

Prisutnost mikroplastike u otpadnim muljevima

Bačić, Viktoria

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:189771>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Bačić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Viktorija Bačić

PRISUTNOST MIKROPLASTIKE
U OTPADNIM MULJEVIMA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK

Onečišćenje mikroplastikom (MP) postaje sve veći problem na globalnoj razini. Čestice MP toksična su onečišćivala koja svojom prisutnošću i aglomeriranjem znatno utječu na ekosustav tla, organizme i naposljetku na zdravlje ljudi. Njihova mogućnost interakcije s drugim onečišćujućim tvarima, sklonost da ih živi organizmi progutaju i dugovječnost predstavlja ozbiljnu prijetnju okolišu. Navedene čestice ulaze u okoliš putem pročišćenih otpadnih voda ili otpadnih muljeva iz uređaja za pročišćavanje. Svrha ovog rada je dati pregled o prisutnosti MP u otpadnim muljevima i njihovog utjecaja na okoliš. Otpadni muljevi su nusprodukti uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Njihova važnost se povećala kako su se počeli promatrati kao izvor energije, a ne kao otpadni proizvodi. Obzirom da uz hranjive tvari sadržavaju i određenu količinu onečišćujućih tvari poput MP, otpadni muljevi djeluju kao ulaz različitih onečišćivala u kopnene i vodene sredine. Ovim radom ukazat će se alternativne metode za održivo upravljanje otpadnim muljevima koje su u skladu sa provođenjem kružnog gospodarstva.

Ključne riječi: mikroplastika, pročišćavanje otpadne vode, otpadni muljevi, kružno gospodarstvo, uklanjanje mikroplastike

Abstract

Microplastic (MP) pollution is becoming a growing problem globally. MP particles are considered toxic pollutants, which, by their presence and agglomeration, significantly affect the soil ecosystem, organisms and ultimately human health. Their ability to interact with other pollutants, their tendency to be ingested by living organisms and their longevity pose a serious threat to the environment. These particles enter the environment via purified wastewater or waste sludge from treatment plants. The purpose of this paper is to provide an overview of the presence of MP in waste sludge and their impact on the environment. Waste sludge is a by-product of wastewater treatment plants. Their importance increased as they began to be seen as a source of energy rather than waste products. Given that, in addition to nutrients, they also contain a certain amount of pollutants such as MP, waste sludge acts as an entrance of various pollutants into land and water environments. This work will show alternative methods for the sustainable management of waste sludge that are in accordance with the implementation of a circular economy.

Keywords: microplastics, waste water treatment, waste sludge, circular economy, removal of microplastics

Sadržaj

1. UVOD	1
2. SUSTAVI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA	3
2.1.1. Prethodan stupanj pročišćavanja	4
2.1.2. Primarni stupanj pročišćavanja	4
2.1.3. Sekundarni stupanj pročišćavanja	5
2.1.4. Tercijarni stupanj pročišćavanja.....	5
3. OTPADNI MULJ	8
3.1. Vrste mulja	8
3.2. Upravljanje otpadnim muljem	9
3.3. Obrada otpadnih muljeva.....	9
3.3.1. Zgušnjavanje	10
3.3.2. Odvodnjavanje	10
3.3.3. Anaerobna digestija.....	11
3.3.4. Kompostiranje	13
3.3.5. Toplinska obrada	14
3.3.6. Transport i skladištenje mulja	17
4. PRISUTNOST MP U OTPADNIM MULJEVIMA	18
4.1. Oblik, boja, veličina i vrsta polimera MP u otpadnim muljevima	19
4.2. Morfologija MP u otpadnim muljevima.....	21
4.3. Potencijalan rizik od MP primjenom otpadnih muljeva.....	22
4.3.1. Interakcija između mikroplastike i teških metala.....	23
4.3.2. Interakcija između MP i organskih onečišćivala.....	24
4.3.3. Interakcija između MP i antibiotika	26
5. ZAKLJUČAK	27
6. LITERATURA	28

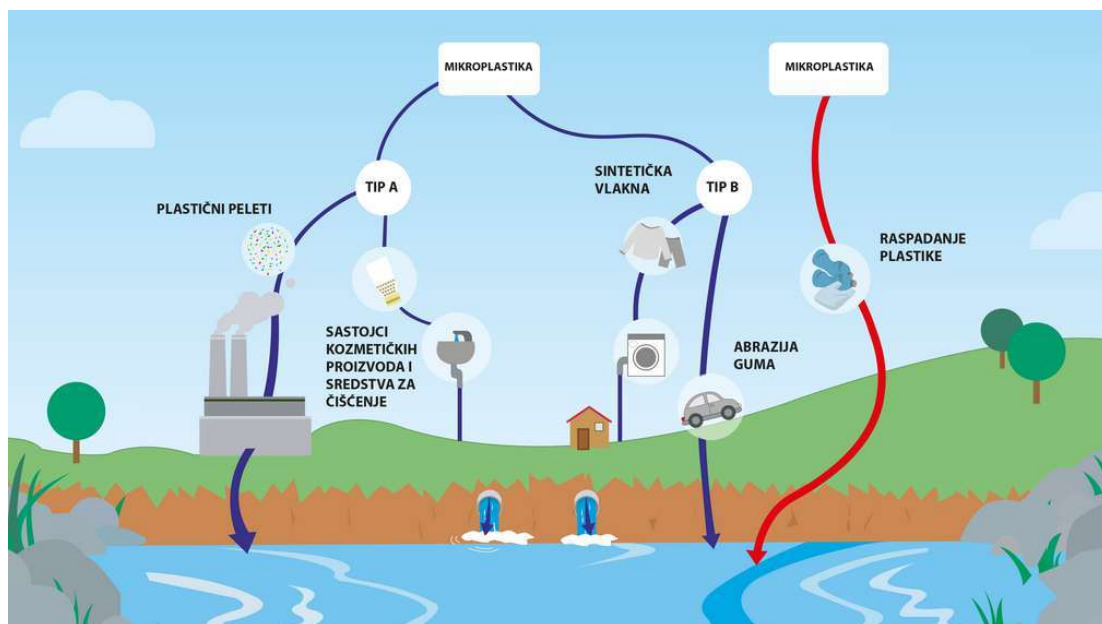
1. UVOD

Plastični materijali od 50-ih godina prošlog stoljeća pa sve do danas postaju neizostavan dio većine proizvoda koje ljudi koriste u svakodnevnom životu. Intenzivnom proizvodnjom i posljedično tome potrošnjom, plastika završava u okolišu i ostavlja ozbiljne posljedice na njega. ¹ U prirodi se plastične čestice mogu naći u različitim veličinama, stoga se plastika dijeli na makroplastiku (čestice veličine veće od 2,5 cm), mezoplastiku (čestice veličine između 2,5 cm i 5 mm), mikroplastiku (čestice veličine između 5 mm i 100 nm) i nanoplastiku (čestice veličine između 1 nm i 100 nm). Plastični proizvodi su sintetički materijali sastavljeni od različitih vrsta polimera, nisu biološki razgradivi i zbog svojih svojstva predstavljaju opasnu vrstu onečišćivala. Svojstva plastike kao što su čvrstoća, hidrofobnost i otpornost na degradaciju čine ove proizvode visokokvalitetne za raznovrsnu ljudsku upotrebu, ali i rezultiraju dugom životnom vijeku te akumulaciji u okolišu. ^{2,3} Nakon određenog vremenskog perioda i neodgovornog odlaganja, plastični materijali prolaze postupnu fragmentaciju u manje čestice mikroplastike (MP) pod utjecajem različitih vremenskih uvjeta, fotolize, abrazije, mehaničke i mikrobne razgradnje. ⁴

Pod MP se podrazumijevaju plastične čestice veličine promjera manjeg od 5 mm koje ulaze u okoliš u različitim veličinama, kemijskim sastavima i specifičnim gustoćama. MP su sačinjene od polietilena, polipropilena, polistirena, polivinil klorida i drugih polimera dobivenih iz fosilnih goriva. ⁵ Navedene čestice smatraju se onečišćivalima u nastanku koji potječu iz različitih izvora. Ne selektivno odlaganje i gospodarenje otpadom, otjecanje iz urbanih, poljoprivrednih i rekreacijskih aktivnosti, atmosferske posljedice, industrijsko ispuštanje i ispuštanje otpadnih voda iz uređaja za pročišćavanje samo su neki od puteva kojim MP završava u okolišu. Na slici 1.1. prikazano je kretanje MP od izvora do kopnenog i vodenog okoliša. Obzirom na njihov izvor, veličinu i kemijski sastav razlikuju se primarna i sekundarna MP. Primarna MP obuhvaća čestice plastike koje su proizvedene ciljano u malom rasponu veličina. Takve čestice su prisutne u obliku mikroznaca i fragmenata u industrijskim i kozmetičkim proizvodima (sredstva za čišćenje boje i hrđe, abrazivi, piling za lice i tijelo, sapun, pasta za zube), proizvodima za osobnu njegu i slično. Pod sekundarnu MP podrazumijevaju se čestice i vlakna nastala fragmentacijom krupnog plastičnog otpada putem mehaničkih sila, zračenja sunčeve svjetlosti, puhanja vjetra i ostalih vanjskih poremećaja u okolišu. ^{6,7} Navedene čestice prisutne su u obliku mikrovlakana koja se ispuštaju u velikim količinama tijekom pranja sintetičke odjeće. Tako nastali fragmenti, mikroznaca i mikrovlakna MP ispiranjem završavaju u kućanskim i industrijskim otpadnim vodama, nakon

čega ulaze u sustave za pročišćavanje otpadnih voda. Sustavi za pročišćavanje otpadnih voda ključna su sastavnica gradskih sustava i sustava unutarnjih voda koja djeluju kao zaštita od različitih onečišćujućih tvari među kojima je i MP. Iako se u navedenim sustavima koncentracija MP tijekom pročišćavanja smanjuje, značajna količina MP se koncentrira i aglomerira u pročišćenim otpadnim vodama i otpadnom mulju. Ovisno o učinkovitosti pojedinih stupnjeva pročišćavanja moguće je smanjenje koncentracije od 58,8% do 99,9%.⁸ Istraživanje koje su proveli znanstvenik Ziajahromi i njegovi suradnici (2021.) ukazuje da oko 79% MP koja uđe u sustave za pročišćavanje na kraju završava u otpadnom mulju.¹

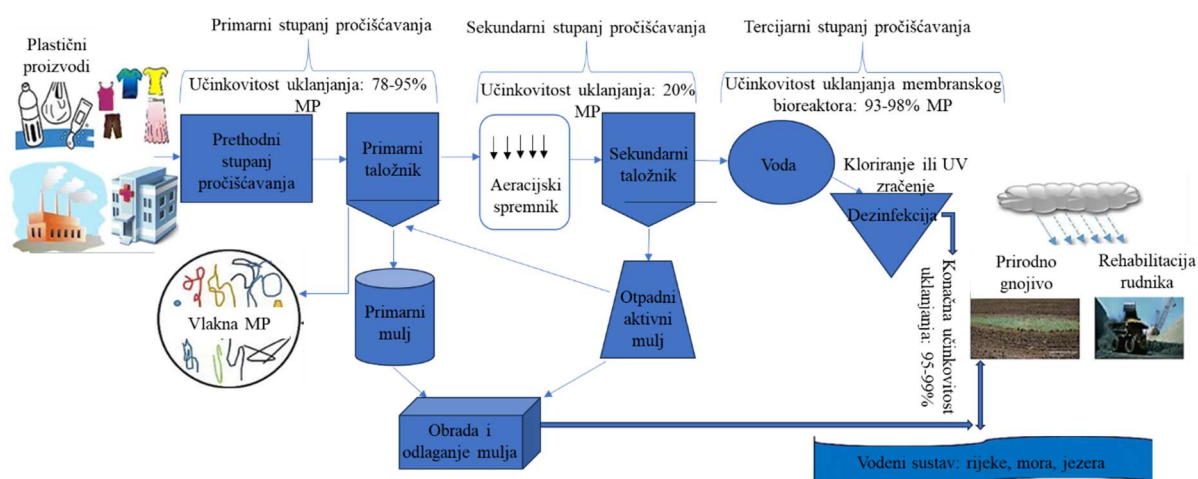
Otpadni mulj primjenjuje se u svrhu promicanja koncepta kružnog gospodarenja te stvaranja i ponovnog iskorištavanja dobivene energije. Sadrži hranjive tvari, mikroorganizme, višak aktivnog mulja, organske i anorganske onečišćujuće tvari koje se tijekom niza stupnjeva pročišćavanja odvajaju od otpadne vode i talože u mulju.^{9,10} Na taj način onečišćujuće tvari poput MP mogu se akumulirati na površinu mulja i prenijeti u dublje slojeve biomase. Iako MP sama po sebi nije toksična, konzumiranjem i dugotrajnim izlaganjem MP koja je sastavljena od raznih aditiva kao što su plastifikatori, pigmenti, antioksidansi i slično može doći do trovanja organizma.^{11,12} Čestice MP su posebno zabrinjavajuće jer se njihov potencijal bioakumulacije povećava sa sve manjom veličinom. Također, plastika koja sadrži kemijske aditive, adsorbirana organska onečišćivala iz okoline može poslužiti kao medij za pričvršćivanje bakterijskih patogena.¹³ Sudbina, prisutnost i utjecaj MP u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda biti će raspravljane u nastavku ovoga rada.



