

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Petra Vukić

BIOSORPCIJSKI POTENCIJAL AKTIVNOG MULJA U OBRADI
FARMACEUTSKIH OTPADNIH VODA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac

Dr. sc. Dajana Kučić, znan. sur.

Izv. prof. dr. sc. Zvezdana Findrik Blažević

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac na ukazanoj pomoći, iznimnom trudu i razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada. Hvala za sve upute, ideje i savjete pri stvaranju cjelokupnog rada.

Veliko hvala Moniki Šabić, mag. ing. oecoing. na strpljenju i pomoći pri izradi eksperimentalnog rada te za brojne rasprave, dobronamjerne savjete i sugestije koje su bile od velike pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Dajani Kučić i gospođi Marijani Vidaković na stručnoj pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem svima u Zavodu za industrijsku ekologiju na golemom strpljenju, suradnji i ugodnom boravku tijekom izrade ovog rada.

Mojoj obitelji, prijateljima i kolegama hvala na potpori i strpljenu tijekom cijelog školovanja.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za industrijsku ekologiju u suradnji s Pliva Hrvatska d.o.o.

SAŽETAK

Iako su farmaceutici prisutni u okolišu već desetljećima njihova se razina počela kvantificirati posljednjih 15 godina te predstavljaju „nove onečišćujuće tvari“ u okolišu. Farmaceutici u otpadnim vodama predstavljaju problem jer su farmakološki aktivni, otporni na razgradnju i imaju dugi vijek trajanja. Biološka obrada je najprihvatljiviji način uklanjanje farmaceutika iz otpadnih voda. U ovom radu proveden je proces biosorpcije farmaceutske otpadne vode s aktivnim muljem u fazi endogene respiracije. Pokusi P1 i P2 provedeni su šaržnim uvjetima pri početnim koncentracijama farmaceutske otpadne vode $S_{01} = 2228,9 \pm 413,4 \text{ mg L}^{-1}$ i $S_{02} = 1589,9 \pm 161,3 \text{ mg L}^{-1}$ te pri različitim početnim koncentracijama aktivnog mulja od $3,27 \pm 0,13 \text{ g L}^{-1}$ do $7,50 \pm 0,68 \text{ g L}^{-1}$. Tijekom pokusa određivane su koncentracije supstrata i aktivnog mulja, pH-vrijednost, temperatura i testovi toksičnosti. Učinkovitost procesa biosorpcije iznosila je do 11,0 % u P1 i 14,6 % u P2.

Ključne riječi: biosorpcija, farmaceutska otpadna voda, aktivni mulj, šaržni uvjeti

SUMMARY

Although pharmaceuticals are present in the environment for several decades, in the last 15 years their levels started being quantified. Pharmaceuticals in the environment are classified as "new emerging contaminants". Because of their pharmacological activity, degradation resistance and long retention time, pharmaceuticals in wastewater represent an increasing concern over the environmental risks. Biological treatment is the most acceptable way of their removal from the wastewater. In this paper the process of biosorption of pharmaceutical wastewater on the activated sludge in endogenous respiration phase was conducted. Experiments P1 and P2 were conducted in batch conditions at initial concentrations of pharmaceutical wastewater $S_{01} = 2228.9 \pm 413,4 \text{ mg L}^{-1}$ and $S_{02} = 1589.9 \pm 161,3 \text{ mg L}^{-1}$ with different initial concentrations of active sludge from $3.27 \pm 0.13 \text{ g L}^{-1}$ to $7.50 \pm 0.68 \text{ g L}^{-1}$. During experiments, monitoring of substrate and activated sludge concentrations, pH-level, temperature and toxicity tests were performed. Maximum biosorption efficiency was 11.0 % in P1 and 14.6 % in P2.

Key words: biosorption, pharmaceutical wastewater, activated sludge, batch conditions

