava za čišćenje, poput neionskih površinski aktivnih tvari, jakih lužnatih sredstava za čišćenje i sredstava na bazi klora, koji kidaju esterske veze, može doći do stvaranja pukotina u kalupu, a posljedica toga je pojava bijelih mrlja na čokoladi, koje su

neprihvatljive od strane potrošača. Stoga se u čišćenju ovih kalupa koriste blagi deterdženti i prikladni tenzidi (Stanga, 2010.).

2.7. Zbrinjavanje otpadnih voda prehrambene industrije

Za odgovarajuće zbrinjavanje/obradu otpadne vode potrebno je poznavati njen sastav. U tu svrhu vrši se uzorkovanje vode na mjestu gdje je moguće dobiti homogen uzorak. Da bi dobili valjane rezultate, uzorke je potrebno odmah analizirati ili u protivnom čuvati na hladnom (0-5°C). Za utvrđivanje stupnja onečišćenja vode potrebno je odrediti parametre:

- BPK₅ - biološku potrošnju kisika za vrijeme od 5 dana – predstavlja količinu kisika potrebnu za mikrobiološku razgradnju organske tvari prisutne u otpadnoj vodi.
- KPK - kemijska potrošnja kisika koja ukazuje na onečišćenje vode jer predstavlja ukupnu tvar koja se oksidira.
- Taložive tvari – tvari koje se istalože na dno uzorka kroz 1 sat.
- Ukupna suspendirana tvar.
- Ukupne masti i ulja.
- pH.
- Izgled.
- Površinski aktivne tvari (dospijevaju nakon sanitacije pogona) i dr.

O onečišćenju otpadne vode ovisi stupanj njene obrade. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN87/10) postoje sljedeći stupnjevi obrade otpadnih voda:

- a) Prethodno pročišćavanje je obrada otpadnih voda u skladu sa zahtjevima za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sustav javne odvodnje;
- b) Prvi stupanj (I) pročišćavanja je obrada (komunalnih) otpadnih voda fizikalnim i/ili kemijskim postupkom koji obuhvaća taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u kojima se BPK₅ ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20% prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50%;
- c) Drugi stupanj (II) pročišćavanja je obrada (komunalnih) otpadnih voda postupkom koji općenito obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem kojim se uklanja 70 – 90% BPK₅ ulaznih otpadnih voda i 75% KPK ulaznih otpadnih voda;

d) Treći stupanj (III) pročišćavanja je obrada (komunalnih) otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja još dodatno uklanja fosfor za 80% i/ili dušik za 70 – 80%.

Prethodno pročišćavanje otpadnih voda vrši se prije ispuštanja otpadnih voda u sustav javne odvodnje ili kao zaštita narednih procesa. Prethodno pročišćavanje podrazumijeva egalizaciju i neutralizaciju otpadne vode u bazenima (čeličnim, betonskim), uklanjanje krutog otpada na rešetkama i obradu hvatačima masti i ulja.

Primarna obrada otpadne vode obuhvaća sedimentaciju kojom se uklanjaju taložive tvari koje direktno utječu na smanjenje BPK₅ vrijednosti i flotaciju kojom se uklanjaju masnoće, ulja i ostale suspendirane tvari. Provodi se pomoću zraka, pod tlakom, u vakuumu uz dodatak sredstva za pjenjenje i/ili u kombinaciji s flokulacijom. Ovim postupcima uklanja se dio anorganskog onečišćenja.

Sekundarnom obradom otpadne vode nastoji se smanjiti BPK₅, odnosno organsko opterećenje.

Cilj tercijarne obrade otpadne vode je poboljšanje kvalitete otpadne vode, kako bi zadovoljavala granice određene zakonskim propisima. Ovom obradom uklanjaju se boje, mirisi, soli i tvari okusa. Za ovu svrhu se koriste mikrobiološki filtri i dezinficijensi.

Najčešći postupci za obradu otpadne vode u prehrambenoj industriji su: obrada aktivnim muljem, aerobne i anaerobne lagune i rotirajući diskovi.

Tablica 5. Pregled stupnjeva obrade otpadne vode

STUPANJ PROCESA	SVRHA	PROCES	GLAVNA ONEČIŠĆENJA	MEHANIZAM
Prethodna	Zaštita narednih procesa	Rešetke, pjeskolovi	Drvo, kamenje, papir, šljunak	Fizikalni
1°	Ispuštanje efluenta u neosjetljivi recipijent; priprema za 2°	Taloženje u 1°taložnici; Taloženje uz flokulante	Susp. tvari, teški metali, P, biorazgradive org. tvari	Fizikalni Fiz.-kem.
2°	Ispuštanje u većinu recipijenata	Aktivni mulj; Prokapni filter; Anaerobno; Koagulacija i flokulacija	Organske tvari Susp. tvari N, P	Biološki Biološki Biološki Fiz.-kem. Fiz, bio, kem.
3°	Ispuštanje u osjetljive vode	Filtracija, dezinfekcija	Susp. tvari Patogeni m-z	Fizikalni Kemijski
Unaprijeđena	Uklanjanje spec. onečišćenja	ionska izmjena; membranska filtracija; adsorpcija	N, metali, anorg. tvari, nerazgrađene org. tvari	Kemijski Fizikalni fizikalni

Granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata prehrambene industrije i to po tipu industrije dane su u Pravilniku (NN87/10).

Ukoliko javni (gradski) sustav odvodnje nema riješen problem pročišćavanja otpadnih voda, takve vode mogu dospjeti u podzemlje ili vodotokove i onečistiti sama crpilišta i/ili izvorišta.

Otpadne vode industrije mlijeka sadrže znatne količine proteina, soli, masti te ostatke sredstava za sanitaciju. Onečišćenja otpadnih voda jako variraju ovisno o proizvodnom procesu. Kvaliteta ispuštenih otpadnih voda mora udovoljavati odredbama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 87/10).

Tablica 6. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za preradu mlijeka i proizvodnju mliječnih proizvoda (preuzeto iz Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN87/10))

POKAZATELJI	IZRAŽENI KAO	JEDINICA	POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH		pH	6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
3. Suspendirane tvari		mg/l	35	–
4. Taložive tvari		ml/lh	0,3	20
ORGANSKI POKAZATELJI				
5. BPK ₅ (a)	O ₂	mg/l	25	–
6. KPK	O ₂	mg/l	125	–
7. Teškohlapljive lipofilne tvari		mg/l	20	150
8. Adsorbilni organski halogeni	Cl	mg/l	0,1	0,5
ANORGANSKI POKAZATELJI				
9. Klor ukupni	Cl ₂	mg/l	0,4	0,4
10. Dušik ukupni	N	mg/l	10 (b)	–
11. Amonij	N	mg/l	10	(c)
12. Fosfor ukupni	P	mg/l	2 (1 jezera) (b)	–

Oznake u Tablici:

- a) za otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje s uređajem za pročišćavanje do 2000 ES, granična vrijednost je 100 mg/l, a za više od 2000 ES granična vrijednost je 200 mg/l,
b) treba odgovarati vrijednostima za stupanj pročišćavanja u odnosu na osjetljivost područja,
c) mjerenje BPK₅ potrebno je raditi s inhibicijom nitrifikacije.

Granične vrijednosti pojedinih parametara zagađenja određuju se prema veličini uređaja i osjetljivosti područja.

Ovisno o onečišćenju otpadne vode i tome da li se ispušta u prirodni recipijent ili u sustav javne odvodnje vrši se obrada otpadne vode.

Prilikom postupaka sanitacije, u svrhu što manjeg onečišćenja vode/okoliša, bitno je:

1. odabrati ekološki prihvatljiva sredstva za čišćenje koja uzrokuju minimum štetnih utjecaja na okoliš, imaju veliku biološku razgradivost (> 80%), nemaju sposobnost bioakumulacije i nisu ekotoksični,
2. minimalizirati količine sredstava za sanitaciju – držati se preporuke proizvođača,
3. redovito pratiti kvalitetu otpadnih voda

U higijeni pogona prehrambene industrije često se primjenjuju previsoke koncentracije sredstava za čišćenje i dezinfekciju, posljedica toga je povećana mogućnost kontaminacije proizvoda ostacima kemijskih sredstava za sanitaciju, a s tim u vezi i povećana potrošnja vode za ispiranje i količine otpadnih voda (Fryer i Asteriadou, 2009.). Otpadne vode nakon sanitacije opterećene su površinski aktivnim tvarima, dezinficijensima i sl. Iako ovi spojevi ne moraju biti toksični, njihovi metaboliti nastali u procesu razgradnje mogu biti znatno toksičniji, što rezultira zagađenjem okoliša stoga je osnovni cilj postići željeni učinak sa što minimalnijim utroškom sredstava za čišćenje i dezinfekciju.

Kako bi se smanjio utjecaj prehrambene industrije na okoliš, istražuju se mogućnosti ponovne upotrebe otpadnih voda prehrambene industrije i mogućnosti njihovog recikliranja, te korištenja otpadnih tvari iz vode, npr. otpadne tvari mlječne industrije imaju mogućnosti primjene u proizvodnji bioplina.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. ZADATAK RADA

Cilj ovoga rada bio je ispitati rezidue kemijskih sredstava u efluentima sustava za sanitaciju i otpadnim vodama u različitim pogonima prehrambene industrije: proizvodnja sokova, proizvodnja mlijeka i sira te proizvodnja čokolade (pranje kalupa). U tu svrhu analizirana su kemijska svojstva efluenta CIP sustava sirupane i linije za proizvodnju mlijeka, voda triju faza ispiranja sirarske kade nakon čišćenja pjenušicom (konditorska i mliječna industrija) te voda triju bazena uređaja za pranje kalupa za oblikovanje čokoladne mase. Osim toga, provedena je i analiza otpadne vode navedenih pogona prehrambene industrije nakon ispuštanja efluenta od sanitacije.

Na temelju dobivenih rezultata izvršena je procjena uspješnosti čišćenja navedenih pogona i utjecaja na okoliš/obradu otpadne vode te su predložene određene korekcije u procesima higijene pogona navedenih prehrambenih industrija.

Rad je izrađen tako da su uzorci efluenta i otpadnih voda prikupljeni u prehrambenim industrijama koje se bave proizvodnjom mliječnih i konditorskih proizvoda te bezalkoholnih napitaka. Imena tvornica nisu navđena u specijalističkom radu radi poslovne politike tvornica u kojima je proveden dio istraživanja. Analiza prikupljenih uzoraka provedena je u Ovlaštenom laboratoriju za ispitivanje vode Saponije d.d. Osijek.