Slika 1.1. Kretanje MP od izvora do vodenog i kopnenog okoliša¹⁴

2. SUSTAVI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Pročišćavanje otpadnih voda provodi se u sklopu koncepta kružnog gospodarstva koji za cilj ima učinkovito pročišćavanje vode s minimalnim i propisanim količinama onečišćujućih tvari. Takav način gospodarenja osigurava čistu vodu i koristi otpad u svrhu dobivanja energije kako bi proces bio ekonomski i ekološki prihvatljiviji.¹⁵ Kućanske i industrijske otpadne vode glavni su izvor onečišćujućih čestica u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Uslijed ljudskih aktivnosti, trošenja gume ili putem odlagališta značajna količina onečišćujućih čestica kao MP se distribuira u pročišćivače.⁵ Prije nego što se ispuste ponovno u okoliš navedene otpadne vode završavaju u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda i tretiraju se nizom jediničnih stupnjeva pročišćavanja kako bi se uklonile prisutne onečišćujuće tvari. Glavni parametri koji utječu na uklanjanje prisutne MP su početno opterećenje MP i njeno vrijeme zadržavanja u operativnim jedinicama. Iako procesi obrade mogu smanjiti koncentraciju sitnih čestice poput MP, ne postoji metoda obrade otpadnih voda koja je dizajnirana da potpuno ukloni MP.¹⁶ Ne uklonjene čestice MP u sustavima za pročišćavanje otpadne vode završit će u pročišćenim vodama, dok će uklonjene čestice završiti u biokrutinama odnosno otpadnim muljevima. Stoga se sustavi za pročišćavanje otpadnih voda mogu smatrati izvorom MP bilo izravnim ispuštanjem otpadnih voda u površinske vode ili otjecanjem iz poljoprivrede koja primjenjuje biokrutine kao prirodno gnojivo za tlo.¹⁷ Prethodni, primarni, sekundarni i ponekad tercijarni stupnjevi, prikazani u nastavku na shematskom prikazu (Slika 2.1.), koriste se za pročišćavanje otpadnih voda fizičkim, biološkim i kemijskim procesima.^{18,19}



Slika 2.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda i postotak uklanjanja mikroplastike u pojedinačnim stupnjevima¹⁸

2.1.1. Prethodan stupanj pročišćavanja

Prethodnim stupnjem pročišćavanja dolazi do mehaničke obrade otpadnih voda usitnjavanjem i rešetkanjem kako bi se spriječilo začepeljivanja cjevovoda i nepravilni rad sustava za pročišćavanje otpadnih voda.^{10,20} Ovakvi uređaji se sastoje od rešetaka i sita različitih promjera, pjeskolova i mastolova. Različite organske i anorganske čvrste tvari poput grančica, lišća, plastičnih vrećica i stakla, zadržavaju se pomoću ugrađenih finih i grubih rešetka. Tvari poput pijeska, šljunka i zemlje zadržavaju se u pjeskolovu dok se organske masti i ulja zadržavaju u mastolovima. Mehanički proces obrade ima visoku učinkovitost uklanjanja velikih plastičnih čestica malih gustoća poput MP koje se transportiraju u organski i anorganski mulj. Međutim, sitnije čestice MP poput vlakna zaostaju u pročišćivačima i završavaju u konačnom produktu pročišćene vode i otpadnom mulju.¹⁶ Ovim stupnjem pročišćavanja proizvodi se primarni ili sirovi mulj čija je količina višestruko veća od količine otpadnih tvari. Za razliku od mulja čija obrada i odlaganje predstavlja problem, proizvedene otpadne tvari se vrlo lako odlažu na odlagališta dok se masti i ulja mogu ponovno koristiti u rafinerijama ili spaliti.²¹

2.1.2. Primarni stupanj pročišćavanja

Nakon što se uklone čvrsti materijali, pijesak, masti, ulja i slično, u prethodnom taložniku dolazi do taloženja suspendiranih tvari dok izbistreni tok odlazi u aerobni bioreaktor.²² Kod primarnog stupnja pročišćavanja otpadne vode se pročišćavaju na temelju zakona gravitacije fizikalno-kemijskim procesima kao što su neutralizacija, sedimentacija, koagulacija, flokulacija i miješanje. Zakonom gravitacije tvari manje gustoće plutaju na površini dok se tvari veće gustoće talože na dnu. Površinskim brisanjem u primarnim taložnicima uklanjanju se lagane plutajuće čestice, dok se gravitacijskim razdvajanjem uklanjaju čestice koje su povezane u čvrste pahuljice. Iako se prethodnim i primarnim stupnjem uklanja najveća količina onečišćujućih tvari poput MP potrebno je reći da sitnije čestice u svim stupnjevima i dalje zaostaju. Ovaj stupanj pročišćavanja služi za smanjenje biokemijske potrošnje kisika (BPK) i uklanjanje lako taloživih organskih i anorganskih krutina. Upotrebom kemikalija moguće je poboljšati uklanjanje suspendiranih i otopljenih krutih tvari.¹⁹

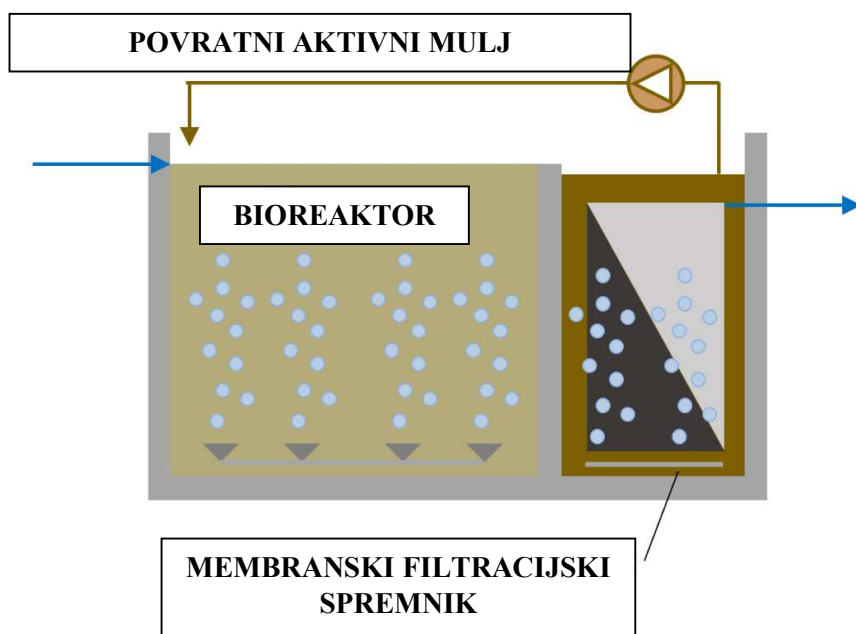
2.1.3. Sekundarni stupanj pročišćavanja

Sekundarni stupanj pročišćavanja uključuje biološku i kemijsku obradu otpadnih voda pri čemu se uklanja većina organskih i preostalih suspendiranih tvari. Izbistreni tok koji nastaje nakon provođenja primarnog stupanja pročišćavanja ulazi u aerobni bioreaktor gdje se sekundarnom obradom razgrađuju otopljene organske tvari pomoću kultura mikroorganizama (aktivni mulj). U aktivnom mulju najvažnija skupina mikroorganizama su heterotrofne bakterije koje zajedno sa suspendiranim česticama čine mikrobnu zajednicu aktivnog mulja. Bakterije u aktivnom mulju smanjuju biološku potrošnju kisika razgradnjom organskih tvari u ugljikovog dioksid i pretvorbom dušika vezanog na amonijak u elementarni dušik. Nakon obrade u bioreaktoru izlazni tok se odvodi u sekundarni taložnik gdje se aktivni mulj odvaja od pročišćene vode i reciklira, a pročišćena voda se dodatno može obraditi prije ispuštanja u okoliš.²³ Obzirom da se MP nalazi u obliku nestabilnih flokula koje se ne talože uvijek, one potencijalno mogu izbjeći uklanjanje i izaći iz pročišćivača kao biokrutine.

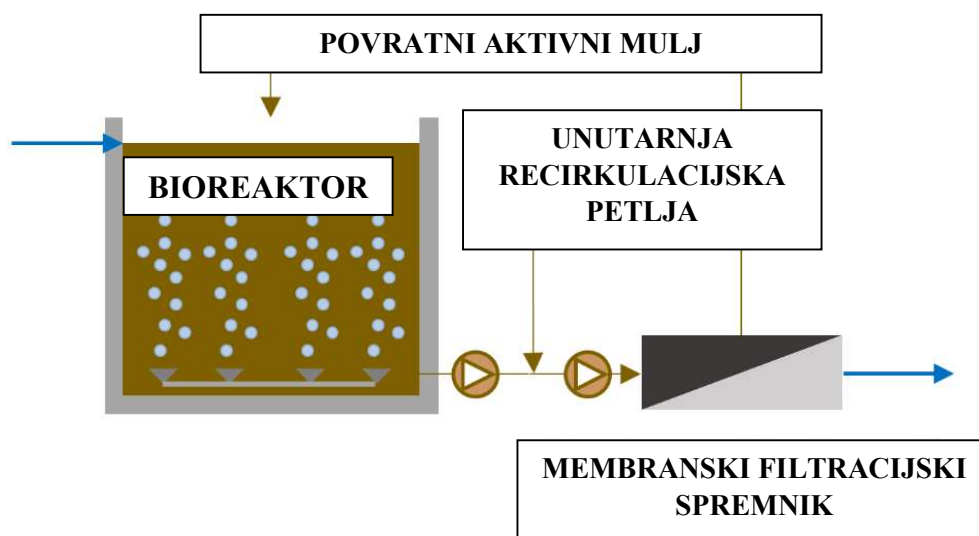
2.1.4. Tercijarni stupanj pročišćavanja

Tercijarni stupanj pročišćavanja provodi se ukoliko je neophodan visoki stupanj pročišćavanja anorganskih i organskih tvari koje se ne mogu ukloniti prethodnim stupnjevima. Nakon sekundarnog taložnika gdje se aktivni mulj odvaja od pročišćene vode, a prije ispuštanja u okoliš pročišćena voda se može dodatno obraditi. Ovaj stupanj pročišćavanja uključuje kemijske (ionska izmjena, dezinfekcija), biološke (uklanjanje hranjivih soli) i fizikalne procese (koagulacija, taloženje, filtriranje, membranski postupci) kojima se uklanjaju teški metali, postojeće organske tvari i hranjive soli dušika i fosfora.¹⁹ Spremnici za flokulaciju i taloženje omogućuju odvajanje otpadnog mulja od pročišćene vode dok se postojeće onečišćujuće tvari obično uklanjanju dezinfekcijom putem UV-zračenja ili kloriranja.¹⁸ Naprednim tehnologijama za pročišćavanje otpadnih voda može se znatno povećati učinkovitost uklanjanja onečišćujućih čestica poput MP u završnoj tercijarnoj fazi pročišćavanja. Takve tehnologije mogu uključivati flotaciju otvorenog zraka (engl. *Dissolved air flotation*-DAF), filter diskove (engl. *Disk filter*-DF) i filtre za brzi pijesak (engl. *Rapid sand filter*-RSF) za obradu sekundarnih voda te membranske bioreaktore (engl. *Membrane bioreactor*-MBR) za obradu primarnih otpadnih voda. MBR imaju najveću učinkovitost uklanjanja MP (99,9%), dok su DAF, DF i RSF uklonili 95% , 40–98,5% i 97%. Membranski bioreaktor podrazumijeva kombinaciju makrofiltracijske i ultrafiltracijske membranske

jedinice s bioreaktorom suspendiranog rasta.²⁴ Upotreba membrana za odvajanje čvrstih tvari i pročišćene otpadne vode predstavlja osnovnu razliku između MBR i konvencionalnih sustava za pročišćavanje otpadnih voda kod kojih učinkovitost odvajanja ovisi o svojstvima taloženja aktivnog mulja u konačnom koraku pročišćavanja. Sustavi se sastoje od anaerobnog, aerobnog i membranskog filtracijskog spremnika s potopljenom MBR.²⁵ Svaka jedinica ovog sustava ima specifičnu funkciju. Tako u bioreaktorima dolazi do biološke razgradnje organskog onečišćenja pomoću prilagođenih mikroorganizama, a u membranskoj jedinici dolazi do odvajanja mikroorganizama iz pročišćene otpadne vode. Membrane predstavljaju fizičku prepreku svim suspendiranim čvrstim tvarima te omogućuju uz recikliranje aktivnog mulja u bioreaktorima i proizvodnju faze bez prisutnosti bakterija, virusa i suspendiranih tvari.²⁶ Membrane koje se u ovim sustavima primjenjuju su mikrofiltracijske (MF) i ultrafiltracijske (UF) s veličinom pora 0,05-0,4 μm . Najprimjenjivije su ultrafiltracijske membrane zbog veće učinkovitosti odvajanja čestica (virusa, koloida) i manje mogućnosti začepjenja. Biorekatori ovisno o prisutnosti ili odsutnosti kisika i dušika mogu biti aerobni i anaerobni. Funkcija aerobnih i anaerobnih bioreaktora je uklanjanje organske tvari, dok aerobni biorekatori uključuju i oksidaciju amonijaka u nitrat. Prednosti anaerobne obrade nadmašuju prednosti aerobne obrade u slučaju smjese visoke koncentracije organskih tvari. Anaerobna obrada zahtjeva manje energije i njome se uslijed razgradnje organske tvari i istovremene obrade otpadne vode dobiva obnovljivo gorivo odnosno bioplin. Također ovom obradom moguć je oporavak hranjivih tvari. Međutim, iako je kod aerobne obrade potrebna velika energija za proces prozračivanja, da se stvaraju velike količine mulja i stakleničkih plinova (dušikov oksid- N_2O) te da su veliki troškovi održavanja, njome se uklanja veća količina topljivog biorazgradivog materijala organske tvari i proizvodi se biomasa s nižom koncentracijom suspendiranih tvari u otpadu.²⁷ Ovaj proces odvajanja čvrstih tvari od tekućine pomoću membrane omogućuje se dvjema konfiguracijama prikazanim na slikama u nastavku (Slika 2.2. i Slika 2.3.): unutarnji potopljeni MBR kada se koriste vakuumske membrane i vanjski potopljeni MBR ukoliko se koriste membrane koje se pokreću tlakom.²⁸