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1. OTPADNE VODE..... | 3 |
| 2.1.1. Vrste otpadnih voda..... | 3 |
| 2.1.2. Tehnološke otpadne vode..... | 4 |
| 2.1.2.1. Farmaceutske otpadne vode | 4 |
| 2.2. FARMACEUTICI U OKOLIŠU | 5 |
| 2.3. BIOLOŠKA OBRADA FARMACEUTSKIH OTPADNIH VODA..... | 9 |
| 2.3.1. Aerobna obrada | 9 |
| 2.4. SORPCIJA..... | 12 |
| 2.4.1. Biosorpcija | 12 |
| 2.4.2. Biosorpcijski potencijal | 13 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 15 |
| 3.1. MATERIJALI..... | 15 |
| 3.1.1. Aktivni mulj | 15 |
| 3.1.2. Farmaceutska otpadna voda | 15 |
| 3.1.3. Mjerni instrumenti i oprema..... | 15 |
| 3.2. METODE RADA..... | 16 |
| 3.2.1. Proces biosorpcije..... | 16 |
| 3.2.2. Određivanje kemijske potrošnje kisika..... | 17 |
| 3.2.3. Određivanje koncentracije aktivnog mulja | 17 |
| 3.2.4. Određivanje toksičnosti farmaceutske otpadne vode | 17 |
| 3.2.5. Mikroskopska analiza | 18 |
| 4. REZULTATI..... | 19 |
| 4.1. PROCES BIOSORPCIJE | 19 |
| 4.1.1. Pokus P1..... | 19 |
| 4.1.2. Pokus P2..... | 23 |
| 4.1.3. Mikroskopska analiza | 27 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 5. RASPRAVA | 30 |
| 5.1. PROCES BIOSORPCIJE | 30 |
| 5.1.1. Pokus P1..... | 30 |
| 5.1.2. Pokus P2..... | 32 |
| 5.1.3. Mikroskopska analiza | 35 |
| 6. ZAKLJUČAK | 36 |
| 7. LITERATURA..... | 37 |
| 8. POPIS SIMBOLA | 41 |
| ŽIVOTOPIS..... | 42 |

1. UVOD

Zaštita voda od onečišćenja provodi se radi očuvanja života i zdravlja ljudi, zaštite vodenih ekosustava, zaštite prirode, smanjenja onečišćenja i sprječavanja daljnjeg pogoršanja stanja voda, zaštite i unaprijeđenja stanja površinskih voda, priobalnih voda i podzemnih voda te omogućavanje neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene.¹ Brza industrijalizacija posljednjih 40-50 godina rezultirala je povećanom količinom otpadnih voda koje sadrže visoku razinu organskih i anorganskih onečišćujućih tvari.² Stanovništvo zahtjeva neograničen pristup lijekovima što povećava unos farmaceutika u okoliš i dovodi do dodatnih problema poput nastajanja rezistentnih bakterija na antibiotike, endokrinih poremećaja i unosa citostatika u vodu za piće.^{3,4} Iako su farmaceutici prisutni u okolišu već desetljećima njihova se razina počela kvantificirati posljednjih 15 godina⁵ te se smatraju kao „nove onečišćujuće tvari“ u okolišu.⁶ Onečišćenja nastala farmaceutskim proizvodima i proizvodima za osobnu higijenu u površinskim i podzemnim vodama navode se kao ekološki problem.⁵ Farmaceutici se kontinuirano uvode u okoliš, a svojim prisustvom mogu imati potencijalno negativan utjecaj na kvalitetu vode, ekosustav i ljudsko zdravlje. Njihovo prisustvo u vodi za piće potencijalno može izazvati zdravstvene probleme jer se vrlo malo zna o dugoročnim posljedicama uzrokovanih djelovanjem tih spojeva.^{5,7} Dokazano je kako prisutnost farmaceutika u okolišu uzrokuje feminizaciju riba te izaziva oštećenja na škrigama i plućima vodenih organizama.^{3,8}

Sastav farmaceutske otpadne vode može biti organskog i anorganskog porijekla, uključujući otapala, katalizatore, aditive, neizreagirane reaktante, međuprodukte te ostatke aktivnih farmaceutskih tvari.^{9-12,13} Farmaceutici se mogu apsorbirati u ljudskom i životinjskom organizmu, a prilikom razgradnje postoji mogućnost utjecaja na okoliš. Također, u okoliš dospijevaju preko urina i fekalija kao aktivni metaboliti, iz postrojenja za obradu otpadnih voda, industrijskih postrojenja farmaceutske industrije, groblja, bolnica, odlagališta.^{7,14} Znatno veći ekološki problem predstavljaju farmaceutici koji se koriste u veterini jer imaju direktan utjecaj na okoliš, dok se farmaceutske otpadne vode obrađuju prije ispuštanja.⁷ Veliki izazov za znanost i inženjere je kako postići učinkovito uklanjanje farmaceutika i ostalih tvari u otpadnim vodama prije ispuštanja.⁵ Obrada farmaceutskih otpadnih voda provodi se

fizikalno-kemijskim, elektrokemijskim i biološkim postupcima.⁹ Najčešće se obrađuju biološki, aerobno i anaerobno. Aerobnom obradom s aktivnim muljem⁹ postiže se uklanjanje organskog onečišćenja iz otpadne vode^{15,16} te je ekološki i ekonomski je najprihvatljivija.¹⁷ Aktivni mulj biosorpcijom, koja predstavlja fizikalno-kemijski proces u kojoj se odvija interakcija između onečišćujuće tvari s biološkim materijalom, dodatno smanjuje organsko opterećenje u otpadnoj vodi.¹⁸

U ovom radu je istražen biosorpcijski potencijal aktivnog mulja prilikom obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije. Istraživanje je provedeno s aktivnim muljem u fazi endogene respiracije u šaržnim uvjetima.