3.2. MATERIJALI

1. BIS L 4080, tekuće alkalno sredstvo za čišćenje procesne opreme i CIP čišćenja u prehrambenoj industriji, Saponia d.d. Osijek
2. BIS F 0145, tekuće kiselo sredstvo za uklanjanje mliječnog kamenca i druga čišćenja u industriji, Saponia d.d. Osijek
3. BIS SCHAUM LN, alkalno pjeneće sredstvo za pranje i dezinfekciju procesne opreme u prehrambenoj industriji, Saponia d.d. Osijek
4. BIS CIP K, tekuće kiselo sredstvo za CIP pranja u industriji pića na osnovi fosforne kiseline, Saponia d.d. Osijek
5. BIS S 2015, sredstvo za dezinfekciju procesne opreme aktivnim kisikom na osnovi peroctene kiseline u prehrambenoj industriji, Saponia d.d. Osijek
6. BLISTAL FINAL, sredstvo za ispiranje posuđa u strojevima, Saponia d.d. Osijek
7. 1,3-dodecyl-2-methylimidazolium chloride (DDMICI) p.a. w $\geq 95-97\%$ („SIGMA-ALDRICH“ - GERMANY),

8. Barijev klorid dihidrat (KEMIKA –ZAGREB);
9. Bromfenol plavo (MERCK);
10. Citratni pufer,
11. Feroamonijev sulfat (ACROS ORGANICS);
12. Feroin indikator (1,10-fenantrolina monohidrata + ferosulfat) (KEMIKA ZAGREB),
13. H_3BO_3 (KEMIKA –ZAGREB);
14. HCl (CARLO ERBA spa REAGENTI),
15. Kalcij klorid dihidrat ($CaCl_2 \times 2H_2O$) (KEMIKA ZAGREB),
16. Kalij hidrogen fosfat (K_2HPO_4) (KEMIKA ZAGREB),
17. Kalijev bikromat (CARLO ERBA spa REAGENTI),
18. Kalijev permanganat (MERCK),
19. Kloroform (CARLO ERBA spa REAGENTI),
20. Magnezij sulfat heptahidrat ($MgSO_4 \times 7H_2O$) (KEMIKA ZAGREB),
21. Natrij jodid (KEMIKA ZAGREB),
22. Natrijev azid (KEMIKA ZAGREB, MERCK),
23. Natrijev tetrafenil borat (FLUKA – CHEMIKA CHEMIE GMBH) ,
24. Natrijev tiosulfat ($Na_2S_2O_3$) (KEFOLAB LJUBLJANA),
25. Petrol eter (CARLO ERBA spa REAGENTI)
26. Srebro sulfat p.a. kristalni (KEMIKA ZAGREB),
27. Standard - natrijev dodecil sulfat p.a. $w \geq 99,0\%$ (Merck)
28. Standard : TRITON X – 100 (alkilfenil polietilen glikol) (MERCK ILI FLUKA)
29. Standard: N-cetyl-N,N,N-trimethyl-amonium bromide (MERCK)
30. Sulfatna kiselina (CARLO ERBA spa REAGENTI)
31. Sulfatna kiselina (CARLO ERBA spa REAGENTI),
32. Sulfatna kiselina p.a. konc. (CARLO ERBA spa REAGENTI),
33. Škrob, topljivi (MERCK, ALKALOID SKOPJE)
34. Željezoklorid heksahidrat ($FeCl_3 \times 6 H_2O$) (MERCK), mangan sulfat tetrahidrat ($MnSO_4 \times 4 H_2O$) (KEMIKA ZAGREB),
35. Živa II sulfat p.a. (KEMIKA ZAGREB),

3.3. METODE

POSTUPAK ČIŠĆENJA SIRNE KADE

Prije samoga procesa pranja pjenomatom, četkom i toplom vodom otklone se gruba zaprljanja s površine kade.

Kada se pjenomatom pere prije i poslije procesa proizvodnje tako da se 2%-tna vodena otopina BIS SCHAUM LN nanese se na radnu površinu te se nakon 20 minuta ispere hladnom vodom sve dok se vizualnom procjenom ne utvrdi da je površina dobro isprana.

POSTUPAK CIP PRANJA CJEVOVODA ZA PRIJEM MLIJEKA

Postupak pranja : Ispiranje vodom, 4-5 minuta (uz vizuelnu procjenu)
 Cirkuliranje lužnatog sredstva BIS L 4080, 6 minuta
 Ispiranje vodom, 4 minuta
 Cirkuliranje kiselog sredstva BIS F 0145, 5 minuta
 Ispiranje vodom, 7 minuta

Koncentracija kiseline i lužine i temperatura otopina određene su po preporuci dobavljača (za BIS F 0145 1-3% otopina, za BIS L 4080 1,5-3% otopina).

POSTUPAK CIP PRANJA PROCESNE OPREME SIRUPANE

Postupak pranja : Ispiranje vodom, 8 minuta
 Cirkuliranje lužnatog sredstva BIS L 4080 (2,2 %; 53-80 °C), 20 minuta
 Ispiranje vodom, 8 minuta
 Cirkuliranje kiselog sredstva BIS CIP K (2,2 %; 16-28 °C), 10 minuta
 Ispiranje vodom, 8 minuta
 Dezinfekcija sredstvom BIS S 2015, (direktno u cjevovod; 0,1%),
 15 minuta

POSTUPAK PRANJA KALUPA ZA OBLIKOVANJE ČOKOLADNE MASE U STROJU

Stroj za pranje kalupa za oblikovanje čokoladne mase sastoji se od tri bazena. U bazen 1 ulijeva čista voda i voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final. Pranje kalupa traje ukupno 250 sekundi. U prvom bazenu je pranje u trajanju 110 sekundi, u drugom bazenu je predispiranje u trajanju 80 sekundi, u trećem bazenu je ispiranje u trajanju 60 sekundi. Voda za pranje je vruća, tako da kalupi pri izlasku budu već djelomično osušeni, vade se i slažu na police kolica i prirodno dosuše.

ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI VODE– HRN ISO 10523-1998

pH vrijednost uzoraka određena je potenciometrijski, uz primjenu pH-metra „METREL“.

ODREĐIVANJE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI U VODI - HRN EN 27888:2008

Električna vodljivost u vodi određena je uz primjenu konduktometra SCHOTT INSTRUMENTS HANDLAB LF11/SET.

ODREĐIVANJE UKUPNE SUSPENDIRANE TVARI U VODI - HRN ISO 11923:1998

Ova standardna metoda je gravimetrijska metoda određivanja udjela ukupne suspendirane tvari. Ukupna suspendirana tvar je masa sadržane čvrste tvari u vodi koja se izdvaja filtriranjem, a određuje u određenom volumenu uzorka, vaganjem nakon sušenja na $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase. Filtriranje se vrši pomoću vakuum pumpe (VACUUBRAND GMBH-CO), na membranskom filter papiru veličine pora $0,45\mu\text{m}$.

Udio ukupne suspendirane tvari izračunat je prema jednakosti:

$$TSM = \frac{(b - a) \times 1000}{mL \text{ uzorka}} \quad /1/$$

Gdje je: TSM – ukupna suspendirana tvar [mg/L]

a - masa posudice za vaganje s filtrom u mg

b - masa posudice za vaganje s filtrom i suhom suspendiranom tvari u mg

SUHI OSTATAK (Suha tvar)

Za određivanje suhog ostatka u vodi koristi se gravimetrijska metoda određivanja (metoda sušenja na 105°C). Suhi ostatak čine ukupne organske i anorganske tvari koje se u vodi nalaze u otopljenom, koloidnom i neotopljenom obliku.

100 ml uzorka uparava se na vodenoj kupelji u odvaganoj porculanskoj zdjelici, a zatim suši u sušioniku na 105°C±2°/ sat vremena (do konstantne mase) i važe.

Udio suhe tvari izračunat je prema jednakosti:

$$S. TV. = \frac{(b - a) \times 1000}{mL \text{ uzorka}} \quad /2/$$

Gdje je: *S. TV.* – udio suhe tvari [mg/L]

a - masa prazne zdjelice u mg

b - masa zdjelice s uzorkom nakon sušenja u mg

STANDARDNA METODA ZA ODREĐIVANJE TEŠKO HLAPLJIVIH LIPOFILNIH TVARI (Ukupna ulja i masti)

Za određivanje ukupnih ulja i masti u otpadnoj vodi primjenjuje se gravimetrijska metoda. Metoda se zasniva na ekstrakciji zakiseljenog uzorka otpadne vode petroleterom u aparaturi po Soxhletu.

Udio ukupnih ulja i masti izračunat je prema jednakosti:

$$TOF = \frac{p \times 1000}{mL \text{ uzorka}} \quad /3/$$

Gdje je: *TOF* – udio ukupnih ulja i masti [mg/L]

p – ispareni ostatak nakon sušenja u mg

ODREĐIVANJE ANIONIJSKIH TENZIDA U OTPADNIM VODAMA POTENCIOMETRIJSKOM TITRACIJOM

Za određivanje anionskih tenzida u otpadnoj vodi primjenjuje se potenciometrijska titracija. Postupak određivanja zasniva se na reakciji stvaranja ionskog para anionskog tenzida i 1,3-didecil-2-metilimidazolijevog kationa. Titracija se izvodi u kiselom mediju. Za određivanje završne točke titracije koristi se ion-selektivna elektroda za ionske tenzide. Metoda se primjenjuje za određivanje sadržaja anionskih tenzida u otpadnoj vodi (mg/l), izraženog u odnosu na referentni tenzid (NaDBS). Dobiveni rezultati usporedivi sa metodom HRN EN 903-2002

U ovom istraživanju primijenjen je titrator METROHM TITRINO PLUS 848 sa ion-selektivnom elektrodom za ionske tenzide (Metrohm ISE elektroda No. 6.0507.120) i referentnom elektrodom (Metrohm No.6.0726.100).

Udio anionskih tenzida izračunat je prema jednakosti:

$$AAS = \frac{V \times c \times M \times 1000}{o} \quad /4/$$

Gdje je: *AAS* – udio anionskih tenzida [mg/L]

V - utrošak otopine DDMICI-a u ml

c - točna koncentracija DDMICI-a u mol/L

M - molekulska masa natrijevog dodecilbenzen sulfonata

o - masa uzorka otpadne vode u g

ODREĐIVANJE NEIONIJSKIH TENZIDA U OTPADNIM VODAMA

Za određivanje neionskih tenzida u otpadnoj vodi primjenjuje se titrimetrijsko/potenciometrijsko određivanje neionskih tenzida uz ion-selektivnu elektrodu za neionske tenzide. Određivanje se zasniva na prevođenju neionskih tenzida u pseudokationske spojeve, koji se određuju taložnom titracijom u kojoj je titrant natrijev tetrafenilborat. Kao indikatorska elektroda koristi se ion-selektivna elektroda za neionske tenzide. Metoda se primjenjuje za određivanje sadržaja neionskih tenzida na bazi polioksietilenskih spojeva u otpadnoj vodi. Dobiveni rezultati usporedivi sa metodom HRN ISO 7875-2:1998.

U ovom istraživanju primijenjen je titrator METROHM TITRINO PLUS 848 s ion-selektivnom elektrodom za neionske tenzide (Metrohm NIO elektroda No. 6.0507.010) i referentnom elektrodom (Metrohm No.6.0726.100).

Udio neionskih tenzida izračunat je prema jednakosti:

$$NID = \frac{V \times F \times 1000}{O} \quad /5/$$

Gdje je: NID – udio neionskih tenzida [mg/L]

V – utrošak otopine natrijevog tetrafenil borata u mL

O – sadržaj uzorka u alikvotu u mg

F – kalibracijski faktor [mg/mL]

$$F = \frac{O \times 1000}{V} \quad /6/$$

Gdje je: O – sadržaj tenzida u mg

V – utrošak titranta u mL

ODREĐIVANJE KATIONSКИH TENZIDA U OTPADNIM VODAMA

Kationski tenzidi u otpadnoj vodi određuju se spektrofotometrijskom metodom s bromfenol plavim. Postupak određivanja zasniva se na reakciji stvaranja žuto obojene soli između boje i bromfenol plavog i kationskog tenzida i ekstrakcije te soli s kloroformom. Intezitet žuto obojenog ekstrakta mjeri se spektrofotometrijski na 416 nm (spektrofotometar UV/VIS, PERKIN ELMER LAMBDA Computer s mjernim kivetama dužine optičkog puta 1 cm).