Slika 2.2. Unutarnji potopljeni MBR kada se koriste vakuumske membrane²⁸



Slika 2.3. Vanjski potopljeni MBR ukoliko se koriste membrane koje se pokreću tlakom²⁸

Membranski bioreaktori (MBR) imaju mnogo prednosti u odnosu na konvencionalne sustave za pročišćavanje. Osim što nastaje visokokvalitetan pročišćeni efluent, većina aktivnog mulja se može odvojiti uslijed primjene membrana s porama manjim od suspendiranih tvari. Takvo što kod konvencionalnih pročišćivača nije moguće jer se aktivni mulj ne može u potpunosti odvojiti u sekundarnom taložniku te velika količina onečišćujućih tvari se otpušta zajedno s pročišćenom vodom. Ovakav način obrade vode daje obećavajuće rezultate uklanjanja MP i

ostalih onečišćujućih čestica, ali zahtjeva daljnja istraživanja kako bi se pospješila manja upotreba energije i smanjila složenost procesa održavanja membrana i čistoće.^{24,29}

3. OTPADNI MULJ

Otpadni mulj je nusprodukt koji zaostaje nakon obrade otpadnih voda u uređajima za pročišćavanje. Prije odlaganja ili ponovne upotrebe mulj je potrebno obraditi tehnološkim postupcima i stabilizacijom. Kako bi se mulj zbrinuo na ekološki prihvatljiv način potrebno ga je koncentrirati čime se izbjegava transport mokrih materijala te provesti kroz proces uništavanja patogena. Tako obrađeni mulj koji se naziva biokrutina, moguće je koristiti na zemljištima, odlagati na odlagališta ili dalje prerađivati.⁹ Biokrutina bogata je hranjivim i organskim tvarima koje pospješuju plodnost tla i kruženje hranjivih tvari. No, obzirom da uz hranjive tvari može sadržavati i određene količine onečišćujućih tvari poput MP, djeluje kao ulaz različitih kontaminanta u kopneni okoliš. Kako bi se spriječio negativan utjecaj na okoliš, prije bilo kakve upotrebe ili odlaganja, otpadni mulj zahtjeva posebnu obradu.¹¹

3.1. Vrste mulja

Ovisno o svojstvu otpadne vode koja se pročišćava i mjestu nastajanja u obradi razlikuju se primarni, biološki i terciarni mulj. Primarni mulj nastaje izdvajanjem iz prethodnog i primarnog taložnika nakon fizičkih procesa poput prosijavanja, uklanjanja pijeska i taloženja. Navedeni mulj sadrži 93% do 99,5% vode, neotopljenih nečistoća otpadnih voda kao što su mikroorganizmi (bakterije, paraziti), anorganske tvari (karbonati, glina), organske teže razgradive tvari (guma, vlakna) i organske lakše razgradive tvari (bjelančevine, ugljikohidrati). Biološki ili aktivni mulj produkt je sekundarnog stupnja pročišćavanja i izdvaja se iz bioreaktora procesima aerobne i anaerobne razgradnje otopljenih organskih tvari. Sastoji se od živih mikroorganizama i njihovih ostataka, apsorbiranih organskih i mineralnih tvari te velike količine vode. Aktivni mulj se nalazi u obliku pahuljica koje se talože na dno i izdvajaju se iz pročišćene otpadne vode. Dio aktivnog mulja koji se vraća u aeracijski bazen naziva se povratni aktivni mulj, a neiskorištena biomasa koja sadrži čestice koje se ne mogu hidrolizirati naziva se višak mulja ili sekundarni mulj. Tercijarni mulj nastaje daljnjom obradom otpadne vode u odvojenom terciarnom stupnju pročišćavanja. Nastali mulj sadrži

produkte nastale dodavanjem kemikalija u otpadnu vodu poput flokulanata, koagulanata i adsorbenta.³⁰

3.2. Upravljanje otpadnim muljem

Upravljanje otpadnim muljem bio je sekundarni izazov u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda, međutim njegova važnost se danas sve više povećava. Njegova važnost se povećala kako se počeo promatrati kao izvor energije, a ne kao otpadni proizvod. Sustav upravljanja otpadnim muljem uključuje primjenu mulja kao građevinskog materijala, prirodnog dodatka tlu (poljoprivreda, šumarstvo, cvjećarstvo, pašnjaci), u toplinskoj obradi (spaljivanju), anaerobnoj digestiji, odlaganju, skladištenju i obnovi energije [1] [32] „Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada“ (Narodne novine, br. 114/15) jasno ukazuje u kojim uvjetima rada i gdje ga je moguće koristiti.³² Najzastupljeniji način primjene otpadnog mulja u današnjem svijetu je njegova primjena na zemljištima. Ljudi sve češće koriste otpadni mulj u svrhu prirodnog gnojiva u poljoprivredi zato što je ekonomski prihvatljivo i lako za upotrebu.³³ Prirodno gnojivo bogato je organskim tvarima kao što su dušik (N), fosfor (P), kalij(K) te mikronutrijentima poput mangana (Mn), cinka (Zn), željeza (Fe) i bakra (Cu). Navedene organske tvari potiču poboljšavanje svojstva tla (plodnost, rast), omogućuju zadržavanje ugljika i vode u tlu te kruženje hranjivih tvari.³⁴ Međutim, zbog prisutnosti MP u mulju postoji velika opasnost od njihove akumulacije u tlo koja može imati katastrofalne posljedice na ekosustav tla, stoku, usjeve i naposljetku na zdravlje ljudi. Ukoliko je obrađeni mulj namijenjen za upotrebu na zemljištima postoji propisana količina suhe tvari mulja koja se godišnje može aplicirati na poljoprivredno tlo. Također on mora biti siguran od sadržaja teških metala, organskih tvari i patogenih mikroorganizama. Ukoliko ne zadovoljava navedene propise obrađeni mulj se ne smije koristiti pri obradi tla, ali ga je moguće iskoristiti u građevinarstvu ili ga odložiti na sanitarna odlagališta.²¹

3.3. Obrada otpadnih muljeva

Kako bi se održalo uspješno upravljanje otpadnim muljevima potrebno je spriječiti ulazak MP i onečišćujućih tvari u otpadne vode i mulj, a naposljetku i u okoliša. U nastavku biti će opisani procesi obrade mulja i njihova učinkovitost uklanjanja MP.^{16 10} Obrada mulja ovisi o samom opterećenju mulja i onečišćujućih tvari, svojstvima otpadnih voda i potencijalnim troškovima, a radi se s ciljem smanjenja volumena, koncentracije onečišćujućih tvari i

potencijalnog zdravstvenog rizika. [3] [17] Ovaj način obrade podrazumijeva sve alternativne postupke kojima se olakšava transport, ponovna upotreba, recikliranje i konačno zbrinjavanje otpadnog mulja. Iako je obrada otpadnog mulja zahtjevan i skup proces, uporaba energije i hranjivih tvari (ponajviše dušika i fosfora) glavni su razlog zbog kojih je ona ekonomski i tehnološki isplativa.³⁵ Metode koje se najčešće koriste za upravljanje i obradu mulja opisane su u nastavku, a obuhvaćaju zgušnjavanje, odvodnjavanje, anaerobnu digestiju, kompostiranje, toplinsku obradu (sušenje i spaljivanje) i sanitarno odlaganje otpada.³⁶

3.3.1. Zgušnjavanje

Zgušnjavanje je prvi fizikalni proces obrade mulja kojim se povećava koncentracija krute tvari, a smanjuje količina vode. Ovim procesom dolazi do smanjenja sadržaja slobodne vode (primarna voda ili voda koja se oslobađa nakon kondicioniranja) na oko 92-94%. Postoje tri vrste postupka: gravitacijsko, mehaničko i flotacijsko zgušnjavanje.³⁷ Gravitacijsko zgušnjavanje podrazumijeva taloženje čestica mulja i njihovu kompresijsku gravitaciju. Do taloženja čestica dolazi uslijed razlike u specifičnoj težini tekućine i čestica mulja. Ovaj proces se može izvoditi periodično ili kontinuirano ovisno o načinu dovoda ili odvoda mulja i tekućine. Mehaničko zgušnjavanje primjenjuje se za višak mulja koji se gravitacijski može slabo zgusnuti zbog čega je potrebna dodatna sila (npr. centrifugalna) koja će ubrzati razdvajanje faza. Trakasta i bubnjasta zgušnjavala te centrifuge za zgušnjavanje djeluju kao sile u ovom procesu.³⁸ Flotacijsko zgušnjavanje podrazumijeva vezanje mjehurića plina za krute čestice mulja pri čemu se čestice podižu na površinu tekućine i zatim uklanjaju namjenskim čistačima. Postoji tri vrste flotacijskih procesa: flotacija zrakom te biološka i kemijska flotacija.³⁹

3.3.2. Odvodnjavanje

Proces odvodnjavanja ili dehidracije podrazumijeva postupak uklanjanja velike količine vode u mulju pri čemu kao produkt nastaje koncentrirana smjesa postotka suhe tvari između 15-45%. Ovakvo uklanjanje zahtjeva primjenu jakih mehaničkih sila kako bi se postiglo što veće uklanjanje. Dva su načina dehidracije: fizikalno uklanjanje vode (polja za sušenje mulja) i kemijsko uklanjanje vode (filter preše, preše s trakom, centrifuge).³⁸ Kako je odvodnjavanje bitan korak prije odlaganja mulja, da bi se poboljšao njegov učinak zna se često popratiti s procesom kondicioniranja. Dodavanje sintetičkih organskih polimera i metalnih iona kao što

su soli željeza, potiče koagulaciju koloida u mulju te poboljšava učinak odvodnjavanja. Osim toga zagrijavanjem, hlađenjem i smrzavanjem odvodnjenih tvari također se može pospješiti učinak.⁴⁰

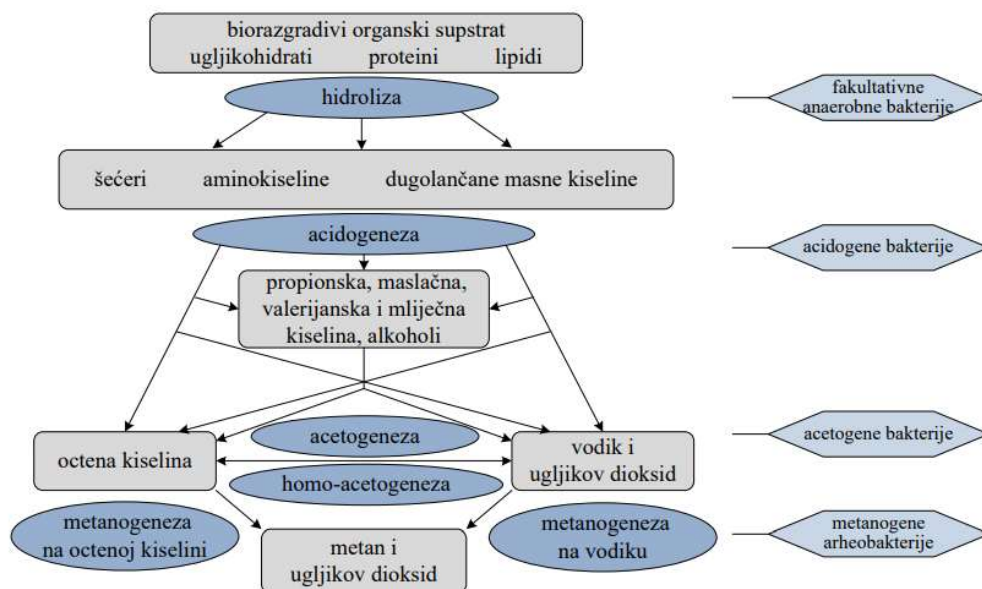
Smanjenje volumena vode jedan je od ključnih stavka obrade otpadnih muljeva, a omogućuje se procesima zgušnjavanja i odvodnjavanja. Način i učinkovitost uklanjanja vode ovisi o vrsti vode koja se nalazi u flokulama mulja, o vrsti mulja i njegovim karakteristikama.⁴¹ Slobodna voda koja je ne vezana za krutine otpadnog mulja obično se uklanja procesima gravitacijskog zgušnjavanja ili flokulacijom. Uklanjanje kapilarne vode koja je vezana kapilarnim silama provodi se mehaničkim odvodnjavanjem ili dodavanjem flokulanta, dok je vezanu vodu u flokulama mulja moguće ukloniti jedino prethodnom obradom mulja na način da se suši ili smrzava-odmrzava.⁴¹

3.3.3. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija je poželjni biokemijski proces u obradi mulja s visokim organskim opterećenjem. Osim što služi za stabilizaciju mulja prije odlaganja, smanjenje onečišćujućih tvari i neugodnih mirisa, koristi se i u proizvodnji bioplina. Mikrobiološkim procesima u uvjetima gdje nije prisutan kisik dolazi do razgradnje organskih tvari djelovanjem određenih vrsta bakterija. Kao produkti razgradnje nastaju plinoviti, čvrsti i tekući ostaci koji se smatraju korisnim resursima.⁴² Proces anaerobne digestije koji je prikazan na slici u nastavku (Slika 3.1.) odvija se kroz četiri uzastopna stupnja: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza.