2. OPĆI DIO

2.1. OTPADNE VODE

Prema Zakonu o vodama RH¹ otpadne vode su definirane kao potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode. Voda je vrlo oskudan resurs bez kojeg nije moguć opstanak živih bića. Iz tog razloga vrlo je važno da postoji mogućnost obrade otpadnih voda te njihova ponovna upotreba posebno u područjima gdje vlada oskudica vode.⁸ Otpadne vode mogu biti različitog podrijetla o čemu ovisi i njihov kemijski sastav.^{12,15}

Karakterizacija otpadnih voda vrlo je bitna kako bi se postiglo učinkovito i ekonomski prihvatljivo uklanjanje potencijalno onečišćujućih tvari. Određuje se prema fizikalnim osobinama, kemijskim svojstvima i biološkim karakteristikama kako bi se mogla odabrati što bolja obrada, a ovisi o sastavu proizvoda koji se proizvodi. Sastav otpadne vode ovisi o sirovini, tehnološkim postupcima te o otpadnim produktima.¹⁰⁻¹² Kemijski spojevi u otpadnim vodama imaju potencijalno negativan učinak na biološki sustav te ujedno otežavaju uspješnu biološku obradu¹⁹

Utjecaj otpadnih voda na floru i faunu varira ovisno o svojstvima otpadne vode.^{10,11} Najviše se treba usredotočiti na dušik i fosfor jer oni utječu na biološku aktivnost i eutrofikaciju u vodama. Organski spojevi stimuliraju rast organizama što uzrokuje smanjenje otopljenog kisika.^{12,15}

2.1.1. Vrste otpadnih voda

Postoje tehnološke, sanitarne i oborinske otpadne vode. Tehnološke otpadne vode su otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima i ispuštaju se iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti. Sanitarne otpadne vode obuhvaćaju otpadne vode koje se nakon korištenja ispuštaju iz stambenih objekata, ugostiteljstva, ustanova i drugih neproizvodnih djelatnosti, a uglavnom potječu od ljudskog metabolizma i aktivnosti kućanstva. Oborinske onečišćene vode nastaju ispiranjem oborinama s manipulativnih površina. Time uzrokuju otapanje onečišćenja na navedenim površinama te otječu u sustav javne odvodnje ili izravno u površinske vode.¹

Izvori onečišćenja otpadnih voda mogu biti točkasti i raspršeni. Točkasti izvori onečišćenja su industrijska postrojenja i komunalne otpadne vode. Raspršeni izvori onečišćenja dolaze iz poljoprivrede, građevine i drugih izvora.²⁰

2.1.2. Tehnološke otpadne vode

Tehnološke otpadne vode su sve vode koje nastaju različitim tehnološkim procesima u industriji. Sastav tih voda ovisi o mjestu nastanka i specifičnosti samog procesa. S obzirom da su opterećenije specifičnim onečišćujućim tvarima posebnu pozornost potrebno je usmjeriti na ulazne komponente korištene u pojedinom procesu postrojenja.^{12,15}

Industrije otpadne vode mogu sadržavati opasne i toksične tvari. Mogu biti intenzivne boje i specifičnog mirisa. Stoga ih je potrebno obraditi s ciljem smanjenja opasnih i toksičnih tvari prije ispuštanja.²¹ Tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje podliježu prethodnoj obradi kojom se: sprječava oštećenje sustava javne odvodnje, ne ometa rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, osigurava da ispuštanjem iz uređaja za obradu nema štetan utjecaj na okoliš, osigurava uporabu i/ili zbrinjavanje mulja na ekološki prihvatljiv način, osigurava zaštitu zdravlja radnika te poštuju granične vrijednosti.²²

2.1.2.1. Farmaceutske otpadne vode

Posljednjih nekoliko desetljeća farmaceutska industrija je postigla veliki profit. Proizvodnja farmaceutske industrije obuhvaća sirovine, različite lijekove te kozmetičke proizvode, koji također dolaze u otpadne vode te postaju potencijalno štetni za ljude i organizme u vodi. Za razliku od drugih industrija, farmaceutska industrija stvara jedinstvene otpadne tokove zbog niza lijekova proizvedenih u svakom procesu. Iako je volumen farmaceutske otpadne vode malen, one su visokog stupnja onečišćenja, a uzrok tome su nerazgradivi organski spojevi. U skupinu nerazgradivih organskih spojeva ubrajaju se: antibiotici, steroidi, hormoni, analgetici, antidepresivi, citostatici, proizvodi za osobnu higijenu, otapala i mnogi drugi. Kemikalije korištene u farmaceutskoj industriji imaju negativan utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš, a posebna se važnost pridaje problemima za akutnu toksičnost, genotoksičnost i mutagene posljedice. Ispuštanjem onečišćujućih tvari u tlo ili vodeni

sustav akumuliraju se te kroz prehrambeni lanac utječu na zdravlje ljudi i drugih živih organizama.¹⁰ Upotrebljavane vode u proizvodnim procesima farmaceutske industrije prikazane su u tablici 2.1.¹²