Udio kationskih tenzida izračunat je prema jednakosti:

$$KAS = C \times R \quad /7/$$

$$C = \frac{A}{K_{sr}}$$

Gdje je: C - koncentracija kationskog tenzida u alikvotu uzorka očitana sa baždarnog dijagrama (mg/L)

R - faktor razrjeđenja

A - apsorbancija uzorka kloroformskog ekstrakta

K_{sr} - srednja vrijednost konstante

ODREĐIVANJE KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA U OTPADNOJ VODI - HRN ISO 6060:2003

Metoda se zasniva na oksidaciji prisutnih organskih i anorganskih spojeva pomoću jakog oksidansa (kalijevog bikromata) u jako kiseloj sredini. Kemijsku reakciju katalizira srebro sulfat. Višak kalijevog bikromata određuje se titracijom s feroamonijevim sulfatom. Količina prisutnih tvari u vodi koji se mogu oksidirati, izražena kao ekvivalent kisika, proporcionalna je količini potrošenog kalijevog bikromata.

Kemijska potrošnja kisika u vodi izračunata je prema jednakosti:

$$KPK = \frac{(a - b) \times F \times c \times 8,00 \times 1000}{V} \quad /8/$$

Gdje je: KPK – kemijska potrošnja kisika [mg O₂/L]

a - ml otopine feroamonijevog sulfata za slijepu probu

b - ml otopine feroamonijevog sulfata za ispitivani uzorak

F - faktor otopine feroamonijevog sulfata

c - koncentracija Fe(NH₄)₂ x (SO₄)₂ x 6 H₂O u mol/L

V - volumen uzorka u ml

ODREĐIVANJE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA U OTPADNOJ VODI - HRN EN 1899-1:2004

Primjenjuje se metoda razrjeđenja koja se zasniva se na određivanju otopljenog kisika u vodi u trenutku priređivanja uzorka i nakon točno pet dana (temp. 20°C). Iz razlike količine otopljenog kisika izračunava se potrošak kisika u mg/L otpadne vode koji predstavlja veličinu BPK₅.

Razrjeđenje je izračunato prema jednakosti:

$$R = \frac{KPK}{OK} \quad /9/$$

Gdje je: *KPK* – kemijska potrošnja kisika u otpadnoj vodi
OK – otopljeni kisik u vodi za razrjeđenje

Biološka potrošnja kisika je izračunata prema jednakosti:

$$BPK_5 = \frac{[(A - B) - C] \times 100}{\% \text{ uzorka u Winkler boci}} \quad /10/$$

Gdje je: *BPK₅* – biološka potrošnja kisika [mg O₂/L]
A - početna koncentracija otopljenog kisika u mgO₂/L
B - konačna koncentracija otopljenog kisika u mgO₂/L
C - razlika otopljenog kisika u mgO₂/L u vodi za razrjeđenje

4. REZULTATI

Tablica 7. Rezultati analize vode nakon ispiranja sirne kade oprane pjenomatom prije proizvodnje sira, uz primjenu sredstva BIS SCHAUM LN (pogon prerade mlijeka, 5. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	1. FAZA	2. FAZA	3. FAZA
pH	8,04±0,06 ^a	10,58±0,02 ^d	9,39±0,01 ^c	8,14±0,03 ^b
IZGLED	Bistra	Mutna, pjeni	Mutna, blago	Bistra
BOJA	Nema	Siva	Svijetlo siva	Nema
VODLJIVOST/ μ S/cm	386±2 ^a	1854±3 ^c	808±3 ^b	381±5 ^a
TSM* / mg/L	9,66±1,52 ^a	31,03±1,14 ^c	18,66±1,52 ^b	11,33±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	184,66±3,51 ^a	2119,66±10,06 ^d	542,33±3,05 ^c	236,33±4,16 ^b
TOF* / mg/L	5,33±1,52 ^a	27,33±2,51 ^b	52,66±2,08 ^c	8,33±2,51 ^a
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	71,95±4,01 ^c	6,60±0,48 ^b	n.d. ^a
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	2,05±0,02 ^a	-**	-**	5,91±2,02 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano; - nije određeno zbog prisutnosti aktivnog klora

Tablica 8. Rezultati analize vode nakon ispiranja sirne kade oprane pjenomatom nakon proizvodnje sira, uz primjenu sredstva BIS SCHAUM LN (pogon prerade mlijeka, 5. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	1. FAZA	2. FAZA	3. FAZA
pH	8,04±0,06 ^a	10,75±0,06 ^d	9,12±0,01 ^c	8,25±0,03 ^b
IZGLED	Bistra	Mutna, pjeni	Nepostojana pjena	Bistra
BOJA	Nema	Sivkasta	Nema	Nema
VODLJIVOST/ μ S/cm	386±2 ^a	1771±33 ^c	508±4 ^b	397±1 ^a
TSM* / mg/L	9,6±1,5 ^a	33,3±3,5 ^b	13,3±3,0 ^a	10,6±1,1 ^a
SUHA TVAR / mg/L	184,6±3,5 ^a	1470,6±38,3 ^c	331,6±3,2 ^b	179,3±4,0 ^a
TOF* / mg/L	5,3±1,5 ^a	64,0±3,4 ^c	33,3±2,0 ^b	8,6±2,0 ^a
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	78,88±1,30 ^c	7,16±0,16 ^b	0,22±0,11 ^a
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	2,05±0,02 ^a	-**	-**	3,98±0,00 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano; - nije određeno zbog prisutnosti aktivnog klora

Tablica 9. Rezultati analize vode nakon ispiranja sirne kade oprane pjenomatom prije proizvodnje sira, uz primjenu sredstva BIS SCHAUM LN (pogon prerade mlijeka, 12. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	1. FAZA	2. FAZA	3. FAZA
pH	7,50±0,02 ^a	12,11±0,02 ^d	11,64±0,05 ^c	7,99±0,04 ^b
IZGLED	Bistra	Mutna	Blago mutna	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/ μ S/cm	397±2 ^b	1379±4 ^d	506±5 ^c	388±3 ^a
TSM* / mg/L	19,00±2,64 ^a	53,00±3,60 ^c	27,33±3,05 ^b	13,33±3,05 ^a
SUHA TVAR / mg/L	208,66±5,13 ^b	2174,66±5,68 ^d	514,00±7,54 ^c	179,33±3,05 ^a
TOF* / mg/L	14,5±0,5 ^b	125,0±2,0 ^c	16,5±0,5 ^b	11,0±2,0 ^a
AAS* / mg/L	0,44±0,09 ^a	2,19±0,40 ^b	0,46±0,17 ^a	0,34±0,16 ^a
NID* / mg/L	2,28±0,28 ^b	72,76±0,43 ^d	11,85±0,10 ^c	1,53±0,48 ^a
KAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,75±0,00 ^a	-**	-**	3,86±0,00 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano; - nije određeno zbog prisutnosti aktivnog klora

Tablica 10. Rezultati analize vode nakon ispiranja sirne kade oprane pjenomatom nakon proizvodnje sira, uz primjenu sredstva BIS SCHAUM LN (pogon prerade mlijeka, 12. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	1. FAZA	2. FAZA	3. FAZA
pH	7,50±0,02 ^a	11,24±0,04 ^d	9,31±0,02 ^c	8,23±0,04 ^b
IZGLED	Bistra	Mutna	Blago mutna	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/ μ S/cm	397±2 ^a	1376±1 ^d	539±3 ^c	431±2 ^b
TSM* / mg/L	19,00±2,64 ^a	32,33±2,08 ^b	21,00±2,00 ^a	14,66±2,51 ^a
SUHA TVAR / mg/L	208,66±5,13 ^a	2741,33±3,05 ^d	906,33±9,45 ^c	231,00±3,60 ^b
TOF* / mg/L	14,5±0,5 ^a	136,66±3,05 ^d	89,00±3,60 ^c	22,66±3,05 ^b
AAS* / mg/L	0,44±0,09 ^a	2,27±0,48 ^b	1,95±0,24 ^b	0,09±0,16 ^a
NID* / mg/L	2,28±0,28 ^b	81,24±0,20	13,27±1,30	2,27±0,03
KAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,75±0,00 ^a	-**	-**	5,82±1,77 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano; - nije određeno zbog prisutnosti aktivnog klora

Tablica 11. Rezultati analize vode nakon ispiranja sirne kade oprane pjenomatom prije proizvodnje sira, uz primjenu sredstva BIS SCHAUM LN (pogon prerade mlijeka, 19. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	1. FAZA	2. FAZA	3. FAZA
pH	7,46±0,04 ^a	10,14±0,11 ^c	8,73±0,02 ^b	7,58±0,07 ^a
IZGLED	Bistra	Mutna	Blago mutna	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/ μ S/cm	401±2 ^a	1391±18 ^c	528±3 ^b	411±3 ^a
TSM* / mg/L	11,33±1,52 ^a	56,16±2,74 ^c	21,33±3,51 ^b	7,33±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	186,66±3,78 ^a	1318,66±6,65 ^d	384,33±4,04 ^c	197,66±4,04 ^b
TOF* / mg/L	13,66±2,51 ^a	23,33±3,51 ^b	16,00±2,64 ^a	15,00±2,64 ^a
AAS* / mg/L	0,59±0,08 ^b	n.d.** ^a	0,68±0,24 ^b	n.d. ^a
NID* / mg/L	0,79±0,07	59,25±0,17	10,14±0,44	0,23±0,01
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,44±0,23 ^a	-**	-**	3,40±0,00 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano; - nije određeno zbog prisutnosti aktivnog klora

Tablica 12. Rezultati analize vode nakon ispiranja sirne kade oprane pjenomatom nakon proizvodnje sira, uz primjenu sredstva BIS SCHAUM LN (pogon prerade mlijeka, 19. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	1. FAZA	2. FAZA	3. FAZA
pH	7,46±0,04 ^a	9,19±0,03 ^d	8,21±0,02 ^b	8,04±0,03 ^c
IZGLED	Bistra	Mutna	Blago mutna	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/ μ S/cm	401±2 ^b	1152±2 ^d	574±3 ^c	388±3 ^a
TSM* / mg/L	11,33±1,52 ^a	32,91±3,14 ^c	20,33±1,52 ^b	11,33±2,08 ^a
SUHA TVAR / mg/L	186,66±3,78 ^a	1466,33±24,17 ^c	472,66±6,50 ^b	185,66±2,51 ^a
TOF* / mg/L	13,66±2,51 ^a	60,00±3,00 ^c	28,33±3,05 ^b	14,33±2,51 ^a
AAS* / mg/L	0,59±0,08 ^b	n.d.** ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
NID* / mg/L	0,79±0,07 ^a	83,14±1,77 ^c	12,48±0,51 ^b	0,22±0,01 ^a
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,44±0,23 ^a	-**	-**	3,40±0,00 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano; - nije određeno zbog prisutnosti aktivnog klora

Tablica 13. Rezultati analize vode nakon ispiranja cjevovoda za prijem mlijeka opranog CIP sustavom prije punjenja mlijeka. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080 (>5 % NaOH; temperatura pranja 60 – 80 °C), zatim je provedeno ispiranje pitkom vodom i pranje kiselim sredstvom BIS F 0145 (> 2 % HNO₃; temperatura pranja 60 – 80 °C) te je provedeno završno ispiranje vodom (pogon prerade mlijeka, 5. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE			
	VODA	LUŽINA 1	LUŽINA 2	KISELINA 1	KISELINA 2
pH	8,04±0,06 ^a	8,57±0,03 ^c	8,20±0,01 ^b	8,14±0,11 ^{a,b}	8,18±0,05 ^b
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	386±2 ^b	351±4 ^a	382±1 ^b	397±2 ^c	394±4 ^c
TSM* / mg/L	9,66±1,52 ^b	1,00±1,73 ^a	0,33±0,57 ^a	12,66±2,08 ^c	11,33±1,52 ^{b,c}
SUHA TVAR/mg/L	184,66±3,51 ^c	149,66±2,08 ^b	105,33±3,51 ^a	278,33±3,05 ^e	201,00±4,58 ^d
TOF* / mg/L	5,33±1,52 ^a	18,00±2,00 ^c	16,00±1,00 ^c	9,66±2,08 ^b	7,66±1,52 ^{a,b}
AAS* / mg/L	n.d.** ^a	0,61±0,10 ^c	0,25±0,07 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a
NID* / mg/L	n.d. ^a	6,75±0,35 ^c	3,65±0,13 ^b	0,07±0,12 ^a	n.d. ^a
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	2,05±0,02 ^a	8,18±0,10 ^c	42,86±0,00 ^d	6,18±0,06 ^b	2,06±0,02 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 14. Rezultati analize vode nakon ispiranja cjevovoda za prijem mlijeka opranog CIP sustavom nakon punjenja mlijeka. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080 (>5 % NaOH; temperatura pranja 60 – 80 °C), zatim je provedeno ispiranje pitkom vodom i pranje kiselim sredstvom BIS F 0145 (> 2 % HNO₃; temperatura pranja 60 – 80 °C) te je provedeno završno ispiranje vodom (pogon prerade mlijeka, 5. 4. 2011.)