U prvom stupnju, hidrolizi, pomoću anaerobnih bakterija dolazi do razgradnje organskih makromolekula poput lipida i proteina na manje molekule kao što su šećeri i aminokiseline. Stupanj u kojem se razgrađuju produkti dobiveni hidrolizom naziva se acidogeneza. Acidogenezom se produkti hidrolize, pomoću acidogenih bakterija, razgrađuju u metanogene spojeve. Nastale hlapive masne kiseline i alkoholi zahtijevaju danju obradu poput oksidacije jer se ne mogu direktno razgraditi metanogenim bakterijama do metana. Pri stupnju acetogeneze nastale nerazgradive masne kiseline i alkoholi oksidiraju do octene kiseline i vodika. Posljednji stupanj anaerobne digestije je metanogeneza u kojoj pomoću metanogenih bakterija dolazi do razgradnje octene kiseline i vodika na metan i ugljikov dioksid.⁴³ Kao konačni produkti anaerobne digestije dobivaju se bioplin i digestat. Bioplin se definira kao gorivi plin odnosno smjesa plinova koja je zasićena vodenom parom i primarno sastavljena od

metana i ugljikovog dioksida. Navedeni produkt je koristan resurs te se koristi u proizvodnji toplinske i električne energije. Digestat čine tekući i čvrsti ostaci koji se zbog visokih koncentracija korisnih sastojaka mogu koristiti kao prirodno gnojivo u poljoprivredi nakon provedenog procesa kompostiranja.⁴⁴ Na taj način otpadni mulj postaje izvor energije i topline u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda. Ovako dobivenom energijom štede se fosilna goriva i posljedično tome smanjuju se emisije ugljikovog dioksida.⁴⁵ Uspješnost navedene obrade ovisi o koncentraciji onečišćujućih čestica u obrađenom mulju. Koncentracije MP u obrađenim muljevima variraju ovisno o svojstvima otpadnih voda koje se pročišćuju. Nekolicina istraživanja navodi da se provođenjem navedenog procesa koncentracije drastično smanjuju, ali i da istovremeno dolazi do fizikalnih i morfoloških promjena na površini MP koje uzrokuju stvaranje većeg broja adsorpcijskih mjesta. Na taj način se povećava vjerojatnost vezanja onečišćujućih tvari poput teških metala, organskih onečišćivača i slično. Također, navodi se da ispuštanje MP i ostalih onečišćujućih tvari tijekom provedbe procesa anaerobne digestije negativno utječe na mikroorganizme koji sudjeluju u procesu. Zbog toga može doći do smanjenje učinkovitosti proizvodnje bioplina. Potrebna su danja istraživanja na ovu temu kako bi se odredila točna učinkovitost procesa.¹

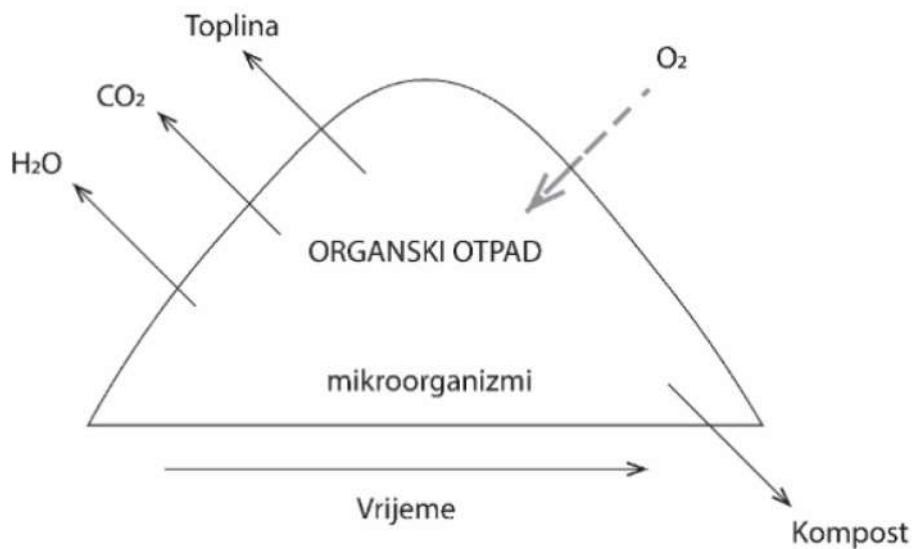


Slika 3.1. Stupnjevi anaerobne digestije⁴⁶

3.3.4. Kompostiranje

Kompostiranje je proces aerobne biorazgradnje koju omogućuju mikroorganizmi i njihovi enzimi s ciljem razgradnje organske tvari u stabilizirani proizvod sličan humusu. Da bi došlo do razgradnje organske tvari potrebna je dovoljna količina kisika odnosno aerobni uvjeti u otvorenom ili zatvorenom sustavu. Navedeni proces kompostiranja prikazan je na slici u nastavku (Slika 3.2.). Ovim složenim procesom koji međusobno povezuje fizikalne, biološke i kemijske čimbenike dobiva se mješavina, odnosno kompost, koji je obogaćen organskim tvarima i mikronutrijentima. Na proces kompostiranja utječu brojni faktori kao što su vlaga, pH vrijednost, količina kisika i prirodne karakteristike materijala koji se kompostira (veličina čestica, količina hranjivih sastojaka, omjer dušika i ugljika).⁴⁷ Pri optimalnim uvjetima prisutne su tri glavne faze kompostiranja: mezofilna ili faza umjerene temperature, termofilna ili faza visoke temperature te posljednja faza hlađenja i dozrijevanja. Navedene faze nazivaju se aktivne faze u kojima nastaje toplina i koje upravljaju biološkim ograničenjima živih mikroorganizama, prijenosom mase i topline. Tijekom prve faze temperatura raste od okolne do 45°C, kako temperature nastavljaju rasti do 70°C i više odvija se termofilna faza. Nakon što se iskoriste tvari koje se lako metaboliziraju, temperatura i mikrobna aktivnost se smanjuju te se odvija faza hlađenja i dozrijevanja. Kako bi se pospješila rahlost mješavine, uz aktivni mulj koji sadrži visok udio vlage i nizak omjer C/N, potrebno je pomiješati supstrat s niskim udjelom vlage i visokim omjerom C/N kao što je granje, lišće, biootpad itd.^{23,48} Dobiveni produkt, kompost, vrijedan je izvor recikliranih komponenta u tlu kao što su hranjive i organske tvari, dušik, fosfor itd. Kompostiranje biootpada važni je dio sustava gospodarenja otpadom pri čemu se otpad smatra prirodnim resursom kojeg je potrebno energetske i materijalno iskoristiti na ekološki prihvatljiv način. Iako kompostiranje predstavlja novu tehnologiju obrade mulja koja ima niz prednosti, ono može imati negativne posljedice na okoliš. Ukoliko se upotrebljava veća količina komposta od one propisane, na poljoprivrednim zemljištima može doći do ispiranja MP u vodeni okoliš. Prisutnost MP negativno utječe na mikrobni sastav, brzinu procesa truljenja i stvaranja komposta, raznolikost i bogatstvo organizama u termofilnoj fazi, reproduktivnost i slično. Međutim, obećavajući rezultati uklanjanja MP dobiveni su provedbom hipertermofilnog kompostiranja koji se provodi na temperaturama do 90 °C. Provedbom ovakvog tipa kompostiranja ubrzana je razgradnja MP za devet puta više od konvencionalnog kompostiranja, ali zbog otežanije implementacije predstavlja ekonomski izazov. Rezultat ubrzanja razgradnje je cijepanje ugljikovih -C-C- veza pri hipertermalnim uvjetima. Biorazgradnju provode bakterije iz roda

Bacillus sp., *Geobacillus sp.*, i *Thermus sp* čija je aktivnost najveća pri visokim temperaturama. Važno je reći da se u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda nalazi različit sastav, količina i svojstva MP. Stoga iako su mikroorganizmi važni i neophodni razlagači plastike tijekom obrade mulja, njihova aktivnost ne osigurava potpuno uklanjanje MP u pročišćivačima.¹



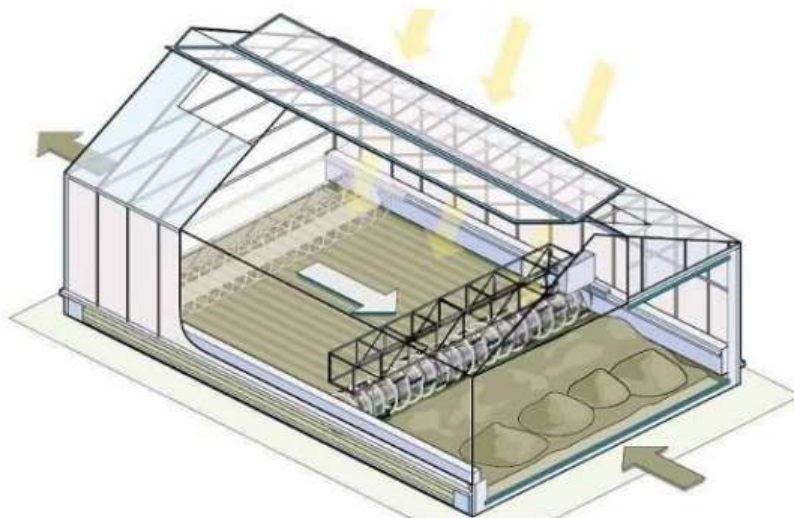
Slika 3.2. Shematski prikaz procesa kompostiranja⁴⁷

3.3.5. Toplinska obrada

Toplinska obrada otpadnih muljeva obuhvaća primjenu visokih temperatura za smanjenje viška vode, stabilizaciju i dezinfekciju te obradu i razgradnju otpadnih tvari u vodi i mulju. Cilj toplinske obrade je iskoristiti energiju iz mulja i smanjiti štetan utjecaj na okoliš. Toplinski postupci koji se najčešće koriste i kojima se smanjuje ukupna masa mulja i volumen otpadne tvari su sušenje, spaljivanje i piroliza. Navedenim postupcima se olakšava daljnje gospodarenje muljem jer bi se njima trebale ukloniti prisutne onečišćujuće tvari. Smanjenje volumena mulja potpuna je ili djelomična pretvorba organskih tvari u anorganske, ugljikov dioksid i vodu te se smatra posljednjim postupkom obrade mulja prije ispuštanja.¹⁰

Sušenje je toplinski postupak koji se provodi pri temperaturi između 200 i 400 °C pri čemu kao konačni produkt nastaje sušeni mulj koji sadrži oko 90% suhe tvari. Postoji nekoliko načina sušenja kao što je termalno, mikrovalno i solarno. Najprimjenjivije i ekonomski isplativije je solarno sušenje. Pri solarnom sušenju na uređenu podlogu, gdje se ravnomjerno rasprostire dehidrirani mulj, montiraju se prozirni zidovi i krov. Na taj način se tvori komora

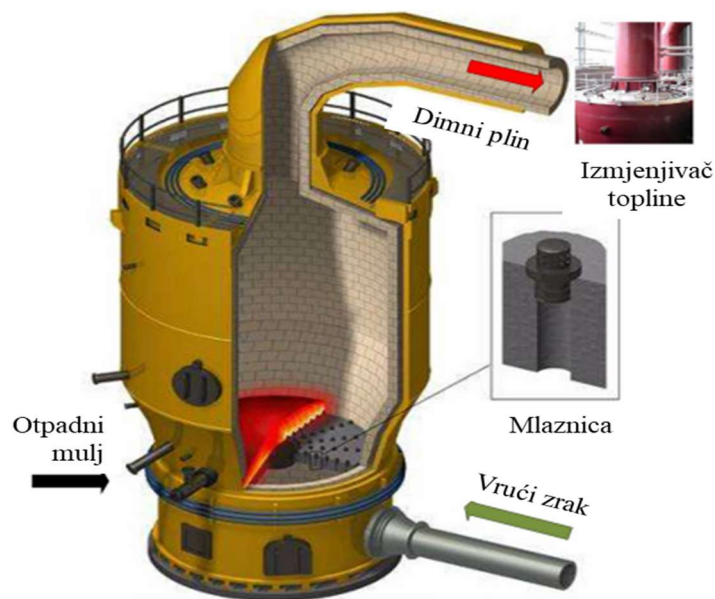
odnosno staklenik koji omogućuje lakši prolaz sunčeve svjetlosti. U stakleniku se mulj automatski miješa na podlozi i prozračuje mobilnim prevrtačem. Sušenje se odvija na način da mulj apsorbira sunčeve zrake što uzrokuje porast temperature u stakleniku. Dobiveni mulj se može koristiti u poljoprivredi kao prirodni dodatak tlu ukoliko je u potpunosti oslobođen od teških metala i ostalih onečišćujućih tvari. Iako je ovaj postupak učinkovit, potrebna je velika količina energije za zagrijavanje i isparavanje vode. Stoga je potrebno prethodno cijedenje mulja kako bi se smanjila količina vode.^{38,49} Postupak sušenja prikazan je na slici u nastavku (Slika 3.3.).