Tablica 2.1. Vode prisutne u farmaceutskoj proizvodnji.¹²

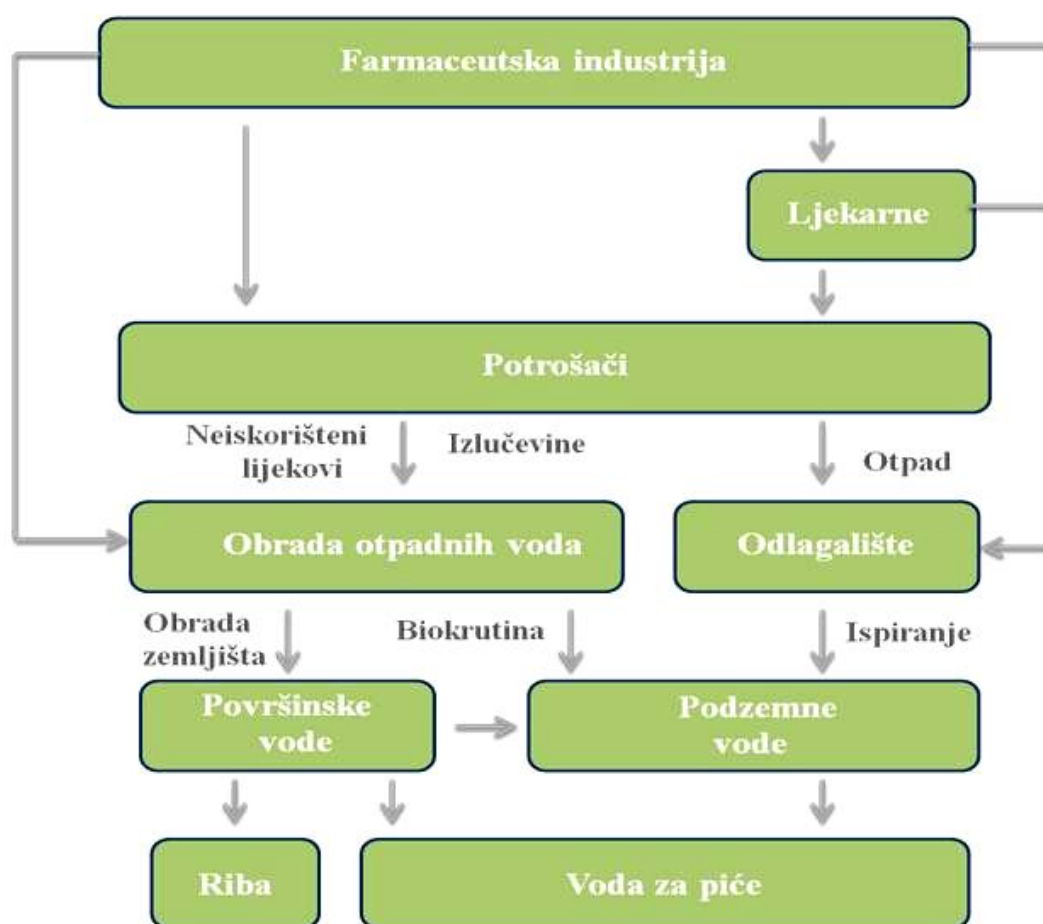
| | |
|------------------------------------|---|
| <i>Reakcijska voda</i> | voda koja nastaje kemijskim reakcijama |
| <i>Procesna voda</i> | voda koja se dodaje nosaču, istrošenoj kiselini ili lužini koja se uklanja iz reakcijske smjese radi pročišćavanja toka ispiranjem nečistoća |
| <i>Voda za ispiranje produkata</i> | voda koja se dodaje u reakcijsku smjesu za pročišćavanje intermedijera ili produkata radi uklanjanja nečistoća |
| <i>Procesna voda za otapala</i> | voda koja se upotrebljava za prijenos ili kao nosač kemikalija u reakcijskom procesu. Ova voda se obično uklanja iz procesa separacijom taloga, npr. sušenjem, centrifugiranjem i dekantiranjem |
| <i>Kondenzirana para</i> | para se upotrebljava kao medij za sterilizaciju, u striperima za regeneraciju otapala te u obradi voda |