	ULAZNA		ISPIRANJE		
	VODA	LUŽINA 1	LUŽINA 2	KISELINA 1	KISELINA 2
pH	8,04±0,06 ^c	8,60±0,00 ^c	8,40±0,02 ^d	6,50±0,00 ^a	7,80±0,01 ^b
IZGLED	Bistra	Blago mutna	Blago mutna	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	386±2 ^c	310±5 ^a	342±1 ^b	533±4 ^d	403±3 ^e
TSM* / mg/L	9,66±1,52 ^a	9,66±1,52 ^a	10,66±1,52 ^a	10,33±2,08 ^a	10,33±1,15 ^a
SUHA TVAR/mg/L	184,66±3,51 ^b	146,66±3,05 ^a	189,66±3,05 ^b	392,33±6,80 ^d	198,00±2,64 ^c
TOF* / mg/L	5,33±1,52 ^a	13,33±2,51 ^b	41,00±2,64 ^d	48,33±3,05 ^e	32,66±3,05 ^c
AAS* / mg/L	n.d.** ^a	1,02±0,06 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
NID* / mg/L	n.d. ^a	10,06±0,35 ^e	4,62±0,25 ^b	8,82±0,64 ^d	5,87±0,80 ^c
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	2,05±0,02 ^a	5,48±1,21 ^b	12,31±1,93 ^d	19,17±1,08 ^c	7,64±1,40 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 15. Rezultati analize vode nakon ispiranja cjevovoda za prijem mlijeka opranog CIP sustavom prije punjenja mlijeka. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080 (>5 % NaOH; temperatura pranja 60 – 80 °C), zatim je provedeno ispiranje pitkom vodom i pranje kiselim sredstvom BIS F 0145 (> 2 % HNO₃; temperatura pranja 60 – 80 °C) te je provedeno završno ispiranje vodom (pogon prerade mlijeka, 6. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE			
	VODA	LUŽINA 1	LUŽINA 2	KISELINA 1	KISELINA 2
pH	8,04±0,06 ^b	8,29±0,12 ^c	8,57±0,05 ^d	7,39±0,01 ^a	7,40±0,01 ^a
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	386±2 ^c	347±4 ^a	363±5 ^b	421±2 ^e	396±1 ^d
TSM* / mg/L	9,66±1,52 ^a	12,00±1,73 ^a	10,33±1,15 ^a	9,33±2,08 ^a	10,33±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	184,66±3,51 ^c	148,00±2,64 ^b	131,00±3,00 ^a	203,33±3,51 ^d	182,66±3,05 ^c
TOF* / mg/L	5,33±1,52 ^a	42,00±3,00 ^d	19,66±1,52 ^c	9,00±2,00 ^b	7,66±1,52 ^{a,b}
AAS* / mg/L	n.d.** ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	2,10±0,31 ^b	n.d. ^a
NID* / mg/L	n.d. ^a	6,64±0,23 ^d	6,18±0,47 ^c	5,63±0,05 ^b	n.d. ^a
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	2,05±0,02 ^a	11,16±3,73 ^c	8,68±2,16 ^{b,c}	4,96±2,16 ^{a,b}	3,72±0,01 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 16. Rezultati analize vode nakon ispiranja cjevovoda za prijem mlijeka opranog CIP sustavom nakon punjenja mlijeka. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080 (>5 % NaOH; temperatura pranja 60 – 80 °C), zatim je provedeno ispiranje pitkom vodom i pranje kiselim sredstvom BIS F 0145 (> 2 % HNO₃; temperatura pranja 60 – 80 °C) te je provedeno završno ispiranje vodom (pogon prerade mlijeka, 6. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE			
	VODA	LUŽINA 1	LUŽINA 2	KISELINA 1	KISELINA 2
pH	8,04±0,06 ^b	8,47±0,06 ^d	8,20±0,02 ^c	7,74±0,04 ^a	8,06±0,04 ^b
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	386±2 ^a	395±3 ^b	382±2 ^a	395±3 ^b	385±3 ^a
TSM* / mg/L	9,66±1,52 ^a	20,33±1,52 ^b	23,66±1,52 ^c	22,66±2,08 ^{b,c}	10,66±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	184,66±3,51 ^b	229,50±1,50 ^d	142,33±2,51 ^a	240,00±2,64 ^e	198,33±3,05 ^c
TOF* / mg/L	5,33±1,52 ^a	48,66±1,52 ^c	54,66±4,72 ^d	68,66±3,51 ^e	11,00±3,00 ^b
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	7,43±0,50 ^d	n.d. ^a	5,25±0,40 ^c	4,09±0,38 ^b
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	2,05±0,02 ^a	11,35±0,31 ^c	7,38±0,06 ^b	22,14±0,16 ^d	11,15±0,00 ^c

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 17. Rezultati analize vode nakon ispiranja cjevovoda za prijem mlijeka opranog CIP sustavom prije punjenja mlijeka. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080 (>5 % NaOH; temperatura pranja 60 – 80 °C), zatim je provedeno ispiranje pitkom vodom i pranje kiselim sredstvom BIS F 0145 (> 2 % HNO₃; temperatura pranja 60 – 80 °C) te je provedeno završno ispiranje vodom (pogon prerade mlijeka, 13. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE			
	VODA	LUŽINA 1	LUŽINA 2	KISELINA 1	KISELINA 2
pH	7,50±0,02 ^a	8,58±0,01 ^d	8,32±0,03 ^c	7,81±0,02 ^b	7,51±0,01 ^a
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	397±2 ^b	380±2 ^a	398±2 ^{b,c}	410±1 ^d	401±1 ^c
TSM* / mg/L	19,00±2,64 ^b	20,33±1,15 ^b	22,66±2,51 ^b	21,66±2,08 ^b	11,66±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	208,66±5,13 ^c	137,66±3,21 ^a	201,00±2,64 ^b	276,66±2,51 ^c	222,00±5,29 ^d
TOF* / mg/L	16,00±2,64 ^a	23,66±3,21 ^c	24,66±2,51 ^c	22,33±2,51 ^{b,c}	18,66±2,08 ^{a,b}
AAS* / mg/L	0,44±0,09 ^b	n.d.** ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
NID* / mg/L	2,28±0,28 ^c	9,58±0,13 ^e	n.d. ^a	3,36±0,27 ^d	1,19±0,42 ^b
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,75±0,00 ^a	3,72±0,06 ^a	3,72±0,06 ^a	7,45±0,13 ^b	3,74±0,05 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 18. Rezultati analize vode nakon ispiranja cjevovoda za prijem mlijeka opranog CIP sustavom nakon punjenja mlijeka. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080 (>5 % NaOH; temperatura pranja 60 – 80 °C), zatim je provedeno ispiranje pitkom vodom i pranje kiselim sredstvom BIS F 0145 (> 2 % HNO₃; temperatura pranja 60 – 80 °C) te je provedeno završno ispiranje vodom (pogon prerade mlijeka, 13. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE			
	VODA	LUŽINA 1	LUŽINA 2	KISELINA 1	KISELINA 2
pH	7,50±0,02 ^a	8,59±0,01	8,34±0,00	7,70±0,01	7,52±0,01
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	397±2 ^b	411±2	401±3	415±1	392±2
TSM* / mg/L	19,00±2,64 ^b	22,33±1,15	33,66±3,51	20,66±2,08	12,66±2,08
SUHA TVAR / mg/L	208,66±5,13 ^c	200,00±2,64	168,00±3,00	238,33±3,05	239,00±4,58
TOF* / mg/L	16,00±2,64 ^a	18,33±2,51	43,66±2,08	41,33±2,51	11,33±3,21
AAS* / mg/L	0,44±0,09 ^b	n.d.** ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a
NID* / mg/L	2,28±0,28 ^c	8,67±0,17	n.d. ^a	1,05±0,26	0,70±0,06
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,75±0,00 ^a	10,37±0,94	9,75±0,60	3,66±0,16	3,66±0,16

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 19. Rezultati analize otpadne vode pogona prerade mlijeka neposredno nakon provedenog pranja pjenomatom i CIP sustavom

	5. 4. 2011.	13. 4. 2011.
pH	7,48±0,02	7,30±0,01
IZGLED	Blago zamućena	Plutaju flokule
BOJA	Nema	Nema
VODLJIVOST / $\mu\text{S/cm}$	383,00±5,29	351,00±1,73
TSM* / mg/L	3,33±1,52	100,33±3,05
SUHA TVAR / mg/L	229,00±2,64	262,00±2,64
TOF* / mg/L	8,33±1,52	103,66±2,51
AAS* / mg/L	1,49±0,11	n.d.
NID* / mg/L	7,12±0,04	5,01±0,10
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	53,04±0,43	47,37±1,71
BPK* / mg O ₂ /L	3,27±0,21	6,51±0,02

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; BPK, biološka potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 20. Rezultati analize vode nakon ispiranja linije Sirupane tijekom pranja pomoću CIP sustava. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080, nakon toga je provedeno ispiranje i pranje kiselim sredstvom BIS CIP K te ispiranje i dezinfekcija sredstvom BIS S 2015 (1. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	LUŽINA	KISELINA	DEZINFEKCIJA
pH	7,43±0,03 ^c	9,43±0,02 ^d	3,18±0,12 ^a	7,00±0,00 ^b
IZGLED	Bistra	Bistra	Blago zamućena	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	197±2 ^a	225±8 ^b	653±4 ^c	201±3 ^a
TSM* / mg/L	2,33±0,57 ^a	31,50±1,50 ^b	3,00±2,00 ^a	1,66±1,15 ^a
SUHA TVAR / mg/L	78,33±1,52 ^b	71,66±3,21 ^a	378,66±3,51 ^c	76,00±3,60 ^{a,b}
TOF* / mg/L	65,66±4,50 ^b	248,00±4,35 ^d	75,33±2,08 ^c	6,33±1,52 ^a
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	4,23±0,28 ^c	21,04±0,92 ^d	1,87±0,06 ^b
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,99±0,00 ^a	14,06±0,00 ^c	56,96±0,77 ^d	7,80±0,23 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 21. Rezultati analize vode nakon ispiranja linije Sirupane tijekom pranja pomoću CIP sustava. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080, nakon toga je provedeno ispiranje i pranje kiselim sredstvom BIS CIP K te ispiranje i dezinfekcija sredstvom BIS S 2015 (18. 4. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	LUŽINA	KISELINA	DEZINFEKCIJA
pH	7,20±0,01 ^b	9,12±0,16 ^c	6,63±0,04 ^a	7,08±0,13 ^b
IZGLED	Bistra	Blago zamućena	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	218±23 ^a	274±4 ^b	239±2 ^a	220±0 ^a
TSM* / mg/L	2,66±0,57 ^a	12,00±2,64 ^b	10,00±2,00 ^b	2,33±1,15 ^a
SUHA TVAR / mg/L	96,00±1,00 ^c	155,50±0,50 ^d	82,00±1,00 ^b	74,50±0,50 ^a
TOF* / mg/L	59,50±0,50	124,33±4,04	10,50±0,50	5,33±1,15
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	5,98±0,00 ^b	7,60±0,11 ^d	6,92±0,17 ^c	2,09±0,38 ^a
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	1,90±0,02 ^a	11,38±0,10 ^c	17,12±1,73 ^d	3,85±0,03 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 22. Rezultati analize vode nakon ispiranja linije Sirupane tijekom pranja pomoću CIP sustava. Pranje je provedeno lužnatim sredstvom BIS L 4080, nakon toga je provedeno ispiranje i pranje kiselim sredstvom BIS CIP K te ispiranje i dezinfekcija sredstvom BIS S 2015 (26. 5. 2011.)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	LUŽINA	KISELINA	DEZINFEKCIJA
pH	7,53±0,02 ^c	8,00±0,03 ^d	7,19±0,01 ^a	7,39±0,01 ^b
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	213±14 ^a	280±1 ^c	243±2 ^b	244±3 ^b
TSM* / mg/L	3,66±1,52 ^a	18,00±3,00 ^c	13,33±1,52 ^b	3,00±1,73 ^a
SUHA TVAR / mg/L	76,00±1,00 ^a	155,00±4,00 ^d	102,00±1,00 ^c	82,33±2,51 ^b
TOF* / mg/L	62,66±5,03 ^b	108,33±7,02 ^c	8,66±1,15 ^a	7,66±0,57 ^a
AAS* / mg/L	n.d.** ^a	0,19±0,18 ^b	n.d. ^a	n.d. ^a
NID* / mg/L	0,15±0,14 ^a	3,31±0,34 ^c	4,95±0,25 ^d	0,67±0,04 ^b
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	6,77±0,96 ^b	13,54±0,02 ^c	36,71±0,00 ^d	3,59±0,24 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 23. Rezultati analize otpadne vode Sirupane neposredno nakon provedenog pranja CIP sustavom