*Slika 3.3. Prikaz procesa solarnog sušenja*⁴⁹

Drugi toplinski postupak koji je sve primjenjiviji za zbrinjavanje otpadnog mulja naziva se spaljivanje. Spaljivanje je postupak izgaranja organskih tvari uz isparavanje vode pri čemu kao produkt nastaje stabilna anorganska tvar, odnosno pepeo.⁵⁰ Postoji pet faza koje se odvijaju u procesu izgaranja: dehidracija, ispuštanje organskih tvari, izgaranje ugljika, razgradnja minerala i izgaranje u pepeo. Prije primjene spaljivanja vrlo je važno znati karakteristike izgaranja i sastav mulja kako bi se poboljšalo izvođenje procesa. Danas postoji sve više tehnologija spaljivanja koje se manje ili više koriste, a to su: mono-spaljivanje, suspaljivanje u postrojenjima za spaljivanje krutog otpada, suspaljivanje u elektranama na ugljen i suspaljivanje u cementnim pećima. Mono-spaljivanje primjenjuje za spaljivanje otpadnog mulja čiji je kruti udio 30%, što je dovoljno za samoodrživo izgaranje. Dominantni sustavi za mono-spaljivanje otpadnog mulja su peći s fluidiziranim slojem i peći s više ložišta. Peći s fluidiziranim slojem najviše se primjenjuju zbog toga što omogućuju potpuno

spaljivanje, niske emisije onečišćujućih tvari i pravilno miješanje plina i goriva. U peći se dovodi dehidrirani otpadni mulj koji se potpuno spaljuje s prethodno zagrijanim fluidizirajućem zrakom na oko 900°C. Kako bi se zadovoljili standardi za pravilno ispuštanje plinova, ponajviše dušikovih oksida, ubrizgava se amonijak ili urea u peći i dolazi do selektivne ne katalitičke redukcije. Elektrostatski filteri služe za odvajanje letećeg pepela, dok mokri pročišćivači odvajaju teške metale i dioksine. Peć s fluidiziranim slojem prikazana je na slici u nastavku (Slika 3.4.). Obzirom da izgaranje ovisi o sadržaju hlapivih tvari i učinkovitosti prethodne dehidracije, muljevi koji ne zadovoljavaju potrebne zahtjeve ne mogu se na ovaj način spaljivati. Iz tog razloga primjenjuje se mehanizam suspaljivanja u već postojećim spalionicama kao što su spalionice komunalnog otpada, cementne peći, termoelektrane na ugljen i slično. U tom slučaju potrebno je dodatno gorivo kao što je ulje ili ugljen da bi se provelo spaljivanje. Suspaljivanjem se skrućuju teški metali te dolazi do potpune razgradnje organskih tvari.⁵¹ Iako se spaljivanje nekoć smatralo lošim postupkom obrade mulja zbog ispuštanja emisije plinova, danas se sve više primjenjuje kako je omogućena upotreba topline koja nastaje izgaranjem. Osim uporabe energije ovim procesom se ostvaruje maksimalno smanjenje volumena mulja i njegove mase na 40% izvorne suhe mase. Važno je također reći da uslijed visokih temperatura izgaranja nema neugodnih mirisa plinova i termički se razgrađuju toksične onečišćujuće tvari. Međutim, treba uzeti u obzir nusprodukte spaljivanja mulja koji se javljaju u obliku taložnog i lebdećeg pepela.³⁸ Istraživanja navode da je pepeo jedan od izvora onečišćujućih čestica u okolišu. Čestice poput MP i teških metala (živa, arsen, olovo) sveprisutne su u pepelu i one spaljivanjem ne izgaraju u potpunosti. One se mogu tijekom smanjenja temperature u spalionici adsorbirati na čestice pepela pri čemu može doći do promjene njihovih fizikalnih karakteristika. Na površini MP termičkom obradom mogu nastati izbočine i pukotine koje su pogodna mjesta za vezanje teških metala i ostalih organskih onečišćivača. Ukoliko se tako nastali pepeo nakon izgaranja pravilno ne obradi i zbrine, MP i ostale onečišćujuće tvari mogu završiti u okolišu.¹



Slika 3.4. Shematski prikaz reaktora s fluidiziranim slojem⁵¹

Toplinski postupak čiji se produkt može koristiti kao gorivo naziva se piroliza. Piroliza je postupak razgradnje organskih tvari pri visokim temperaturama na oko 500°C bez prisutnosti kisika.³⁸ Obzirom da pri ovom procesu nije prisutan kisik, otpadni mulj se razgrađuje na tri proizvoda: biougljen, bioulje i sintetički plin. Biougljen je kruta tvar koja sadrži pirolitički koks i teške metale, dok je bioulje slično dizelu i sastoji se od manje količine vode i katrana. Dobiveni sintetički plin je smjesa plinova poput metana, vodika i ugljikovog monoksida koji se upotrebljavaju za proizvodnju pare i pretvorbu u električnu energiju. Navedeni plinovi također mogu poticati proizvodnju zelenog vodika na principu in situ hvatanja ugljika. Udio dobivenih proizvoda pirolize ovisi o sastavu otpadnog mulja i procesnim uvjetima poput temperature, tlaka u reaktoru, brzine zagrijavanja i vrijeme zadržavanja mulja. Pri sporom zagrijavanju i nižim temperaturama nastaje najveća količina biougljena, dok brzim zagrijavanjem pri višim temperaturama nastaje najveća količina sintetičkih plinova.³⁵ Učinkovitost i upotreba ovog postupka se razmatra.

3.3.6. Transport i skladištenje mulja

Krajnji način obrade mulja je njegovo skladištenje na sanitarnim odlagalištima. Obradeni mulj je gotovo uvijek potrebno transportirati od mjesta proizvodnje do mjesta odlaganja. Obzirom da se prevoze na velike udaljenosti transport zadaje visoke troškove i mogućnost curenja

otpada. Mulj je moguće transportirati cjevovodom, teglenicom, željeznicom ili kamionom. Prijevoz cjevovodom je pogodan zbog mogućnosti transporta velike količine mulja s niskom koncentracijom krute tvari (niže od 10%). Nedostaci ovakvog načina transporta su visoki troškovi i dugo vrijeme izgradnje. Iz tog razloga prijevoz teglenicom i željeznicom puno je isplativiji za prijevoz velike količine mulja. No ipak najrašireniji način transporta je prijevoz kamionima zbog relativno niskih troškova i visokog stupnja fleksibilnosti. Mogući nedostatak navedenog transporta može biti curenje otpada te emisija mirisa i prašine.⁵² Kada se mulj dopremi na odlagališta vrlo je bitno poznavanje fizikalnih i reoloških svojstva mulja, njegove stabilnosti, sadržaja hranjivih tvari i toksičnih organizama. Uslijed skladištenja moguć je razvoj neugodnih mirisa uslijed anaerobnih uvjeta, mineralizacija organske tvari uz gubitak amonijaka. Stoga je vrlo važno osigurati stabilizirani i dehidrirani mulj kako bi se pravilno odložio i kako ni bi došlo do curenja toksičnih tvari u okoliš.⁴⁰ Glavna funkcija skladištenja mulja je osiguravanje kontinuiranog ulaza toka mulja i diskontinuiranog izlaza. Reološka svojstva mulja predstavljaju izazov pri skladištenju mulja. Muljevi čiji je sadržaj vlage viši od 60% imaju nisku čvrstoću i uzrokuju poteškoće u skladištenju. Kako bi spriječio klizanje taložnog mulja i oštećenje opreme vlažnost muljeva bi trebala biti manja od 60%. Takvo nešto se omogućuje dodavanjem dodatka za skrućivanje poput vapna, ostarjelog otpada, pepela, magnezijevih soli i slično. Navedenim dodacima se pospješuju svojstva mulja i mijenjaju njegove karakteristike. Ovisno o fizikalnom svojstvu mulja određuje se način skladištenja. Najupotrebljiviji sustavi za skladištenje su spremnici, odlagališta i bazeni. Tekući mulj se zbrinjava u spremnicima kvadratnog, pravokutnog ili kružnog presjeka s okomitim stijenkama ili u iskopanim bazenima odnosno lagunama. Kako otvoreni spremnici mogu ispuštati neugodne mirise, a s tim i toksične plinove potrebno ih prekriti ili postaviti na dovoljnu udaljenost od nastanjenih područja. Sve češće se u tu svrhu ugrađuju uređaji za prozračivanje i miješanje kako bi se omogućila stabilizacija i homogenizacija.⁵³

4. PRISUTNOST MP U OTPADNIM MULJEVIMA

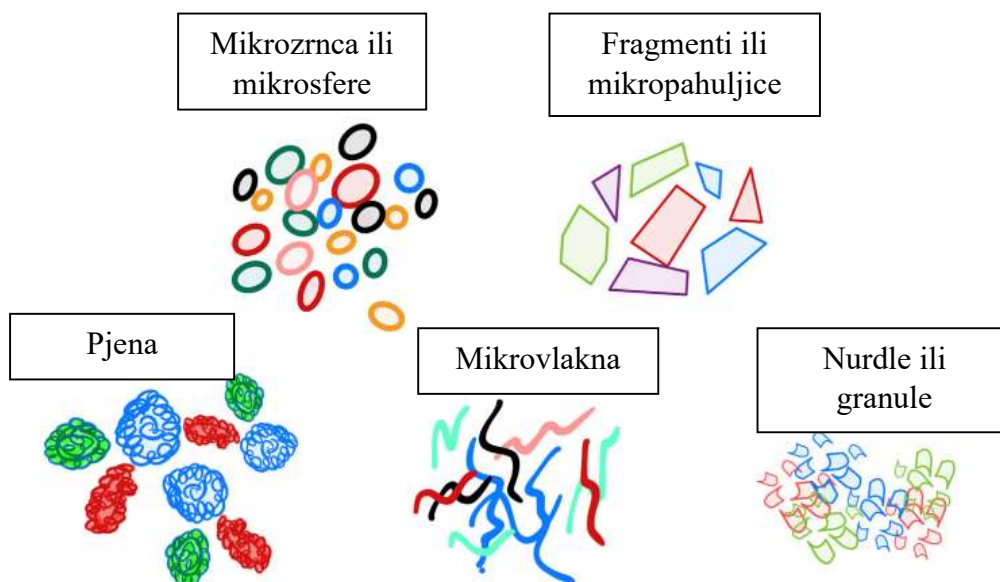
Akumulacija MP u otpadnom mulju posljedica je iznimno visokog afiniteta mulja za većinu polimernih površina. Također, nakupljanju MP u mulju doprinosi i njihova hidrofobna svojstva. Čimbenici poput učinkovitost procesa obrade otpadnih voda i otpadnih muljeva, izvora kanalizacije, ljudskih aktivnosti i gustoće naseljenosti utječu na brojnost i oblik MP u

mulju.⁵⁴ Čestice MP u otpadnim muljevima razlikuju se prema obliku, boji, veličini, morfologiji i vrsti polimera od kojih su izgrađene.⁸

4.1. Oblik, boja, veličina i vrsta polimera MP u otpadnim muljevima

Obzirom da se izvori MP razlikuju, fizikalno-kemijska svojstva također variraju. MP se prema svom obliku dijeli na sljedeće kategorije: mikrovlakna (čestice izduženog oblika), fragmenta ili mikropahuljica (velike čestice MP), mikroznca ili mikrosfere (male tvrde sfere), pjene (spužvaste čestice) i granule ili nurdle (čestice koje ne spadaju ni u jednu od prethodnih kategorija). Mikrovlakna čine prevladavajući udio MP u sirovom i obrađenom mulju (63-96%), a slijede ih fragmenti (3-22%), mikrosfere (2-14%), mikroznca (0-1%) i naposljetku pjene i granule u vrlo malim postocima. Navedeni oblici prikazani su na slici u nastavku (Slika 4.1.).⁵⁵

Osim prema obliku, čestice MP mogu se razlikovati prema boji. Većina MP su šarene, a u otpadnom mulju postoje u crvenoj, bijeloj, plavoj, zelenoj, crnoj, narančastoj, žućkastoj i smeđoj boji kako je mikroskopski otkriveno (Slika 4.2.).⁵⁶ Li i suradnici (2018.) otkrili su da je najzastupljenija MP u bijeloj boji (59,6%), a zatim slijede crna (17,6%), crvena (9%), narančasta (3,3%), zelena (2,3%) i plava (1,7%).