Farmaceutske otpadne vode karakterizirane su s visokim vrijednostima kemijske potrošnje kisika, KPK, biokemijske potrošnje kisika, BPK, te visokim koncentracijama ukupne suspendirane i otopljene tvari uz iznimno promjenjivu pH-vrijednost.¹² Vrijednosti KPK iznose od 2 000 do visokih 15 000 mg L⁻¹, vrijednost BPK iznosi od 1 000 do 8 000 mg L⁻¹, a pH-vrijednost se kreće od 4 do 11.^{2,11,12,23} Procijenjeno je da je polovica farmaceutskih otpadnih voda u svijetu ispuštena bez prethodne obrade.¹¹ Poznati sastav farmaceutskih otpadnih voda znatno olakšava njihovu obradu.²

2.2. FARMACEUTICI U OKOLIŠU

Porast broja stanovništva potaknuo je napredak medicine te je time povećana briga o zdravlju čija je posljedica povećana potrošnja i upotreba lijekova. To je dovelo do većeg broja farmaceutskih tvrtki pa tako i njihovih bioloških aktivnih proizvoda

što je utjecalo na porast farmaceutika u okolišu.^{7,24} Sedamdesetih godina u SAD-u prvim analitičkim metodama je određena prisutnost farmaceutskih ostataka i metabolita u okolišu.²⁴ Farmaceutici su tvari ili smjese tvari koje se koriste u liječenju, dijagnozi, kod poremećaja ili nenormalnog fizičkog stanja te njezinih simptoma kod životinja ili čovjeka ili pri ublažavanju i sprječavanju bolesti.^{3,7,25} To su otopine ili tablete koje se sastoje od jedne ili više aktivnih farmaceutskih tvari, pomoćnih sredstava ili dodataka, anorganskog ili organskog porijekla.²⁶



Slika 2.1. Životni ciklus aktivne farmaceutske tvari od proizvodnje do potencijalne točke izloženosti u okolišu.¹³

Slika 2.1. prikazuje životni ciklus aktivne farmaceutske tvari.¹³ Farmaceutici su veliki kompleksi molekula bogati funkcionalnim/ionizirajućim skupinama. U usporedbi s drugim kemikalijama, farmaceutici su lako topivi u vodi. Gledajući sa stajališta organske kemije, vrlo su multifunkcionalni spojevi koji se sastoje od pojedinačnih ili u kombinaciji amina, karboksilnih kiselina, alkohola i policiklički

aromatskih/alifatskih spojeva. Određivanje oblika prema agregatnom stanju većinom su krutine, ali su zamišljeni i kao soli kako bi se povećala topivost. Oni su kiseline ili baze, prisutne kao kationi, anioni ili njihova kombinacija.²⁷ Farmakološki su aktivni, otporni na razgradnju i imaju dugi vijek trajanja u vodenom mediju. Njihova svojstva ovise o pH-vrijednosti. Nakon primjene podliježu metaboličkim reakcijama te postoji mogućnost promjene u kemijskoj strukturi.⁵ To su biološki aktivne tvari koje su teško biorazgradive.²⁸

Tablica 2.2. Djelovanje aktivne farmaceutske tvari na ljude i okoliš.²⁸

| <i>Aktivne farmaceutske tvari</i> | <i>Farmakologija (ljudi)</i> | <i>Ekofarmakologija (okoliš)</i> |
|---|--|--|
| Broj aktivnih tvari čije se djelovanje promatra | jedna ili više tvari u isto vrijeme | nepoznata mješavina različitih tvari |
| Poželjna fizikalno–kemijska svojstva | stabilnost | brza (bio) razgradnja |
| Djelovanje | ciljano, na zahtjev, kontrolirano | raspršeno, npr. emisije iz bolnica i kućanstava |
| Poželjno djelovanje/usputno djelovanje | aktivni, željeni rezultati djelovanja, nuspojave | ciljano djelovanje za neki organizam je često najvažnija nuspojava u okolišu |
| Metabolizam /biotransformacija/ organizmi pod utjecajem | jedan tip organizma | raznovrsni tipovi organizama u različitim skupinama hranidbenog lanca |

Funkcionalnost aktivne farmaceutske tvari je najčešće kisela ili bazna. Utjecajem okoliša molekule mogu biti neutralne, kationi, anioni ili dipolarni ioni što dovodi do njihovog još kompleksnijeg djelovanja. U obzir se mora uzeti ponašanje aktivne farmaceutske tvari, varijabilnost u njihovom pojavljivanju te posljedicama za ljude, definirane organizme poput bakterija i parazita te na ostale organizme iz okoliša. Ovi utjecaji su prikazani u tablici 2.2., kao usporedba djelovanja aktivne farmaceutske tvari, na ljude, farmakologija, i djelovanja na okoliš, ekofarmakologija.²⁸