	26. 5. 2011.
pH	7,87±0,04
IZGLED	Mutna
BOJA	Svijetlo smeđa
VODLJIVOST / $\mu\text{S/cm}$	806,33±4,72
TSM* / mg/L	53,00±3,00
SUHA TVAR / mg/L	887,33±5,50
TOF* / mg/L	108,66±3,51
AAS* / mg/L	1,65±0,14
NID* / mg/L	6,87±1,06
KAS* / mg/L	n.d.**
KPK* / mg O ₂ /L	1120,75±104,63
BPK* / mg O ₂ /L	140,75±0,81

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; BPK, biološka potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 24. Rezultati analize vode nakon ispiranja kalupa za oblikovanje čokolade tijekom pranja u stroju. Pranje je provedeno tako da se u bazen 1 ulijeva čista voda + voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final (5. 4. 2011. u 9 sati)

	ULAZNA VODA	ISPIRANJE		
		BAZEN 1	BAZEN 2	BAZEN 3
pH	7,89±0,01 ^d	7,00±0,00 ^b	7,20±0,01 ^c	6,75±0,00 ^a
IZGLED	Bistra	Blago mutna	Vrlo malo zamućena	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	382±2 ^c	259±1 ^a	281±1 ^b	261±1 ^a
TSM* / mg/L	10,66±1,15 ^a	32,66±1,52 ^c	22,33±2,51 ^b	10,33±0,57 ^a
SUHA TVAR / mg/L	197,66±2,51 ^b	283,66±2,08 ^d	249,66±1,52 ^c	182,33±2,51 ^a
TOF* / mg/L	17,33±1,52 ^b	37,33±2,51 ^c	16,00±3,00 ^b	8,00±1,00 ^a
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	24,58±1,30 ^b	25,93±1,29 ^b	45,15±1,30 ^c
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	10,37±1,17 ^a	241,17±5,08 ^d	186,11±4,34 ^c	173,01±0,39 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 25. Rezultati analize vode nakon ispiranja kalupa za oblikovanje čokolade tijekom pranja u stroju. Pranje je provedeno tako da se u bazen 1 ulijeva čista voda + voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final (5. 4. 2011. u 12 sati)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	BAZEN 1	BAZEN 2	BAZEN 3
pH	7,89±0,01 ^d	6,97±0,03 ^c	6,81±0,01 ^b	6,76±0,01 ^a
IZGLED	Bistra	Mutna	Malo zamućena	Malo zamućena
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	382±2 ^d	209±2 ^a	233±4 ^b	253±2 ^c
TSM* / mg/L	10,66±1,15 ^a	54,66±1,52 ^c	18,66±2,51 ^b	9,66±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	197,66±2,51 ^a	357,00±3,00 ^c	233,66±3,51 ^b	235,00±2,64 ^b
TOF* / mg/L	17,33±1,52 ^a	79,33±2,08 ^d	71,33±2,51 ^c	45,33±3,51 ^b
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	20,42±0,82 ^b	21,27±0,79 ^b	39,72±1,50 ^c
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	10,37±1,17 ^a	262,13±3,93 ^d	201,83±4,32 ^c	86,50±0,19 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 26. Rezultati analize vode nakon ispiranja kalupa za oblikovanje čokolade tijekom pranja u stroju. Pranje je provedeno tako da se u bazen 1 ulijeva čista voda + voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final (13. 4. 2011. u 9 sati)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	BAZEN 1	BAZEN 2	BAZEN 3
pH	7,89±0,01 ^d	7,43±0,01 ^c	7,37±0,00 ^b	6,40±0,01 ^a
IZGLED	Bistra	Bistra	Malo zamućena	Blago mutno
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	382±2 ^c	405±1 ^d	271±1 ^b	250±1 ^a
TSM* / mg/L	10,66±1,15 ^a	44,33±2,08 ^c	23,66±1,52 ^b	11,33±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	197,66±2,51 ^b	241,66±2,08 ^c	238,33±2,51 ^c	111,00±2,00 ^a
TOF* / mg/L	17,33±1,52 ^a	94,00±2,64 ^c	100,33±2,51 ^d	71,33±2,51 ^b
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	4,45±0,34 ^b	46,53±0,49 ^c	48,68±0,11 ^d
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	10,37±1,17 ^a	109,36±0,73 ^d	93,75±0,63 ^c	72,02±0,68 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 27. Rezultati analize vode nakon ispiranja kalupa za oblikovanje čokolade tijekom pranja u stroju. Pranje je provedeno tako da se u bazen 1 ulijeva čista voda + voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final (13. 4. 2011. u 12 sati)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	BAZEN 1	BAZEN 2	BAZEN 3
pH	7,89±0,01 ^d	7,09±0,00 ^b	7,60±0,01 ^c	6,66±0,01 ^a
IZGLED	Bistra	Blago mutna	Mutna	Blago mutna
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	382±2 ^c	228±2 ^a	242±2 ^b	243±1 ^b
TSM* / mg/L	10,66±1,15 ^a	13,66±1,52 ^a	12,66±1,52 ^{a,b}	11,33±1,52 ^{a,b}
SUHA TVAR / mg/L	197,66±2,51 ^b	301,66±3,51 ^d	216,66±1,52 ^c	171,00±2,00 ^a
TOF* / mg/L	17,33±1,52 ^a	78,66±2,51 ^d	48,66±1,52 ^c	40,66±6,65 ^b
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	6,62±0,46 ^b	37,01±0,67 ^c	37,72±1,33 ^c
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	10,37±1,17 ^a	314,50±9,96 ^d	269,60±2,40 ^c	125,17±1,11 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 28. Rezultati analize vode nakon ispiranja kalupa za oblikovanje čokolade tijekom pranja u stroju. Pranje je provedeno tako da se u bazen 1 ulijeva čista voda + voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final (2. 5. 2011. u 9 sati)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	BAZEN 1	BAZEN 2	BAZEN 3
pH	7,60±0,00 ^c	7,68±0,00 ^d	7,56±0,00 ^b	6,87±0,01 ^a
IZGLED	Bistra	Mutna	Blago mutna	Blago mutna
BOJA	Nema	Nema	Sivkasta	Sivkasta
VODLJIVOST/μS/cm	370±0 ^d	233±1 ^a	252±1 ^b	287±1 ^c
TSM* / mg/L	11,66±2,08 ^a	23,00±2,00 ^b	10,00±1,00 ^a	9,66±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	251,00±2,00 ^c	261,66±2,51 ^d	215,00±1,73 ^b	200,66±2,08 ^a
TOF* / mg/L	18,66±2,51 ^a	98,33±2,30 ^c	61,00±3,00 ^b	21,66±1,52 ^a
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	0,33±0,02 ^a	11,25±0,43 ^b	32,21±1,20 ^c	47,73±0,85 ^d
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,81±0,01 ^a	343,53±2,26 ^d	241,72±10,33 ^c	114,51±0,75 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 29. Rezultati analize vode nakon ispiranja kalupa za oblikovanje čokolade tijekom pranja u stroju. Pranje je provedeno tako da se u bazen 1 ulijeva čista voda + voda 2. bazena; u bazenu 2 se prelijeva voda od ispiranja u bazenu 3, a u bazen 3 se ulijeva čista voda s dodatkom sredstva za ispranje Blistal final (2. 5. 2011. u 12 sati)

	ULAZNA	ISPIRANJE		
	VODA	BAZEN 1	BAZEN 2	BAZEN 3
pH	7,60±0,00 ^c	7,84±0,00 ^d	7,32±0,01 ^b	6,76±0,00 ^a
IZGLED	Bistra	Mutna	Blago mutna	Blago mutna
BOJA	Nema	Nema	Sivkasta	Sivkasta
VODLJIVOST/μS/cm	370±0 ^d	223±2 ^a	230±1 ^b	261±1 ^c
TSM* / mg/L	11,66±2,08 ^a	43,66±1,52 ^b	12,00±2,00 ^a	10,33±1,15 ^a
SUHA TVAR / mg/L	251,00±2,00 ^b	352,33±2,51 ^d	342,00±2,64 ^c	221,33±1,52 ^a
TOF* / mg/L	18,66±2,51 ^a	64,66±1,52 ^d	51,33±2,51 ^c	25,66±2,51 ^b
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	0,33±0,02 ^a	22,03±0,60 ^b	24,96±0,32 ^c	46,11±1,23 ^d
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	3,81±0,01 ^a	260,88±12,69 ^d	146,30±10,58 ^c	95,42±0,62 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 30. Rezultati analize vode u kojoj su tijekom sat vremena potopljeni kalupi za oblikovanje čokoladne mase oprani u stroju (14. 4. 2011.)

	ULAZNA	VODA OD POTAPANJA KALUPA		
	VODA	PRANJE 1	PRANJE 2	PRANJE 3
pH	7,89±0,01 ^b	7,93±0,02 ^b	7,92±0,02 ^b	7,33±0,02 ^a
IZGLED	Bistra	Blago mutna	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	382±2 ^b	371±5 ^a	372±3 ^a	372±4 ^a
TSM* / mg/L	10,66±1,15 ^a	12,33±1,52 ^a	12,66±1,52 ^a	11,33±1,52 ^a
SUHA TVAR / mg/L	197,66±2,51 ^a	239,66±3,51 ^c	212,00±2,64 ^b	243,33±3,51 ^c
TOF* / mg/L	17,33±1,52 ^a	58,33±4,04 ^d	46,00±2,64 ^b	52,00±2,64 ^c
AAS* / mg/L	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	n.d. ^a	2,78±0,13 ^c	2,38±0,07 ^b	3,41±0,05 ^d
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	10,37±1,17 ^b	7,69±0,03 ^a	7,70±0,01 ^a	7,67±0,03 ^a

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 31. Rezultati analize vode u kojoj su tijekom sat vremena potopljeni kalupi za oblikovanje čokoladne mase oprani u stroju (16. 4. 2011.)