Slika 4.1. Shematski prikaz oblika mikroplastike prisutnih u otpadnim muljevima⁵⁷



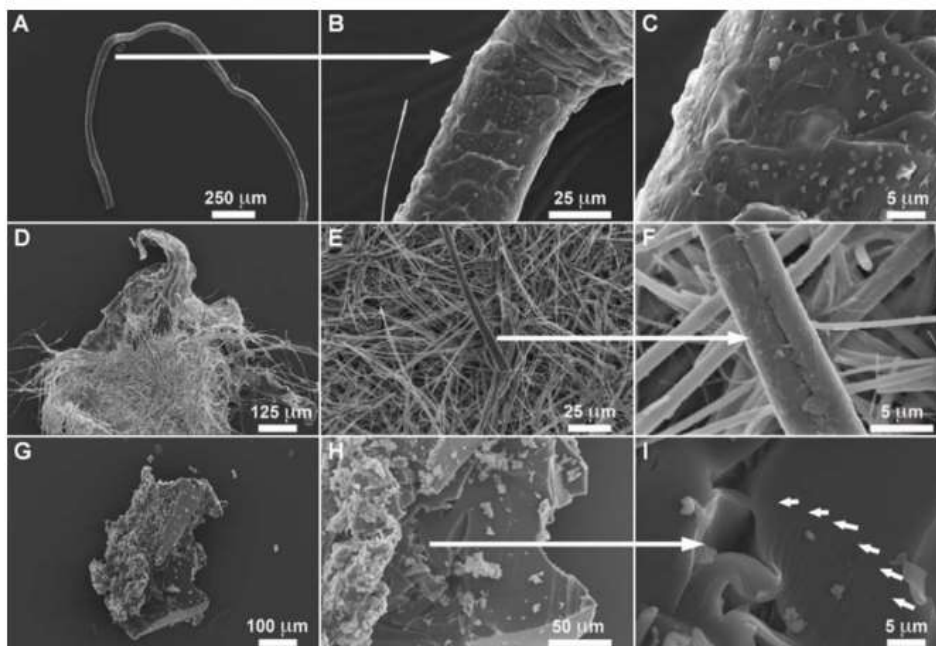
Slika 4.2. Mikroplastika u različitim bojama prisutna u otpadnim muljevima ⁵⁸

Usljed različitih prirodnih okolnosti i izvora, veličine čestica MP u otpadnim muljevima variraju. Pojam „mikroplastika“ ukazuje na čestice širokog raspona veličine do nekoliko mikrona u promjeru.⁶ Prema istraživanju Ragoobura i suradnika (2021.) većina MP spada u raspon veličine čestice 0,25-5 mm, s prosječnom veličinom 1,9 mm. Veličina MP važna je karakteristika čestica u provedbi procesa pročišćavanja i njihovoj migraciji u okoliš. Općenito, zbog učinka gravitacije velike čestice MP ($>0,25$ mm) sklonije su prijenosu iz otpadnih voda u mulj od manjih čestica ($<0,25$ mm).⁵⁹ Čestice veće gustoće lakše se talože u primarnom taložniku tijekom pročišćavanja otpadnih voda, dok kod onih manje gustoće to nije slučaj. Osim toga, sitnije čestice MP lakše migriraju unutar okoliša i zbog velike specifične površine imaju veći afinitet za adsorpciju različitih onečišćujućih tvari.⁶

Posljednja karakteristika MP koju je potrebno spomenuti je njihov polimerni sastav. Najčešći polimeri prisutni u otpadnim muljevima su polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS), polietilen tetraftalat (PET), poliamid (PA), poliester (PE) i poli(vinil klorid) (PVC). Općenito će polimeri veće gustoće biti češći u sirovom mulju, dok će polimeri manje gustoće biti zastupljeni u pročišćenom efluentu. Usljed široke upotrebe u plastičnim proizvodima, polietilen (PE) i polipropilen su polimeri koji se najčešće koriste i proizvode.⁶⁰

4.2. Morfologija MP u otpadnim muljevima

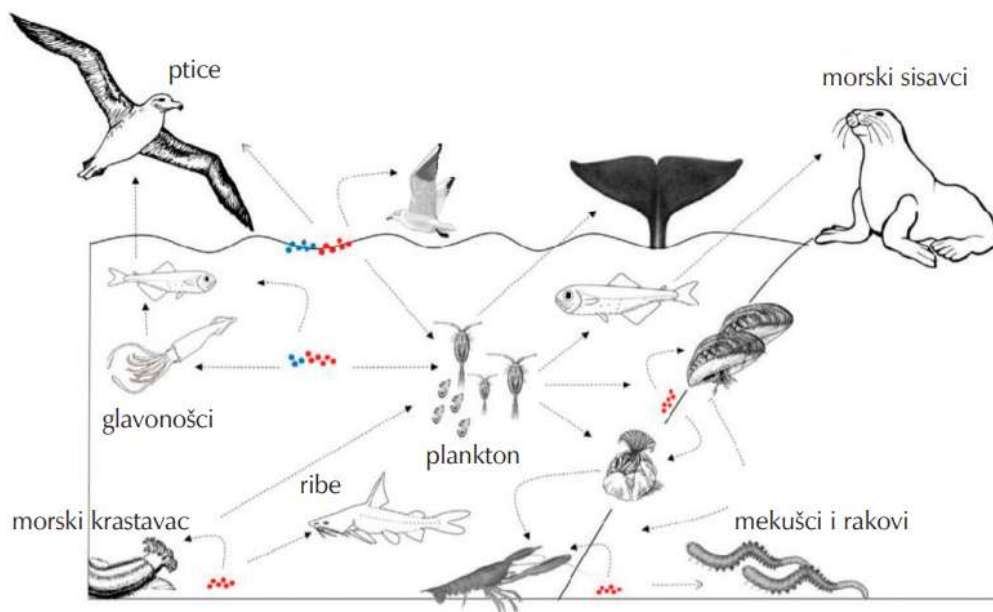
Na morfologiju MP znatno utječu čimbenici kao što su načini obrade otpadnih muljeva, životni vijek čestica, temperatura i primjena kemikalija. Prema studiju Lessa Belone i suradnika (2022.) tijekom obrade mulja dolazi do promjene u masi, morfologiji, mehaničkim, toplinskim i kemijskim svojstvima MP. Na slici u nastavku vidljiva je promjena u morfologiji i površine nakon procesa obrade. (Slika 4.3.) Promjena u masi može se prepisati gubitku molekularnih komponenta poput plastifikatora i slično ili uslijed cijepanja veza uzrokovanog procesom vremenskih utjecaja i pročišćavanja.⁶¹ Toplinske obrade mogu utjecati na mehanička i toplinska svojstva MP na način da uzrokuju pjenjenje i topljenje površine MP. Također vremenskim utjecajem na česticama MP može doći do stvaranja pukotina uslijed cijepanja lanaca. Takve moguće promjene u strukturi MP mogu povećati njihovu sposobnost adsorpcije štetnih kontaminanta.⁶² Iz tog razloga ključno je poznavanje morfologije MP kako bi se uvidio mogući utjecaj odlaganja muljeva u okoliš.



Slika 4.3. Promjene u morfologiji i površinskoj teksturi MP izolirane iz pročišćenog otpadnog mulja. Mikrovlakna iz termički osušenih biokrutina (A-C), mikrovlakna iz biokrutina stabiliziranih vapnom (D-F), ne vlaknaste čestice iz anaerobno digestiranih biokrutina (G-H) i prisutnost ravnina cijepanja na površini MP (I).⁶³

4.3. Potencijalan rizik od MP primjenom otpadnih muljeva

Toksičan učinak MP mogu poticati same plastične čestice, njihova sposobnost adsorbiranja onečišćujućih tvari prisutnih u okolišu te različiti aditivi koji su u njima prisutni. Uslijed hidrofobne prirode i adsorpcijskih svojstva čestice MP dolaze u kontakt s različitim kontaminantima poput teških metala, organskih tvari, antibiotika i slično. Tako MP postaju njihov izvor i prijenosnik u okoliš. Brzina adsorpcije navedenih toksičnih tvari ovisi od vrsti polimera i same onečišćujuće tvari.⁴ MP u obrađenim muljevima, koje ljudi danas sve češće koriste kao resurs energije, imaju veću sposobnost adsorpcije onečišćujućih tvari od onih izvornih. Površine navedenih čestica su nakon obrade vrlo istrošene, a njihova struktura je krhka što pogoduje stvaranju sve većeg broja adsorpcijskih mjesta. Iako se razgradnja navedenih čestica može dogoditi uslijed UV-zračenja i fizičkog trošenja ona je izrazito spora i iz stoga razloga se MP vrlo lako može nakupljati u tlu. Povećana prisutnost MP koja je ostala u tlu može povećati isparavanje vode što dovodi do suhoće tla, respiracije i ometa aktivnost biljaka.⁶⁴ Osim nakupljanja, MP može migrirati vjetrom, poljoprivrednim i biološkim aktivnosti u vodeni okoliš.⁶⁵ Ispuštanjem u vodeni okoliš, čestice MP mogu progutati vodeni organizmi primarne trofičke razine kao što su zooplanktoni i fitoplaktoni, pri čemu se MP prenosi na više trofičke razine i posljedično tome ulazi u hranidbeni lanac.^{7,66} Na grafičkom prikazu (Slika 4.4.) prikazana je migracija MP u hranidbeni lanac. Na taj način vodeni organizmi mogu unijeti adsorbirane toksične tvari (teške metale, aromatske i klorirane spojeve, poliaromatske ugljikovodike (PAH)) koje se gutanjem ili ostalim načinima razgradnje mogu odvojiti i uzrokovati toksičnost u organizmu i okolišu. Izravnom konzumacijom MP kod organizama kao što su ličinke, rakovi, ribe i školjkaši utvrđen je negativan utjecaj u njihovom organizmu poput: smanjenja reproduktivnosti, ometanja endokrinog sustava, promijene ponašanja, promijene ekspresije gena, oksidativnoga stres, oslabljenja imunološkog sustava i slično.^{33,67}

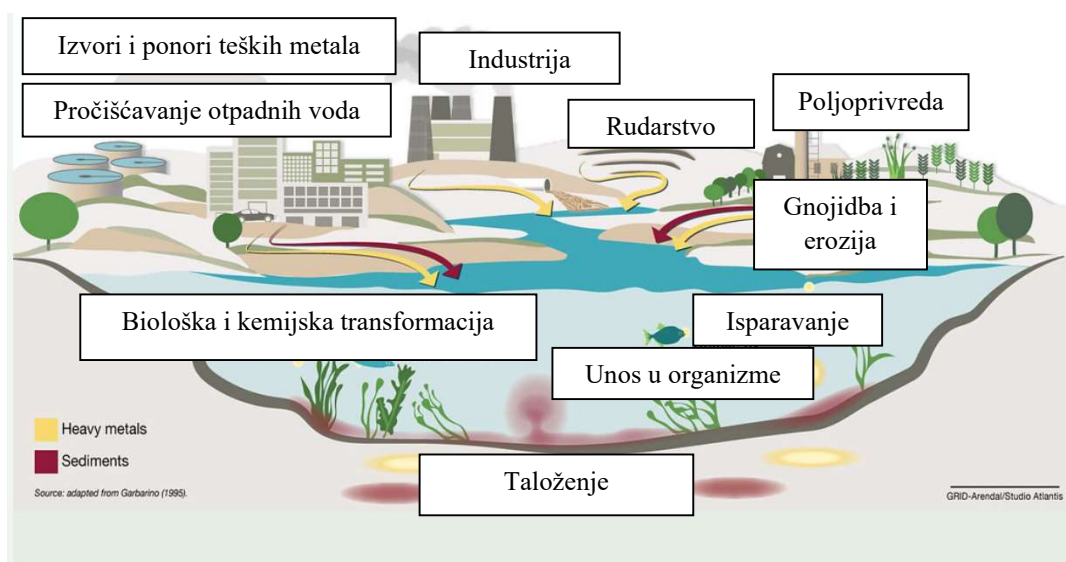


Slika 4.4. Migracija MP i onečišćujućih tvari u hranidbeni lanac⁶⁸

4.3.1. Interakcija između mikroplastike i teških metala

MP ima sposobnost adsorpcije metalnih kationa uslijed negativno nabijene površine. Stoga se teški metali poput kadmija (Cd), kroma (Cr), bakra (Cu), nikla (Ni), olova (Pb) i cinka (Zn) vrlo lako adsorbiraju na površinu MP. Negativno nabijena površina posljedica je abrazije minerala i organskih tvari, dugotrajnog trošenja i fotooksidacije. Interakcija između teških metala i MP uključuje fizikalnu (elektrostatska, unutarnja i vanjska dizufija) i kemijsku (kompleksiranje i kation- π veze) adsorpciju.⁶⁹ Navedeni teški metali su topljivi elementi čija je koncentracija porasla napretkom čovječanstva i industrije. Diljem svijeta teški metali postaju „onečišćivala okoliša broj jedan“ koji su sveprisutni u vodenom i kopnenom okolišu. Oni ulaze u okoliš uslijed ispuštanja otpadnih voda iz rudarstva, agrikulture, taljenja, proizvodnje boja, kućanstva, ispušnih plinova iz vozila i slično. Navedeni izvori teških metala u okolišu prikazani su na slici u nastavku (Slika 4.5.). Sposobnost i kapacitet vezanja različitih vrsta MP s teškim metalima je specifična te ovisi o mnogim faktorima. Ovisi o vrsti, veličini i svojstvima površine MP, o svojstvu teških metala (vrsta, površina, funkcionalne skupine, koncentracija) i čimbenicima okoliša (pH vrijednost, ionska jakost).⁷⁰ Tako na primjer fragmenti poput polivinil klorida (PVC) imaju veći kapacitet vezanja za teški metal kao što je bakar (Cu) nego mikrozrnca polistirena (PS).⁵ Nadalje, obzirom da različite funkcionalne skupine utječu na hidrofobnost površine MP i posljedično tome na adsorpciju teških metala, potvrđeno je da se ioni nikla (Ni^{2+}) lakše vežu na MP koja sadrži u strukturi atom kisika.