Zbog djelomične transformacije u ljudskom tijelu, zbog prisutnih mikroorganizama u okolišu ili zbog nepotpune mineralizacije tijekom oksidacije ili naprednih oksidacijskih procesa dolazi do razgradnje farmaceutika u metabolite. Dokazano je kako su nusproizvodi biorazgradnje slični izvornoj tvari te njihova akumulacija u okolišu može izazvati zdravstvene probleme.²⁹⁻³¹ Farmaceutici u okolišu predstavljaju poseban problem u kontaktu s vodom jer izazivaju potencijalno onečišćenje vode za piće. Farmaceutici u vodi mogu izazvati potencijalno negativne učinke na zdravlje ljudi, ali i na cijeli ekosustav. Potencijalno štetni učinci farmaceutika u okolišu preko vodenih organizama mogu dospjeti do ljudskih organizama i ugroziti njihovo zdravlje.²⁴

Prisutnost farmaceutika u okolišu može se pripisati različitim higijenskim proizvodima, otpadu farmaceutske industrije, bolničkom otpadu, terapijskim lijekovima te farmaceuticima u tragovima.⁵ Također mogu dospjeti u okoliš i putem izlučevina samih potrošača (urin, fekalije i koža).¹³ Postoji mogućnost da će neki nerazgrađeni farmaceutici iz otpadnih voda završiti u morskim sustavima, vodi za piće te u vodi za navodnjavanje, dok će se drugi tijekom obrade otpadne vode adsorbirati na mulj koji će se primijeniti kao gnojivo za poljoprivredna zemljišta, i prilikom ispiranja će dospjeti u tlo.^{27,32} Znatne količine farmaceutika u okolišu pridonijele su otpadne vode iz bolnica. U cilju zaštite raznih biljaka u agronomiji povećava se unos farmaceutika u okolišu i organizmu. Mokraća i izmet životinja mogu imati potencijalno negativan učinak na okoliš ukoliko potječu od bolesnih organizama.¹³

Najčešće skupine farmaceutika u vodi su: antibiotici, antacidi, steroidi, antidepresivi, analgetici, protuupalni lijekovi, antipiretici, beta blokatori, lijekovi za sniženje lipida, lijekovi za smirenje, stimulansi te mnogi drugi.⁵ Neki farmaceutici mogu predstavljati velike probleme i pri niskim koncentracijama u okolišu.³³ O vrsti farmaceutika u okolišu također ovisi i o godišnjem dobu, tako je za očekivati da će veće količine antibiotika biti prisutne u hladnijim mjesecima u godini.¹³

Primarni cilj zaštite okoliša je potpuno spriječiti ili smanjiti izloženost ljudi i ekosustava potencijalnim onečišćujućim tvarima.³⁴ Kako bi se smanjio utjecaj farmaceutika na okoliš mora se poznavati: struktura, transformacija i razgradnja farmaceutika, postupak obrade farmaceutika, sorpcija farmaceutika, unos farmaceutika u organizam, biotransformacija u vodenim i kopnenim organizmima te

utjecaj klimatskih promjena i krajolika.²⁷ Velika količina farmaceutika ulazi u okoliš, ali to su male količine u usporedbi s drugim onečišćujućim tvarima.³

2.3. BIOLOŠKA OBRADA FARMACEUTSKIH OTPADNIH

VODA

Najučinkovitija i najčešća obrada otpadnih voda je biološka obrada. Međutim, zbog postignutih niskih vrijednosti u uklanjanju toksičnih tvari biološkom obradom potrebno je kombiniranje i drugih obrada. Farmaceutske otpadne vode najčešće se obrađuju fizikalno-kemijskim, elektrokemijskim i biološkim postupcima.^{2,9,11}

Prednost farmaceutskih otpadnih voda je njihov poznati sastav zbog kojeg je omogućena ciljana obrada takve vode te uklanjanje njezinih specifičnih onečišćenja. Prisustvom organskih tvari u otpadnoj vodi rezultira smanjenjem vrijednosti KPK.⁹ Farmaceutske otpadne vode najčešće se obrađuju biološki. Biološka obrada pokazala se uspješnom u uklanjanju organskih tvari kada vrijednost omjera BPK₅/KPK iznosi više od 0,5.³⁵ Ona se može podijeliti na aerobnu i anaerobnu.⁹ Karakteristike otpadne vode imaju ključnu ulogu prilikom odabira vrste biološke obrade. Toksične tvari utječu na biološku aktivnost sustava za obradu.⁹ U biološkoj obradi otpadne vode najveću biokemijsku aktivnost pokazuju bakterije, zbog njihovog brzog rasta i raznolikog enzimskog potencijala za razgradnju sastojaka različitih kemijskih struktura u otpadnoj vodi.³⁶