	ULAZNA	VODA OD POTAPANJA KALUPA		
	VODA	PRANJE 1	PRANJE 2	PRANJE 3
pH	7,89±0,01 ^b	7,68±0,02 ^a	7,73±0,04 ^a	7,84±0,03 ^b
IZGLED	Bistra	Bistra	Bistra	Bistra
BOJA	Nema	Nema	Nema	Nema
VODLJIVOST/μS/cm	382±2 ^c	366±1 ^a	373±2 ^b	371±6 ^{a,b}
TSM* / mg/L	10,66±1,15 ^a	13,66±1,52 ^{a,b}	15,33±2,51 ^b	14,00±2,00 ^{a,b}
SUHA TVAR / mg/L	197,66±2,51 ^a	230,66±3,21 ^c	204,33±3,05 ^b	239,66±4,04 ^d
TOF* / mg/L	17,33±1,52 ^a	31,66±2,51 ^b	45,33±3,05 ^c	44,33±3,05 ^c
AAS* / mg/L	n.d.** ^a	0,43±0,20 ^b	0,88±0,10 ^c	0,89±0,09 ^c
NID* / mg/L	n.d. ^a	n.d. ^a	3,50±0,58 ^b	4,17±0,15 ^c
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	10,37±1,17 ^a	19,78±3,29 ^b	25,33±1,93 ^c	20,92±1,88 ^b

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

Tablica 32. Rezultati analize otpadne vode tvornice čokolade neposredno nakon provedenog pranja kalupa čokolade u stroju

	13. 4. 2011. u 9h	13. 4. 2011. u 12h	2. 5. 2011. u 9h	2. 5. 2011. u 12h
pH	8,17±0,01	8,31±0,02	7,34±0,02	6,87±0,08
IZGLED	Mutna	Blago mutna	Mutna	Mutna
BOJA	Slabo primjetna	Slabo primjetna	Svijetlo siva	Siva
VODLJIVOST/ μ S/cm	280±6	249±4	273±5	243±5
TSM* / mg/L	44,00±2,64	56,33±3,51	26,33±4,16	22,66±3,05
SUHA TVAR / mg/L	322,00±5,56	456,00±5,56	272,00±7,93	358,00±3,00
TOF* / mg/L	120,00±4,58	99,66±6,11	60,33±3,05	72,33±2,30
AAS* / mg/L	n.d.**	1,35±0,03	n.d.	n.d.
NID* / mg/L	29,83±0,37	45,88±1,81	29,66±0,21	47,86±0,91
KAS* / mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KPK* / mg O ₂ /L	110,97±4,59	127,58±5,26	120,57±11,26	183,80±11,55
BPK* / mg O ₂ /L	3,88±0,22	3,52±0,03	12,26±0,30	11,99±0,34

*TSM, ukupna suspendirana tvar; TOF, ukupna ulja i masti; AAS, anionski tenzidi; NID, neionski tenzidi; KAS, kationski tenzidi; KPK, kemijska potrošnja kisika; BPK, biološka potrošnja kisika; **n.d., nije detektirano

5. RASPRAVA

Cilj ovoga rada bio je ispitati rezidue kemijskih sredstava u efluentima sustava za sanitaciju u različitim tipovima prehrambene industrije: proizvodnja gaziranih sokova, proizvodnja mlijeka i sira, te proizvodnja čokolade (pranje kalupa). Rezultati istraživanja prikazani su u Tablicama od 7 do 32.

Mliječna industrija posebno je osjetljiva u pogledu održavanja higijene. Neučinkovita higijena često je uzrok kvarenja mlijeka i mliječnih proizvoda, a može uzrokovati i opasnosti za zdravlje potrošača (Gran i sur., 2002.). Osim što u mlijeko i mliječne proizvode mogu dospjeti kontaminanti iz sirovina, s radnih površina i radnika, probleme u proizvodnji mogu izazvati i ostaci kemijskih sredstava za čišćenje na procesnoj opremi, koji, osim što mogu kontaminirati proizvod, mogu spriječiti ili usporiti rast kultura mliječnih bakterija.

Kako bi se mogućnost kontaminacije proizvoda i problemi u procesima prerade mlijeka sveli na najmanju moguću mjeru, u pogonu za preradu mlijeka sanitacija opreme vrši se prije i poslije procesa prerade (Tablica 7-18).

Sirna kada čisti se tekućim alkalnim sredstvom BIS SCHAUM LN (Saponia d.d. Osijek), koje sadrži aktivne tvari: natrijevu lužinu, natrijev hipoklorit, neionske tenzide i fosfonate. Grube nečistoće se prije pranja pjenomatom uklanjaju ručno – četkom i toplom vodom. Pranje pjenomatom sastoji se od nanošenja pjene sredstva za čišćenje (2% otopina; 50 °C) koja djeluje 20 min, nakon čega se kada ispire hladnom vodom. Tijekom ovog vremena jako alkalno sredstvo za čišćenje (NaOH) dispergira i emulgira organske nečistoće, otapa proteine i uništava mikroorganizme (Marriott, 1997.), a hipoklorit djeluje dezinfekcijski (Fukuzaki, 2006). Neionske površinski aktivne tvari olakšavaju stvaranje pjene, emulgiranje masti i olakšavaju ispiranje sredstva nakon čišćenja, a fosfonati sprječavaju koroziju i nakupljanje kamenca na opremi (Stanga, 2010.).

pH vrijednost navedenog sredstva je prema deklaraciji proizvođača viša od 12,5. pH vrijednost efluenta pjenomata na početku ispiranja kretala se u rasponu 9,19 – 12,11 (Tablice 7-12), što je pokazatelj reakcije sredstva s nečistoćama uslijed čega je došlo do sniženja pH vrijednosti u odnosu na otopinu sredstva. S povećanjem vremena ispiranja pH vrijednost efluenta se snižavala, da bi na kraju iznosila 7,58 – 8,25 (Tablice 7-12). Ove vrijednosti pH uglavnom su se vrlo malo statistički razlikovale od pH vrijednosti ulazne vode (7,46 – 8,04), što ukazuje na uspješno provedeno ispiranje.

Na početku ispiranja sirne kade nakon pranja pjenomatom vodljivost efluenta je značajno porasla (Tablice 7-12) uslijed povećanja koncentracije otopljenih i ioniziranih anorganskih tvari u vodi (Tedeschi, 1997.), a došlo je i do pojave mutnoće (Tablice 7-12) uslijed prisustva suspendiranih tvari (naročito koloida) i mikroorganizama (Tedeschi, 1997.; Gulić, 2003.). U

pojednim slučajevima (Tablice 7 i 8) došlo je i do pojave sivkaste do sive boje, nastale od otopljenih i raspršenih tvari (Tedeschi, 1997). Udio suhe tvari u efluentu na početku ispiranja porastao je sa 184 – 208 mg/L (u ulaznoj vodi) na 1318 – 2741 mg/L, a udio ukupnih ulja i masti sa 5 – 14 mg/L na 23 – 136 mg/L, što ukazuje na učinkovito uklanjanje nečistoća s površine sirne kade (Tablice 7-12). U efluentu pjenomata na početku ispiranja u povećanim koncentracijama bili su prisutni i neionski tenzidi podrijetlom iz primijenjenog sredstva za čišćenje, no njihov udio u efluentu na kraju ispiranja bio je vrlo nizak i nije se statistički razlikovao u odnosu na ulaznu vodu (Tablice 7-12).

Kemijska potrošnja kisika (KPK) pokazatelj je udjela organske tvari koja se lako oksidira u vodi (Gulić, 2003.). U vodi za piće KPK je dozvoljen manji od ili jednak 5 mg O₂/L (Pravilnik NN47/08), dok u otpadnim vodama mliječne industrije (koje se ispuštaju u površinske vode) dozvoljen je manji od ili jednak 125 mg O₂/L (Pravilnik NN87/10). Na kraju ispiranja sirne kade KPK efluenta kretao se u rasponu 3,40 – 5,91 (Tablice 7-12), pri čemu su samo 2 efluenta imala vrijednost KPK višu od 5 (Tablice 7 i 10).

Usporedbom vrijednosti parametara fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete efluenta pjenomata na kraju ispiranja (Tablice 7-12) s maksimalno dozvoljenim vrijednostima parametara fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete vode za piće (Pravilnik NN47/08), uočeno je da je kvaliteta efluenta na kraju ispiranja bila vrlo visoka – izuzev ukupne suspendirane tvari i dvije vrijednosti KPK, svi su parametri u dozvoljenim granicama kvalitete vode za piće. Stoga je preporučljivo zadnju vodu od ispiranja koristiti u sljedećem predpranju, čime bi se ostvarile znatne uštede kako u potrošnji vode, tako i u obradi otpadne vode.

Čišćenje cjevovoda za prijem mlijeka u pogonu za preradu mlijeka provodi se pomoću CIP sustava, uz primjenu alkalnog i kiselog sredstva za čišćenje. Čišćenje CIP sustavom započinje prethodnim ispiranjem koje traje 4 – 5 minuta, ovisno o stupnju onečišćenja cjevovoda. Slijedi cirkuliranje 5%-tne otopine BIS L 4080 (Saponia d.d.) (pri temperaturi 60 – 80 °C tijekom 6 minuta), jakog alkalnog sredstva za čišćenje na bazi natrijeve lužine kojim se učinkovito uklanja organsko onečišćenje i emulgiraju ulja i masti i ispiranje sredstva do pH vrijednosti bliskoj pH ulazne vode (oko 4 minute). Kiselo čišćenje provodi se sredstvom za uklanjanje mliječnog kamenca BIS F 0145 (Saponia d.d.), na osnovi nitratne kiseline koja učinkovito otapa i uklanja mliječni kamenac, u trajanju 5 minuta, pri 60 – 80 °C.

Rezultati analize efluenta CIP sustava pogona za preradu mlijeka prikazani su u Tablicama 13 do 18. Uzorci efluenta uzimani su na sredini i na kraju ispiranja nakon lužnatog, odn. kiselog pranja. Prema deklaraciji proizvođača, pH otopine sredstva BIS L 4080 iznosi više od 11. pH

efluenta CIP-a kretao se od 8,29 do 8,60 na sredini, odn. 8,20-8,57 na kraju ispiranja, što se statistički razlikovalo od pH vrijednosti ulazne vode, koja je iznosila 8,04.

Osim toga, efluenti su bili bistri do blago mutni, bez boje, a vodljivost im se kretala u rasponu od 310 do 395 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na sredini, odn. 342 – 382 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na kraju ispiranja poslije lužnatog pranja. Vodljivost ulazne vode iznosila je 386 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pa se iz razlike vrijednosti vodljivosti na ulazu i izlazu iz CIP-a može zaključiti da efluent nakon lužnatog pranja nije sadržavao velike količine otopljenih ioniziranih tvari. Udio suspendiranih tvari u efluentu kretao se od 1,0 do 20 mg/L na sredini, odn. 0,33 do 23 mg/L na kraju ispiranja lužine, te u većini slučajeva nije bilo statistički značajne razlike u odnosu na ulaznu vodu (9,66 mg/L), kao ni u slučaju udjela suhe tvari.

Udio ulja i masti u efluentu nakon lužnatog pranja značajno je porastao u odnosu na ulaznu vodu (sa 5 na 13 – 54 mg/L), što je i bilo za očekivati, s obzirom da je u sastavu sredstva NaOH, jako alkalno sredstvo koje stvara sapune s uljima i mastima i tako ih uklanja s površine koja se čisti (<http://nzic.org.nz>).