Istraživanja su također pokazala da starija MP ima veću sposobnost adsorbiranja od novonastalih. Površina MP nakon nekog vremena djelovanjem mehaničkih, oksidacijskih, bioloških i ostalih sila mijenja svoju površinu i postaje hrapavija. Takva površina ima veći afinitet prema teškim metalima i lakše ih prihvaća.¹ Stoga različite vrste MP, uslijed njihovih različitih površinskih fizikalno-kemijskim svojstva, imaju različita adsorpcijska afinitete za metalne ione. Adsorpcijom teških metala povećava se mogućnost njihove bioakumulacije, pri čemu im se osigurava put u okoliš. Zbog toksične prirode i niske razgradivosti, teški metali uzrokuje sve veću zabrinutost.⁶⁹ Migracijom MP, teški metali koji se nalaze na njima ulaze u vodeni okoliš, sedimente i nakraju u same organizme.²

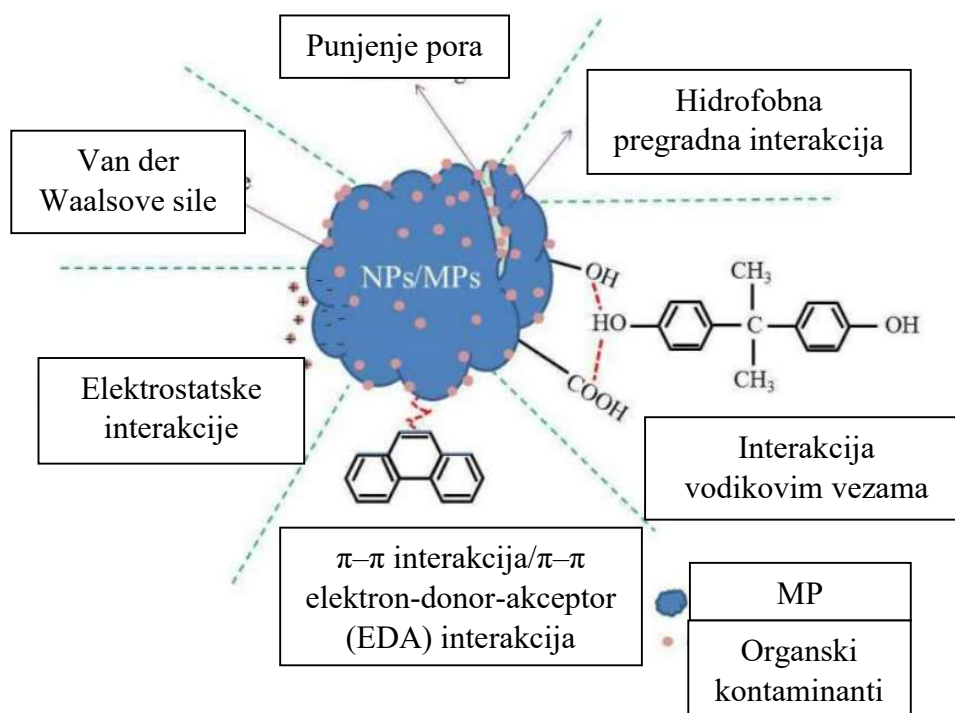


Slika 4.5. Izvori teških metala u okolišu⁷¹

4.3.2. Interakcija između MP i organskih onečišćivala

Osim teških metala na površinu MP se nakupljaju i organska onečišćivala poput polikloriranih bifenila (PCB), policikličkih aromatski ugljikovodika (PAH), dimeril diizocijanata (DDI) i slično. Vrste mehanizama koje su prisutne u interakciji organskim onečišćivalima i MP su vodikove veze, π - π interakcija, elektrostatske interakcije, van der Waalsove sile i popunjavanje pora.⁷² Navedeni mehanizmi adsorpcije prikazani su na slici u nastavku (Slika 4.6.). Svi mehanizmi izuzet van der Waalsovih sila i popunjavanje pora uključuju površinsku adsorpciju. Tijekom provedbe adsorpcije djeluju više mehanizama istovremeno, a intenzitet ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima MP i organskih onečišćivala te prirodnim čimbenicima.⁷³ Hidrofobnost i specifična površina MP imaju značajan učinak na

adsorpciju organskih onečišćivala. MP s jakom hidrofobnošću i velikom specifičnom površinom imaju bolji adsorpcijski afinitet za toksične organske tvari s niskom bazičnosti vodikove veze i visokom energijom stvaranja pukotina. Nadalje, formiranjem kemijskih veza poput vodikove veze, između navedenih kontaminanta potiče se povećanje adsorpcijskih svojstava. Starenjem i trošenjem MP mijenja se njihova kristalnost pri čemu se uz hidrofobne organske tvari mogu vezati i hidrofilne. Dolazi do skupljanja njihove površine te stvaranja pukotina koje postaju nova adsorpcijska mjesta. Osim karakteristika MP i organskih onečišćivača na adsorpcijska svojstva utječu i prirodni čimbenici poput pH vrijednosti, ionske jakosti i organske topljivosti. Otkriveno je da se porastom ionske jakosti, adsorpcijski afinitet smanjuje.⁷² Također, znanstvenik Guo i suradnici (2018.) otkrili su da porastom pH vrijednosti s 3 na 7, količina tilozina (TYL) na polimerima poput polistirena (PS) i polivinilklorida (PVC) se podosta smanjila. Tako se pozitivno nabijena organska tvar tilozin (TYL) zbog elektrostatskog privlačenja adsorbirala na navedene polimere pri pH vrijednosti nižoj od 7.⁷⁴ Organska onečišćivala predstavljaju opasnost za okoliš kao i teški metali. Njihovom adsorpcijom na MP povećavaju se negativna svojstva koja utječu na organizme i čovjeka ukoliko uđu u hranidbeni lanac.



Slika 4.6. Mehanizmi adsorpcije organskih kontaminanta na mikroplastiku⁷²

4.3.3. Interakcija između MP i antibiotika

Zbog utjecaja na mikrobnu zajednicu i stvaranja gena rezistencije, antibiotici su privukli sve veću pažnju kao nova skupina kontaminanta u okolišu. Antibiotici se definiraju kao prirodni, sintetički ili polusintetički spojevi koji mogu inhibirati ili ukloniti rast i metaboličku aktivnost mikroorganizma.⁷⁵ Njihovom masovnom proizvodnjom, širokom upotrebom i nedostatkom drugih procesa liječenja, migrirali su u okoliš uzrokujući štetne posljedice na ekosustav i zdravlje ljudi. Antibiotici poput tetraciklina, makrolida, sulfonamida, trimetoprima i fluorokinolona otkriveni su u velikim količinama u vodenom okolišu. Interakcijom antibiotika s plastičnim česticama poput MP dodatno se mijenja njihov utjecaj i toksičnost.⁷⁶ MP može prenijeti velike količine ioniziranih organskih tvari pri čemu se može povećati biokoncentracija kemikalija i njihov štetan učinak. Glavni mehanizmi interakcije MP i antibiotika su vodikova veza, hidrofobna interakcija, van der Waalove sile i elektrostatske interakcije. Kapacitet vezanja antibiotika na MP ovisi o nizu čimbenika kao i prethodna dva kontaminanta (teški metali i organska onečišćivala). Dakle ovisno o vrsti, veličini, svojstvima površine MP i antibiotika te okolišnim čimbenicima mijenja se njihov adsorpcijski afinitet. Tako na primjer na hrapavijim površinama MP, koje su posljedice istrošenosti i starenja, veže se puno veća količina toksičnih tvari. Proces starenja i depolimerizacija potaknuti su sunčevim zračenjem, biorazgradnjom i mehaničkom abrazijom. Na taj način dolazi do promjene fizikalno-kemijskih svojstva MP pri čemu se povećava specifična površina izmjene i time pospješuje kemijska i biološka adhezija. Adhezijom mikroorganizama na MP pospješuje se stvaranje biofilma u unutar kojeg dolazi do akumuliranja toksičnih tvari.⁷⁷ Obzirom da su antibiotici široko primjenjivani, sve veća količina završava u vodenom i kopnenom okolišu što je rezultiralo pojavi bakterija koje su stvorile rezistentnost na antibiotike. Iz tog razloga čestice poput MP doprinose biopokretljivosti antibiotika te služe za širenje bakterija koje su stvorile gen za rezistenciju na antibiotike (engl. *Antibiotic resistance genes-ARG*). Unosom MP u okoliš, koje adsorbiraju antibiotike, gene za rezistenciju na antibiotike i mikrobe, može doći do genetskog oštećenja organizama i pogoršavanja njihovog toksičnog učinka.^{78,79}

5. ZAKLJUČAK

Čestice MP nova su vrsta onečišćivala koja su sveprisutna u okolišu. Njihova pojava u okolišu uzrokovana je upotrebom širokog spektra plastičnih proizvoda, ljudskih i poljoprivrednih aktivnosti te atmosferskog taloženja. Sustavi za pročišćavanje otpadnih voda djeluju kao zaštita od različitih onečišćujućih tvari među kojima je i MP. Iako se u navedenim sustavima koncentracija MP tijekom pročišćavanja smanjuje, značajna količina MP se aglomerira u pročišćenim otpadnim vodama i otpadnom mulju. Otpadni mulj primjenjuje se u svrhu promicanja koncepta kružnog gospodarenja te stvaranja i ponovnog iskorištavanja dobivene energije. Kako bi se omogućilo sigurno gospodarenje muljem i uklonile različite onečišćujuće tvari primjenjuju se tehnologije obrade mulja. Obrada otpadnih muljeva provodi se s ciljem smanjenja volumena i mase mulja te toksičnih tvari. Alternativne metode i njihova učinkovitost koje su opisane u ovom radu su zgušnjavanje, odvodnjavanje, anaerobna digestija, kompostiranje i toplinska obrada. Navedenim metodama smanjuje se masa i volumen otpadnih muljeva kao i koncentracija MP. Potpuno uklanjanje onečišćujućih tvari ni jednom metodom nije moguće. Najučinkovitija metoda obrade muljeva je mono-spaljivanje, dok suspaljivanje i dalje ima potencijal ostaviti MP u pepelu zbog manje učinkovitosti izgaranja. Mono-spaljivanjem se maksimalno smanjuje volumen otpadnog mulja, uklanjaju toksične onečišćujuće čestice i izgaranjem smanjuju neugodni mirisi. Tako obrađeni mulj moguće je ponovno upotrijebiti i energetske iskoristiti. Bilo koji način primjene i zbrinjavanja obrađenih muljeva ima mogućnost širenja MP. Navedene čestice uzrokuju veliku zabrinutost zbog toksičnosti, adsorpcijskih svojstava i otpornosti. Uslijed krhke površine i njenog trošenja, MP ima mogućnost vezanja različitih onečišćujućih tvari poput teških metala, organskih onečišćivača i antibiotika. Njihovo vezanje povećava negativan utjecaj MP te predstavlja opasnost za ekosustav i zdravlje ljudi. Navedene toksične tvari uslijed konzumiranja MP na strani organizama mogu se otpustiti i uzrokovati negativne posljedice na organizam. Potrebna su daljnja istraživanja na ovu temu kako bi se našao način kojim bi se onečišćujuće čestice u potpunosti mogle ukloniti prije nego što uđu u okoliš.

6. LITERATURA

- [1] A. Cydzik-Kwiatkowska, N. Milojevic, and P. Jachimowicz, "The fate of microplastic in sludge management systems," *Sci. Total Environ.*, **848**(2022.)157466, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157466.
- [2] N. Khalid, M. Aqeel, A. Noman, S. Khan, and N. Akhter, "Interactions and effects of microplastics with heavy metals in aquatic and terrestrial environments," *Environ. Pollut.*, **290**(2021.)118104, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118104.
- [3] H. S. Zurier and J. M. Goddard, "Biodegradation of microplastics in food and agriculture," *Curr. Opin. Food Sci.*, **37**(2021.)37–44, doi: 10.1016/j.cofs.2020.09.001.
- [4] N. Bakaraki Turan, H. Sari Erkan, and G. Onkal Engin, "Microplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, fate and identification," *Process Saf. Environ. Prot.*, **146**(2021.)77–84, doi: 10.1016/j.psep.2020.08.039.
- [5] D. Gao, X. Li, and H. Liu, "Source, occurrence, migration and potential environmental risk of microplastics in sewage sludge and during sludge amendment to soil," *Sci. Total Environ.*, **742**(2020.)140355, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140355.
- [6] Y. L. Cheng, J.-G. Kim, H.-B. Kim, J. H. Choi, Y. Fai Tsang, and K. Baek, "Occurrence and removal of microplastics in wastewater treatment plants and drinking water purification facilities: A review," *Chem. Eng. J.*, **410**(2021.)128381, doi: 10.1016/j.cej.2020.128381.
- [7] S. A. Carr, J. Liu, and A. G. Tesoro, "Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants," *Water Res.*, **91**(2016.)174–182, doi: 10.1016/j.watres.2016.01.002.
- [9] N. Milojevic and A. Cydzik-Kwiatkowska, "Agricultural Use of Sewage Sludge as a Threat of Microplastic (MP) Spread in the Environment and the Role of Governance," *Energies*, **14**(19)(2021.)6293, doi: 10.3390/en14196293.
- [10] "OTOPINE — OTPADNE VODE", *Tehnička enciklopedija*, sv. 10, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", (1986.)64-90
- [11] D. Nekić Dvorski, "EKOLOŠKO ZBRINJAVANJE AKTIVNOG MULJA PREHRAMBENE INDUSTRIJE", *Agronomski glasnik*, **73**(2011.)317-336, <https://hrcak.srce.hr/file/122960>
- [12] D. Kučić Grgić *et al.*, "Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana," *Kem. U Ind.*, **69**(5-6)(2020.)303–310, doi: 10.15255/KUI.2019.063.
- [13] M. R. Michielssen, E. R. Michielssen, J. Ni, and M. B. Duhaime, "Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed," *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2**(6)(2016)1064–1073, doi: 10.1039/C6EW00207B
- [14] URL: <https://tvrka.kaufland.hr/ljudi-okolis/mikroplastika.html> (pristup 11. srpanj 2023.)
- [15] URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/HTML/?uri=PI_EESC:EESC-2023-01154-AS (pristup 24. srpanj, 2023.)
- [16] H. Ou and E. Y. Zeng, "Occurrence and Fate of Microplastics in Wastewater Treatment Plants," in *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, Elsevier, (2018.)317–338, doi:10.1016/b978-0-12-813747-5.00010-2
- [17] M. Ateia, G. Ersan, M. G. Alalm, D. C. Boffito, and T. Karanfil, "Emerging investigator series: microplastic sources, fate, toxicity, detection, and interactions with micropollutants in aquatic ecosystems – a review of reviews†," *Environ. Sci. Process. Impacts*, **24**(2)(2022.)172–195, doi: 10.1039/d1em00443c.