2.3.1. Aerobna obrada

Aerobna obrada primjenjuje se zbog svoje visoke učinkovitosti i jednostavnosti. Djelovanjem mikroorganizama dolazi do razgradnje organskog sadržaja, a produkt razgradnje je CO₂, biomasa i toplina. Aktivna biomasa je najčešće imobilizirana ili u obliku suspenzije.³⁷ Tijekom uklanjanja biorazgradivih organskih onečišćujućih tvari dolazi do procesa nitrifikacije.³⁵ Najčešće korištena obrada farmaceutskih otpadnih voda je s aktivnim muljem.³⁸

Obrada otpadnih voda s aktivnim muljem učinkovita je u uklanjanju organskog opterećenja, hranjivih tvari i amonijevih spojeva. Nedostatci su osjetljivost na visoke koncentracije teških metala, amonijakalnog dušika te na niske vrijednosti

omjera BPK₅/KPK koji potiču na biorazgradnju, dugo vrijeme aeracije i sporo taloženje nastalog mulja.³⁸

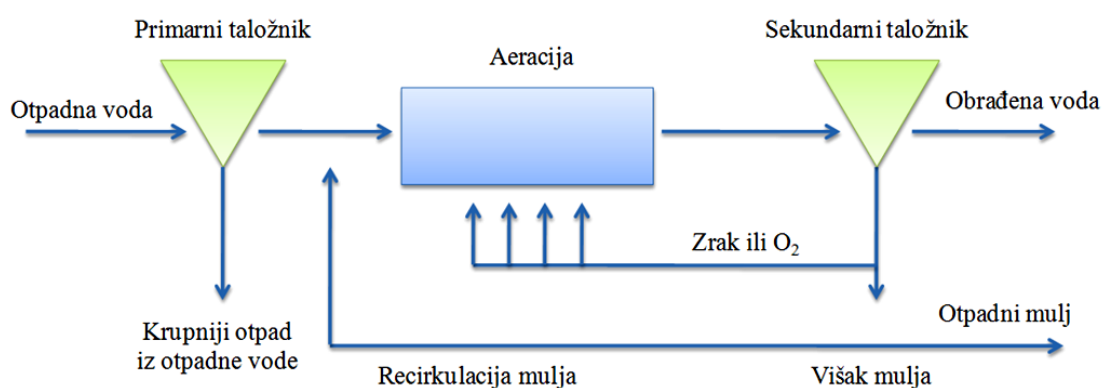
Aktivni mulj nastaje proizvodnjom aktivne mase mikroorganizama, koja ima mogućnost aerobne stabilizacije otpadnih tvari. Aktivni mulj predstavlja aerobni suspendirani sustav.^{15,16} Najčešće se koristi u biološkoj obradi otpadne vode jer sadrži najveći udio mješovite mikrobiološke zajednice.^{39,40} Aktivni mulj čine veliki broj u više slojeva raspoređenih mikroorganizama povezanih sa suspendiranim tvarima. Veće ili manje nakupine aktivnog mulja tvore pahuljice koje su negativnog naboja. One predstavljaju najvažniji element u procesu obrade otpadne vode. Nastajanje pahuljica ovisi o kakvoći otpadne vode, o koncentraciji otopljenog kisika, o sposobnosti samih stanica da stvaraju pahuljice te o hidrodinamičkim uvjetima sustava. Mikroorganizmi koji se nalaze u aktivnom mulju su bakterije, protozoe, rotifere, nematode, alge, plijesni, kvasci i metazoe. Protozoe su u aktivnom mulju predatori bakterija, dok je uloga rotifera u aktivnom mulju uklanjanje bakterija i čestica koje nisu vezane na pahuljice čime doprinose formiranju pahuljica. Bakterije iz aktivnog mulja imaju sposobnost metabolizirati kompleksne organske spojeve iz prirode. U aktivnom mulju mogu biti prisutne i nitaste bakterije koje dominiraju kada su kisik i dušik ograničeni, pri visokim koncentracijama ugljikohidrata u otpadnim vodama, pri niskim pH-vrijednostima i ako je vrijeme zadržavanja dugo. Njihovim prisustvom u mulju dolazi do povećanja volumena mulja.^{15,16,36}



Slika 2.2. Krivulja rasta mikroorganizama.