KPK vrijednosti efluenta nakon lužnatog pranja značajno su porasle u odnosu na ulaznu vodu – sa 2 mg O_2/L na 5,48 – 42,86 mg O_2/L , što je također pokazatelj uklanjanja organskih nečistoća s površina cjevovoda (Nemerow, 2006.).

Nakon kiselog pranja pH efluenta nije se statistički značajno razlikovao od ulazne vode, ali je došlo do blagog porasta udjela suhe tvari i u nekim slučajevima vodljivosti, što ukazuje na uklanjanje anorganskih nečistoća. Udio ukupnih ulja i masti uglavnom se nije značajno razlikovao u odnosu na ulaznu vodu, kao ni KPK vrijednost efluenta (izuzev jednog uzorka).

Sastav otpadnih voda mliječne industrije jako varira, ovisno o tipu proizvoda koji se u pogonu proizvode u danom momentu i teško je predvidjeti njihovo opterećenje čak i uz detaljne opise procesa proizvodnje (Danalewich i sur., 1998.). Osim toga, veliki problem u obradi otpadnih voda mliječne industrije su rezidue kemijskih sredstava za sanitaciju (Del Re i sur., 1998.). Neposredno nakon provedenog čišćenja pjenomatom i CIP sustavom, a prije puštanja u sustav javne odvodnje, u dva navrata su uzeti uzorci otpadne vode pogona za preradu mlijeka. Rezultati analize ovih uzoraka prikazani su u Tablici 19.

Otpadna voda nije imala boju, ali je bila blago zamućena (5. 4. 2011.), odnosno na njoj su plutale flokule (13. 4. 2011). pH vode iznosio je 7,30, odn. 7,48, što je u okviru dopuštenih vrijednosti za ispuštanje otpadne vode mliječne industrije u površinske vode i sustav javne odvodnje (Pravilnik, NN87/10). U istraživanju Danalewicha i sur. (1998.) provedenom na 15 pogona za preradu mlijeka u SAD-u utvrđeno je da se pH otpadne vode mliječne industrije može kretati od 3 do 13, ovisno o tipu proizvoda.

Vodljivost je iznosila 351, odn. 383 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Udio suhe tvari u uzorcima iznosio je 229, odn. 262 mg/L, a udio suspendiranih tvari 3,33, odn. 100,33 mg/L. Osim toga, u otpadnoj vodi utvrđena je i prisutnost niskih udjela anionskih (1,49 mg/L) i neionskih tenzida (5,01 – 7,12 mg/L).

KPK (47,37 – 53,04 mg O_2/L) i BPK vrijednosti (3,27 – 6,51) bile su značajno niže od maksimalno dozvoljenih vrijednosti za ispuštanje otpadnih voda mliječne industrije u površinske vode određenih Pravilnikom (NN87/10). Danalewich i sur. (1998.) utvrdili su da se BPK mliječne industrije kreće oko 1,856 mg/L, a KPK oko 2,855 mg/L. Prema Harperu i sur. (1971.; *preuzeto iz Danalewich-a 1998*), otpadne vode mliječne industrije su toksične i teško se obrađuju biološkim postupcima ukoliko je omjer BPK/KPK niži od 0,4, a toksičnost je u najvećoj mjeri uzrokovana prisutnošću rezidua kemijskih sredstava za sanitaciju. U ovom istraživanju omjer BPK/KPK otpadne vode nakon sanitacije u pogonu iznosio je 0,06, odn. 0,14, što potvrđuje prethodno iznijetu tezu.

Industrija gaziranih bezalkoholnih pića manje je osjetljiva na rezidue kemijskih sredstava za sanitaciju u pogledu proizvodnje, no i u ovoj industriji rezidue mogu biti opasnost za potrošača. U pogonu sirupane analizirani su efluenti CIP sustava nakon lužnatog i kiselog pranja te dezinfekcije, a rezultati istraživanja prikazani su u Tablicama 20 – 22.

Efluent nakon lužnatog pranja sredstvom BIS L 4080 (Saponia d.d. Osijek) nije imao boju, te je bio bistar do blago zamućen. pH efluenta nakon lužnatog pranja kretao se u rasponu od 8,00 do 9,43. Iako je efluent bio lužnat, ove vrijednosti su u rasponu dozvoljenih pH vrijednosti otpadne vode industrije bezalkoholnih pića za ispuštanje u sustav javne odvodnje. Vodljivost efluenta nakon lužnatog pranja porasla je u odnosu na ulaznu vodu (sa 197 – 218 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na 225 – 280 $\mu\text{S}/\text{cm}$), što upućuje na porast udjela otopljenih tvari. Udio suhe tvari porastao je sa 76 – 96 mg/L (za ulaznu vodu) na 71,66 -155,50 mg/L, pri čemu je udio suspendiranih tvari porastao sa 2,33 – 3,66 mg/L na 12,00 – 31,50 mg/L. Udio ukupnih ulja i masti značajno je porastao (sa 59,50 – 65,66 mg/L na 124,33 – 248,00 mg/L) zahvaljujući djelovanju NaOH. U efluentu je utvrđena i prisutnost neionskih tenzida, koji se nalaze u sastavu sredstva BIS L 4080.

Nakon kiselog pranja sredstvom BIS CIP K (Saponia d.d.) na bazi fosfatne kiseline pH efluenta bio je kiseo do neutralan (od 3,18 do 7,19), efluent nije imao boju i bio je uglavnom bistar. Vodljivost efluenta porasla je na 239 – 653 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što je i bilo za očekivati, s obzirom da fosfatna kiselina uspješno uklanja anorganske nečistoće (Stanga, 2010.).

Udio suhe tvari također je porastao, no udio ukupnih ulja i masti bio je puno niži od udjela u efluentu nakon lužnatog pranja, pa čak i od udjela u ulaznoj vodi. Uzrok tome djelomično je u

uklanjanju ulja i masti s površina lužnatim pranjem, a djelomično time što anorganske kiseline organsko onečišćenje čine hidrofobnim (Stanga, 2010.).

Udio neionskih tenzida dodatno je porastao jer su sastavni dio sredstva BIS CIP K.

Nakon dezinfekcije sredstvom BIS S 2015 (Saponia d.d., Osijek) na bazi peroctene kiseline i vodikovog peroksida efluent je bio bistar i bezbojan, neutralnih pH vrijednosti. U odnosu na faze čišćenja koje su prethodile dezinfekciji, došlo je do pada udjela suhe tvari, ukupnih suspendiranih tvari i ukupnih ulja i masti, kao i do pada vodljivosti, a u efluentu su utvrđene rezidue neionskih tenzida, zaostalih od prethodnih faza sanitacije.

KPK vrijednosti efluenta rastle su slijedom: ulazna voda < efluent nakon lužnatog čišćenja < efluent nakon kiselog čišćenja. Ovaj trend upućuje na uznapredovalo uklanjanje nečistoća. Nakon dezinfekcije KPK vrijednost pada u odnosu na prethodne faze čišćenja, no u odnosu na ulaznu vodu gotovo je dvostruko viši u dva od tri uzorka. Ovo upućuje na potrebu korekcije faze dezinfekcije.

Nakon provedene sanitacije linije sirupane, a prije ispuštanja otpadne vode u sustav javne odvodnje, uzeti su uzorci otpadne vode iz pogona. pH vrijednost otpadne vode iznosila je 7,87, što je u granicama dozvoljenih vrijednosti za ispuštanje otpadne vode industrije bezalkoholnih pića i vode u površinske vode i sustav javne odvodnje. Udio suspendiranih tvari u otpadnoj vodi (53 mg/L) bio je viši od vrijednosti dozvoljenih za ispuštanje u površinske vode (35 mg/L), kao i udio neionskih tenzida (6,87 mg/L). KPK vrijednost otpadne vode iznosila je 1120,75 mg O₂/L, što je oko deset puta viša vrijednost od dozvoljene za ispuštanje u površinske vode, dok je BPK vrijednost iznosila 140,75 mg O₂/L i bila oko pet puta viša od dozvoljene za ispuštanje u površinske vode. Odnos BPK/KPK iznosio je 0,12, što ukazuje na toksičnost otpadne vode i otežanu biološku obradu.

U Tvornici čokolade analizirani su efluenti stroja za pranje kalupa za oblikovanje čokolade. Kalupi se u tri bazena stroja ispiru vodom, pri čemu se u posljednji bazen dodaje sredstvo za ispiranje posuđa u strojevima BLISTAL FINAL (Saponia d.d. Osijek). Ovo sredstvo sadrži limunsku kiselinu i neionske tenzide, a prema deklaraciji proizvođača služi za neutralizaciju ostataka sredstava za pranje i olakšano ispiranje, vezanje soli tvrdoće vode i ubrzano sušenje. pH vrijednost i vodljivost u bazenima (Tablice 24 – 27) kontinuirano su opadale u odnosu na vrijednosti ulazne vode, a došlo je i do zamućenja efluenta. pH vrijednost svih efluenata bila je u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za tehnološke otpadne vode. Udio suhe tvari porastao je u prvom bazenu, da bi se nakon toga smanjivao i u trećem bazenu bio niži od početne vrijednosti (u ulaznoj vodi).

Isti trend imali su udjeli ukupnih suspendiranih tvari i ukupnih ulja i masti, s tim da su vrijednosti u posljednjem bazenu bile više u odnosu na ulaznu vodu, ali i dalje u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sustav javne odvodnje. Udio neionskih tenzida rastao je prema trećem bazenu i to na vrijednosti značajno više od maksimalno dozvoljenih prema Pravilniku (NN87/10), što je i bilo za očekivati jer se u posljednji bazen dodaje sredstvo koje sadrži neionske tenzide. Dio vode iz trećeg bazena prelijeva se u drugi, a iz drugoga u prvi, tako da je trend rasta udjela tenzida logičan.

KPK vrijednosti bile su najviše u efluentu prvog bazena, slijedi drugi pa treći, u kojemu je KPK još uvijek značajno viši u odnosu na ulaznu vodu, ali u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sustav javne odvodnje.

S obzirom da se kalupi za oblikovanje čokoladne mase, unatoč jakom organskom onečišćenju (podrijetlom iz čokolade) ne peru nikakvim kemijskim sredstvima, isti su nakon pranja u stroju tijekom sat vremena potopljeni u čistu, hladnu vodu kako bi se utvrdila mogućnost kontaminacije vode (a time i proizvoda). Rezultati ovog dijela istraživanja prikazani su u Tablicama 30 i 31.

Nakon potapanja kalupa pH i izgled vode nisu se značajno promijenili, a došlo je do pada vodljivosti. Udio suhe tvari značajno je porastao, pri čemu je došlo i do porasta udjela ukupnih suspendiranih tvari i vrlo značajnog porasta udjela ukupnih ulja i masti. U pet od osam uzoraka utvrđena je i prisutnost neionskih tenzida. Ovi rezultati upućuju na potrebe korekcije načina pranja kalupa, te se preporučuje upotreba kombiniranog alkalnog i dezinfekcijskog sredstva za tunelsko pranje i dezinficiranje, npr. BIS AUTOMATIC (Saponia d.d. Osijek).

Rezultati analize otpadne vode uzete iz Tvornice čokolade neposredno nakon provedenog pranja kalupa prikazani su u Tablici 32. pH otpadne vode kretao se u rasponu 6,87 – 8,31, što je u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda. Voda je bila blago mutna do mutna i slabo primjetne do sive boje. Udio ukupne suhe tvari kretao se od 243 – 280 mg/L, a udio suspendiranih tvari od 22,66 do 56,33 mg/L. Udio ukupnih ulja i masti, s rasponom 60,33 – 120,00 mg/L, samo u jednom slučaju premašuje odredbe Pravilnika (NN87/10).