- [18] S. Raju *et al.*, “Transport and fate of microplastics in wastewater treatment plants: implications to environmental health,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **17(4)**(2018.)637–653, doi: 10.1007/s11157-018-9480-3
- [19] H. Westphalen and A. Abdelrasoul, „Challenges and Treatment of Microplastics in Water“, *Water Challenges of an Urbanizing World*, (2018.)71-83, doi:10.5772/intechopen.71494
- [20] URL: <https://www.tehnologijahrane.com/knjiga/ispustanje-i-prociscavanje-otpadne-vode> (pristup 28.srpanj 2023.)
- [21] D. Vouk, D. Malus, and S. Tedeschi, “Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda,” in "Građevinar", **63(04)**(2011.)341-349
- [22] R. Z. Habib, R. al Kindi and T. Thiemann, “The Effect of Wastewater Treatment Methods on the Retainment of Plastic Microparticles,” *Promising Techniques for Wastewater Treatment and Water Quality Assessment*, (2021.)161-195, doi: 10.5772/intechopen.97083.
- [23] D. Kučić Grgić *et al.*, “Obrada aktivnog mulja s uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda procesom kompostiranja,” *Hrvat. Vode*, **28(111)**(2020.)1–8
- [24] S. Al-Asheh, M. Bagheri, and A. Aidan, “Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, **4**(2021.)100109, doi: 10.1016/j.cscee.2021.100109.
- [25] P. U. Iyare, S. K. Ouki, and T. Bond, “Microplastics removal in wastewater treatment plants: a critical review,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **6(10)**(2020.)2664–2675, doi: 10.1039/D0EW00397B.
- [26] B. Marrot, A. Barrios-Martinez, P. Moulin, and N. Roche, “Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: A review,” *Environ. Prog.*, **23(1)**(2004.)59–68, doi: 10.1002/ep.10001.
- [27] Y. J. Chan, M. F. Chong, C. L. Law, and D. G. Hassell, “A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater,” *Chem. Eng. J.*, **155(1)**(2009.)1–18, doi: 10.1016/j.cej.2009.06.041.
- [28] URL:<https://www.pcimembranes.com/articles/membrane-bioreactors-mbr-for-wastewater-treatment/> (pristup 19.kolovoz 2023.)
- [29] T. Maere, B. Verrecht, S. Moerenhout, S. Judd, and I. Nopens, “BSM-MBR: A benchmark simulation model to compare control and operational strategies for membrane bioreactors,” *Water Res.*, **45(6)**(2011.)2181–2190, doi: 10.1016/j.watres.2011.01.006.
- [30] URL: <https://www.lenntech.com/library/sludge/sorts/sludgesorts.htm> (pristup 10.kolovoz 2023.)
- [31] B. R. Kiran, H. Kopperi, and S. Venkata Mohan, “Micro/nano-plastics occurrence, identification, risk analysis and mitigation: challenges and perspectives,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **21(1)**(2022.)169–203, doi: 10.1007/s11157-021-09609-6.
- [32] URL: <https://www.zakon.hr/cms.htm?id=35677> (pristup 30.kolovoz 2023.)
- [33] P. K. Rose, M. Jain, N. Kataria, P. K. Sahoo, V. K. Garg, and A. Yadav, “Microplastics in multimedia environment: A systematic review on its fate, transport, quantification, health risk, and remedial measures,” *Groundw. Sustain. Dev.*, **20**(2023.)100889, doi: 10.1016/j.gsd.2022.100889.
- [34] S. S. de Amorim Júnior, M. A. de Souza Pereira, M. Morishigue, R. B. da Costa, D. de Oliveira Guilherme, and F. J. C. Magalhães Filho, “Circular Economy in the Biosolids Management by Nexus Approach: A View to Enhancing Safe Nutrient Recycling—Pathogens, Metals, and Emerging Organic Pollutants Concern,” *Sustainability*, **14(22)**(2022.)14693, doi: 10.3390/su142214693.

- [35] D. Đurđević, S. Žiković, and P. Blečić, “Sustainable Sewage Sludge Management Technologies Selection Based on Techno-Economic-Environmental Criteria: Case Study of Croatia,” *Energies*, **15(11)**(2022.)3941, doi: 10.3390/en15113941.
- [36] T. Kamizela and M. Kowalczyk, “Sludge dewatering: Processes for enhanced performance,” in *Industrial and Municipal Sludge*, Elsevier, (2019.)399–423, doi: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00018-0
- [37] D. D. Ratnayaka, M. J. Brandt, and K. M. Johnson, “CHAPTER 9 - Waterworks Waste and Sludge Disposal,” *Water Supply (Sixth Edition)*, (2009.)351–363, doi: 10.1016/B978-0-7506-6843-9.00017-2
- [38] “Korištenje mulja s UPOV-a u proizvodnji cementnog morta i betona,” *J. Croat. Assoc. Civ. Eng.*, **68(03)**(2016.)199–210, doi: 10.14256/JCE.1374.2015.
- [39] L. K. Wang, N. K. Shammas, W. A. Selke, and D. B. Aulenbach, “Flotation Thickening,” in *Biosolids Treatment Processes*, (2007.)71–100, doi: 10.1007/978-1-59259-996-7_3
- [40] A. Rorat, P. Courtois, F. Vandenbulcke, and S. Lemiere, “8 - Sanitary and environmental aspects of sewage sludge management,” in *Industrial and Municipal Sludge*, (2019.)155–180, doi: 10.1016/B978-0-12-815907-1.00008-8
- [41] Z. Guangyin and Z. Youcai, “Sewage Sludge Generation and Characteristics,” in *Pollution Control and Resource Recovery*, Elsevier, (2017.)1–11, doi: 10.1016/B978-0-12-811639-5.00001-2
- [42] D. Harley-Nyang, F. A. Memon, A. Osorio Baquero, and T. Galloway, “Variation in microplastic concentration, characteristics and distribution in sewage sludge & biosolids around the world,” *Sci. Total Environ.*, **891**(2023.)164068, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164068.
- [43] J. Meegoda, B. Li, K. Patel, and L. Wang, “A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **15(10)**(2018.)2224, doi: 10.3390/ijerph15102224.
- [44] N. Omerdić, „Stručni prikaz: Anaerobnom digestijom do visokovrijednog organskog gnojiva“, *Hrvatske vode*, **28(111)**(2020.)43–50
- [45] I. Neamt and I. Ionel, “Environmental management of the sewage sludge: Case study - The wastewater treatment plant of Timisoara,” *Teh. Vjesn.*, **20**(2013.)435–439
- [46] URL: <https://beta.finance.si//bmc/files//2023-01-23/BZ-Tehnike-ANAEROBNE-KOMACNO-3-63ce44d343f5e.pdf> (pristup 09.kolovoz 2023.)
- [47] URL: <https://kompost.hr/otpadni-mulj/kompostiranje-mulja-odrziva-strategija-zapravljanje-organskim-otpadom/> (pristup 08.kolovoz 2023.)
- [48] URL: <http://redgreenplant.iptpo.hr/wp-content/uploads/2020/03/Studija-RGP.pdf> (pristup 10.kolovoz 2023.)
- [49] URL: <https://www.pipelife.hr/projekti/susenje-mulja-karlovac.html> (pristup 12.kolovoz 2023).
- [50] URL: <https://www.sludgeprocessing.com/oxidative-thermochemical-treatment/incineration-sludge/> (pristup 13.kolovoz 2023)
- [51] S. Zhang, F. Wang, Z. Mei, L. Lv, and Y. Chi, “Status and Development of Sludge Incineration in China,” *Waste Biomass Valorization*, **12(7)**(2021.)3541–3574, doi: 10.1007/s12649-020-01217-9
- [52] I. W. Goup and I. S. W. Association, “Management Approaches and Experiences”, *Sludge Treatment and Disposal*, (1998.)54
- [53] M. Fürhacker and T. Haile, “Treatment and Reuse of Sludge,” *Waste Water Treatment and Reuse in the Mediterranean Region*, (2011.)63–92, doi: 10.1007/698_2010_60

- [54] C.-B. Jeong *et al.*, “Microplastic Size-Dependent Toxicity, Oxidative Stress Induction, and p-JNK and p-p38 Activation in the Monogonont Rotifer (*Brachionus koreanus*),” *Environ. Sci. Technol.*, **50(16)**(2016)8849–8857, doi: 10.1021/acs.est.6b01441.
- [55] Fionn Murphy, Ciaran Ewins, Frederic Carbonnier, and Brian Quinn, “Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment,” *Environ. Sci. Technol.*, **50(11)**(2016.)5800–5808, doi: 10.1021/acs.est.5b05416.
- [56] S. Zhang *et al.*, “Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, **111**(2019.)62–72, doi: 10.1016/j.trac.2018.12.002.
- [57] URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/7/2432> (pristup 29. kolovoz 2023.)
- [58] URL: https://www.freepik.com/premium-ai-image/aerial-view-microplastics-clustering-together-microscope-created-with-generative-ai_58157168.htm#query=colors%20of%20microplastic&position=17&from_view=search&track=ais (pristup 29. kolovoz 2023.)
- [59] D. Ragoobur, E. Huerta-Lwanga, and G. D. Somaroo, “Microplastics in agricultural soils, wastewater effluents and sewage sludge in Mauritius,” *Sci. Total Environ.*, **798**(2021.)149326, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149326.
- [60] M. Lares, M. C. Ncibi, M. Sillanpää, and M. Sillanpää, “Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology,” *Water Res.*, **133**(2018.)236–246, doi: 10.1016/j.watres.2018.01.049.
- [61] M. C. Lessa Belone, M. Kokko, and E. Sarlin, “The effects of weathering-induced degradation of polymers in the microplastic study involving reduction of organic matter,” *Environ. Pollut.*, **308**(2022.)119669, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119669.
- [62] C. Edo, M. González-Pleiter, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, and R. Rosal, “Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge,” *Environ. Pollut.*, **259**(2020.)113837, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113837.
- [63] A. M. Mahon *et al.*, “Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, **51(2)**(2017.)810–818, doi: 10.1021/acs.est.6b04048.
- [64] L. Nizzetto, M. Futter, and S. Langaas, “Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin?,” *Environ. Sci. Technol.*, **50(20)**(2016.)10777–10779, doi: 10.1021/acs.est.6b04140.
- [65] M. Cole, H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband, and T. S. Galloway, “Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms,” *Sci. Rep.*, **4(1)**(2014.)4528, doi: 10.1038/srep04528.
- [66] M. Carbery, W. O’Connor, and T. Palanisami, “Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health,” *Environ. Int.*, **115**(2018.)400–409, doi: 10.1016/j.envint.2018.03.007.
- [67] A. Devi *et al.*, “Microplastics as an emerging menace to environment: Insights into their uptake, prevalence, fate, and sustainable solutions,” *Environ. Res.*, **229**(2023.)115922, doi: 10.1016/j.envres.2023.115922.
- [68] URL: <https://hrcak.srce.hr/file/397308> (pristup 26. srpanj 2023.)
- [69] Q. Chen, H. Zhao, Y. Liu, L. Jin, and R. Peng, “Factors Affecting the Adsorption of Heavy Metals by Microplastics and Their Toxic Effects on Fish,” *Toxics*, **11(6)**(2023.) doi: 10.3390/toxics11060490.
- [70] S. Liu, J. Shi, J. Wang, Y. Dai, H. Li, J. Li, X. Liu, X. Chen, Z. Wang, P. Zhang, “Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review,” *Front. Microbiol.*, **12**(2021.)652520, doi: 10.3389/fmicb.2021.652520
- [71] URL: <https://www.grida.no/resources/13718> (pristup 16. kolovoz 2023.).

- [72] F. Wang, M. Zhang, W. Sha, Y. Wang, H. Hao, Y. Dou, Y. Li, “Sorption Behavior and Mechanisms of Organic Contaminants to Nano and Microplastics,” *Molecules*, **25(8)**(2020.)1827, doi: 10.3390/molecules25081827.
- [73] A. Prajapati, A. Narayan Vaidya, and A. R. Kumar, “Microplastic properties and their interaction with hydrophobic organic contaminants: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **29(33)**(2022.)49490–49512, doi: 10.1007/s11356-022-20723-y.
- [74] X. Guo, J. Pang, S. Chen, and H. Jia, “Sorption properties of tylosin on four different microplastics,” *Chemosphere*, **209**(2018.)240–245, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.100.
- [75] Q. Yang, Y. Gao, J. Ke, P. L. Show, Y. Ge, Y. Liu, R. Guo & J. Chen, "Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods", *Bioengineered*, **12(1)**(2021.)7376-7416, <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1974657>
- [76] J. Li, K. Zhang, and H. Zhang, “Adsorption of antibiotics on microplastics,” *Environ. Pollut.*, **237**(2018.)460–467, doi: 10.1016/j.envpol.2018.02.050.
- [77] B. Tuvo *et al.*, “Microplastics and Antibiotic Resistance: The Magnitude of the Problem and the Emerging Role of Hospital Wastewater,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **20(10)**(2023.)5868, doi: 10.3390/ijerph20105868.
- [78] H. Dong, Y. Chen, J. Wang, Y. Zhang, P. Zhang, X. Li, J. Zou, A. Zhou, Interactions of microplastics and antibiotic resistance genes and their effects on the aquaculture environments, *Journal of Hazardous Materials*, **403**(2020.)123961 doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123961
- [79] S. Perveen, C. Pablos, K. Reynolds, S. Stanley, and J. Marugán, “Growth and prevalence of antibiotic-resistant bacteria in microplastic biofilm from wastewater treatment plant effluents,” *Sci. Total Environ.*, **856**(2023.)159024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159024.