Udio neionskih tenzida kretao se u rasponu 29,66 – 45,88 mg/L te je premašivao maksimalno dozvoljene koncentracije određene Pravilnikom. KPK vrijednost kretala se u rasponu 110,97 – 183,80 mg O₂/L, a BPK od 3,52 do 12,26 mg O₂/L. Oba parametra bila su u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sustav javne odvodnje.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi provedenih istraživanja i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- pH vrijednosti efluenta pjenomata nakon pranja i ispiranja sirne kade u pogonu za preradu mlijeka uglavnom su se vrlo malo statistički razlikovale od pH vrijednosti ulazne vode što ukazuje na uspješno provedeno ispiranje.
- Usporedbom vrijednosti parametara fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete efluenta pjenomata na kraju ispiranja sirne kade s maksimalno dozvoljenim vrijednostima parametara fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete vode za piće, utvrđeno je da je kvaliteta efluenta na kraju ispiranja vrlo visoka – izuzev ukupne suspendirane tvari i dvije vrijednosti KPK, svi su parametri u dozvoljenim granicama kvalitete vode za piće.
- Preporučuje se korištenje zadnje vode od ispiranja sirne kade u sljedećem predpranju, čime će se ostvariti znatne uštede kako u potrošnji vode, tako i u obradi otpadne vode.
- KPK vrijednosti efluenta nakon lužnatog pranja cjevovoda za prijem mlijeka u pogonu za preradu mlijeka pomoću CIP sustava značajno su porasle u odnosu na ulaznu vodu, što pokazuje uspješno uklanjanje organskih nečistoća s površina cjevovoda.
- Nakon kiselog pranja CIP-om parametri kvalitete efluenta nisu se značajno razlikovali od parametara kvalitete ulazne vode.
- pH vrijednost otpadne vode pogona za preradu mlijeka neposredno nakon provedene sanitacije se kretala u okviru dopuštenih vrijednosti za ispuštanje otpadne vode mliječne industrije u površinske vode i sustav javne odvodnje prema odredbama Pravilnika (NN87/10)
- KPK i BPK vrijednosti bile su značajno niže od maksimalno dozvoljenih vrijednosti za ispuštanje otpadnih voda mliječne industrije u površinske vode određenih Pravilnikom (NN87/10).
- KPK vrijednosti efluenta CIP sustava Sirupane rasle su slijedom: ulazna voda < efluent nakon lužnatog čišćenja < efluent nakon kiselog čišćenja. Ovaj trend upućuje na uznapredovalo uklanjanje nečistoća.
- Nakon dezinfekcije KPK vrijednost pala je u odnosu na prethodne faze čišćenja, no u odnosu na ulaznu vodu gotovo je dvostruko viši u dva od tri uzorka. Ovo upućuje na potrebu korekcije faze dezinfekcije.
- U svim efluentima CIP sustava utvrđeno je prisustvo neionskih tenzida.
- pH vrijednost otpadne vode Sirupane neposredno nakon sanitacije pogona kretala se u granicama dozvoljenih vrijednosti za ispuštanje otpadne vode industrije bezalkoholnih pića i vode u površinske vode i sustav javne odvodnje.

- Udio suspendiranih tvari u otpadnoj vodi Sirupane bio je viši od vrijednosti dozvoljenih za ispuštanje u površinske vode, kao i udio neionskih tenzida (6,87 mg/L).
- KPK vrijednost otpadne vode Sirupane bila je oko deset puta viša od dozvoljene vrijednosti za ispuštanje u površinske vode, dok je BPK vrijednost bila oko pet puta viša od dozvoljene za ispuštanje u površinske vode.
- pH vrijednost i vodljivost u bazenima stroja za pranje kalupa za oblikovanje čokolade u Tvornici čokolade kontinuirano su opadale u odnosu na vrijednosti ulazne vode, a došlo je i do zamućenja efluenta.
- Udio suhe tvari porastao je u prvom bazenu, da bi se nakon toga smanjivao i u trećem bazenu bio niži od početne vrijednosti (u ulaznoj vodi), a isti trend imali su i udjeli ukupnih suspendiranih tvari i ukupnih ulja i masti.
- Udio neionskih tenzida rastao je prema trećem bazenu i to na vrijednosti značajno više od maksimalno dozvoljenih prema Pravilniku (NN87/10).
- Rezultati analize vode nakon potapanja kalupa za oblikovanje čokolade ukazuju na potrebu uvođenja kemijskog sredstva za pranje kalupa, i to kombiniranog alkalnog i dezinfekcijskog sredstva za tunelsko pranje i dezinficiranje.
- Udio neionskih tenzida u otpadnoj vodi Tvornice čokolade neposredno nakon provedenog pranja kalupa premašivao je maksimalno dozvoljene koncentracije određene Pravilnikom (NN87/10).
- KPK i BPK vrijednosti otpadne vode bile su u skladu s odredbama Pravilnika (NN87/10) za ispuštanje tehnoloških otpadnih voda u sustav javne odvodnje.

7. LITERATURA

- Cramer M.M: Food plant sanitation – Design, maintainance, and good manufacturing practices. CRC Press, Boca Raton, SAD, 2006.
- da CRUZ A. G., CENCI S. A. i MAIA M. C. A.: Quality assurance requirements in produce processing. Trends in food Science & Technology 17, 406-411, 2006.
- Dairy Food Safety – Note: CIP Systems, Dairy Food Safety Victoria, 2006.
- Del Re G., Di Giacomo G., Aloisio L., Terreri M.: RO treatment of waste waters from dairy industry. Desalination 119, 205-206, 1998.
- Danalewich J. R., Papagiannis T. G., Bel Yea R. L., Tumbleson M. E., Raskin L.: Characterization of dairy waste streams, current treatment practices and potential for biological nutrient removal. Wat. Res. VOL 32, No.12, 3555-3568, 1998.
- Fryer P. J., Asteriadou K.: A prototype cleaning map: A classification of industrial cleaning processes. Trends in Food Science & Technology 20, 255-262, 2009.
- Fukuzaki S.: Mechanisms of Actions of Sodium Hypochlorite in Cleaning and Disinfection Processes. Biocontrol science, Vol. 11, No. 4, 147-157., 2006.
- Gibson H., Taylor J. H., Hall K. E., Holah J. T.: Effectiveness of cleaning techniques used in the food industry in terms of the removal of bacterial biofilms. Journal of applied microbiology, 87:41-48, 1999.
- Gran H. M., Mutukumira A. N., Wetlesen A., Narvhus J. A.: Smallholder dairy processing in Zimbabwe: The production of fermented milk products with practicular emphasis on sanitation and microbiological quality. Food control 13, 161-168, 2002.
- Gulić I.: Kondicioniranje vode. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.
- HRN ISO 10523:1998 Kakvoća vode -- Određivanje pH vrijednosti
- HRN EN 27888:2008 Kakvoća vode -- Određivanje električne vodljivosti
- HRN ISO 11923:1998 Kakvoća vode – Određivanje ukupne suspendirane tvari
- HRN ISO 6060:2003 Kakvoća vode -- Određivanje kemijske potrošnje kisika
- HRN ISO 15705:2003 Kakvoća vode -- Određivanje indeksa kemijske potrošnje kisika (KPK) -- Metoda s malim zatvorenim epruvetama
- HRN EN 1899-1:2004 Kakvoća vode -- Određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon n dana (BPKn) -- 1. dio: Metoda razrjeđivanja i naciepljivanja uz dodatak alitiouree
- Hui Y. H., Bruinsma B. L., Gorham J. R., Nip W., Tong I. S., Ventresca P.: Food plant sanitation. Science Technology system, West Sacramento, California, USA, 2002.
- Jeličić I., Božanić R., Krčmar N.: Primjena HACCP sustava u proizvodnji mlijeka. Mljekarstvo 59 (2), 2009.

- Kanegsberg B. i Kanegsberg E.: Handbook for critical cleaning – cleaning agents and systems, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, SAD, 2011.
- Lewis M. J. i Bamforth C. W.: Essays in brewing science. Springer Science + Business Media LLC, New York, SAD, 2006.
- Lewis M. J. i Young T. W.: Brewing, 2nd Ed. Aspen Publishers, New York, SAD, 2001.
- Majoor F. A.: Cleaning in place. U: Hygiene in food processing, Lelieveld H. L. M. i sur. (Ur.), Woodhead publishing Ltd, Cambridge, Engleska – CRC Press Boca Raton, SAD, 2003.
- Marriott N. G.: Essentials of Food Sanitation. Chapman & Hall. New York, 1997.
- Marriott N. G., Gravani R. B.: Principles of Food Sanitation. Springer Science, New York, 2006.
- Nemerow N. L.: Industrial waste treatment. Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN87/10)
- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN47/08)
- Rose P.: How to efficiently clean Tanks, How Temperature, Chemistry, Mechanical Action and Time define the efficiency of Tank Cleaning. Marketing & Communications Manager, Alfa Laval Limited, 2010.
- Scheffler R.: Maximizing sanitation efforts in food processing: the importance of conveyor hygiene. Trends in Food Science & Technology 20, S40-S43, 2009.
- Stanga M.: Sanitation: cleaning and Disinfection in the Food Industry. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- Stanfield P.: Cleaning and sanitizing food plant. U: Food plant sanitation, Hui Y. H. i sur. (Ur.), Marcel Dekker, New York – Basel, 2003.
- Tedeschi S.: Zaštita voda. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
- Tratnik Lj.: Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb, 1998.
- Zagrajšek G.: HACCP sustav u pogonu za preradu mlijeka, Osijek, 2008.
- Zakon o hrani (NN 46/2007)
- Zakon o biocidnim pripravcima (NN 63/07 i 35/08)

8. ŽIVOTOPIS

Marijana Marinović, rođ. Sabljčić, rođena je u Osijeku 17. listopada 1970. godine, gdje je završila osnovnu i srednju Medicinsku školu, smjer farmaceutski tehničar. Diplomirala je na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu, smjer prehrambeno inženjerstvo, u Osijeku 2002. godine.

Od 1. travnja 2004. godine do danas zaposlena je kao stručni suradnik u tvrtki Saponia d.d., Institut, Služba Zaštite okoliša. Tijekom rada kontinuirano je sudjelovala na stručnim usavršavanjima vezanim uz poslove zaštite okoliša i rada s opasnim kemikalijama. 2004. godine završila je Tečaj za stjecanje osnovnog znanja o zaštiti od otrova (Hrvatskog zavoda za toksikologiju); 2005. godine Tečaj za uvođenje sustava upravljanja okolišem (u skladu sa zahtjevima norme ISO 14001:2004.); 2006. godine Tečaj prezentacijske tehnike; 2008. godine pohađala je seminar "Uvođenje sustava EMAS (Eco-Management and Audit Scheme)" u tvrtke i organizacije u Republici Hrvatskoj ; 2008. godine sudjelovala je u radu radionice "Prilagodba inspekcije zaštite okoliša za provedbu novog nacionalnog zakonodavstva u području zaštite okoliša", PHARE 2005, EuropeAid/123226/D/SER/HR ; kontinuirano pohađa seminare i radionice vezane uz nacionalno i europsko zakonodavstvo iz područja kemikalija, implementaciju REACH uredbe (Uredba (EZ-a) br. 1907/2006 Europskoga parlamenta i Vijeća od 18. prosinca 2006. o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničavanju kemikalija; 2010. godine sudjelovala je u radu seminara Upravljanje okolišem u organizaciji Hrvatske sanitarne udruge; 2011. godine sudjelovala je u radionici koja je dio projekta "Kemijaska sigurnost" koji provodi Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi.

2005./2006. godine upisala je Poslijediplomski interdisciplinarni specijalistički studij Zaštita prirode i okoliša u Osijeku zbog stjecanja znanja koja bi mogla primjeniti u svom svakodnevom radu.

Majka dva sina sedamnaestogodišnjeg Mateja i trinaestogodišnjeg Ivana.