Krivulja rasta mikroorganizama odvija se u više faza, kao što prikazuje slika 2.2. Prva je lag faza ili faza prilagodbe i ovisi o okolišnim uvjetima u kojima se mikroorganizam nalazi. U ovoj fazi specifična brzina rasta iznosi nula. U eksponencijalnoj fazi specifična brzina rasta se povećava. U ovoj se fazi odvija rast i razmnožavanje stanica. Specifična brzina rasta svakog organizma povećava se u određenim uvjetima. Čimbenici koji utječu na rast svakog organizma su pH-vrijednost, temperatura, koncentracija otopljenog kisika u okolišu u kojem raste stanica. U stacionarnoj fazi specifična brzina rasta jednaka je specifičnoj brzini odumiranja. Slijedi faza endogene respiracije u kojoj je rast stanica zaustavljen zbog nedostatka hranjivih tvari ili promjene uvjeta medija koji utječu na metaboličku aktivnost. Specifična brzina rasta je negativna jer se broj živih stanica smanjuje odnosno stanice eksponencijalno odumiru.^{41,42}

Klasični postupak obrade otpadne vode aktivnim muljem (slika. 2.3.) odvija se u bioreaktoru bazenu aeracijom suspenzije aktivnog mulja i otpadne vode. Otpadna voda ulazi u taložnik gdje se odvaja krupniji otpad. Zatim otpadna voda ulazi u bioreaktor u kojem se odvija miješanje te se ostvaruju povoljni životni uvjeti za rast i razvoj ekosustava aktivnog mulja. Suspendirane čestice se vežu na mulj te odlaze u spremnik za taloženje gdje se obrađena otpadna voda odvaja od mulja koji se taloži. Dio mulja se ponovno vraća u spremnik za aeraciju i služi kao aktivator biološkog procesa, a ostatak odlazi na zbrinjavanje.^{15,16,43}



Slika 2.3. Klasični postupak obrade otpadne vode aktivnim muljem.

Nedostatci obrade su nastajanje velikih količina aktivnog mulja i velika potrošnja energije. Aktivni mulj je manje učinkovit za obradu otpadnih voda čije su

vrijednosti KPK veće od 4000 mg L⁻¹. Na učinkovitost aktivnog mulja utječu: vrijeme zadržavanja, temperatura, pH-vrijednost, otopljeni kisik, organsko opterećenje, prisutni mikroorganizmi i toksične tvari. Temperatura utječe na učinkovitosti aktivnog mulja. Povećanjem temperature broj bakterijskih vrsta se smanjuje. Iznad 65 °C aktivni mulj se inaktivira. Iz tog razloga procesnu otpadnu vodu visoke temperaturne vrijednosti prije obrade potrebno je ohladiti što zahtijeva dodatno vrijeme i troškove. Visoke koncentracije toksičnih tvari mogu biti inhibitori. Povećanjem stabilnosti aktivnih farmaceutskih tvari pada učinkovitost uklanjanja.⁹

2.4. SORPCIJA

Adsorpcija je sposobnost neke čvrste tvari zvane adsorbensa da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljene tvari iz otopina (adsorbat), formirajući tako molekularni ili atomski film kojeg nazivamo adsorbat. Ovaj pojam se često zamjenjuje s pojmom adsorpcije, međutim riječ je o sasvim drugačijem procesu. Oba procesa se mogu nazvati sorpcijama, dok suprotan proces zovemo desorpcijom. Adsorpcija se dešava u većini prirodnih, bioloških i kemijskih sustava, te je široko upotrebljavana u industriji. Tijekom obrade voda, proces sorpcije nalazi primjenu pri uklanjanju organskih onečišćenja i tvari nepoželjnog mirisa, okusa i boje. Količine suspendiranih čestica u vodenoj fazi te organskih i mineralnih tvari utječu na sorpciju farmaceutika. Sorpcija se može prikazati kao interakcija iona između dvije faze i ovisi o pH-vrijednosti.²⁸ Aktivni mulj predstavlja sorbens na koji se veže sorbat. Sorbat je supstrat odnosno otpadna voda koja sadrži onečišćujuće tvari koje treba ukloniti.³⁹ Vrijednost pH je vrlo važan čimbenik tijekom procesa sorpcije jer utječe na promjenu strukture površine mulja odnosno može izazvati promjenu površinskog naboja. Promjena temperature ima utjecaj na koeficijent raspodjele.⁴⁴

2.4.1. Biosorpcija

Biosorpcija kao grana znanosti započinje devedesetih godina u Kanadi, donošenjem raznih teorija o ovom procesu.¹⁸ Naziv biosorpcija ima značenje, što i sam prefix *bio-* označava, da je sorbens biološkog porijekla. Biosorpcija je fizikalno-kemijski proces u kojem se odvija interakcija sorbata s biološkim materijalom. Ona je

vrlo slična konvencionalnoj adsorpciji i ionskoj izmjeni, ali je razlika u adsorbensu. Odvija se brzo i ravnoteža se postiže u samo nekoliko minuta. Prva faza u uklanjanju onečišćenja otpadne vode je biosorpcija. Biološki materijal sa sorbatom ima mogućnost obnove i ponovnog korištenja. Stoga je važno odabrati desorpcijsko sredstvo koje će ukloniti sorbat iz sorbensa, a pri tome neće uništiti sorpcijska svojstva sorbensa. Biosorbens je obnovljiv, a proces je jednostavan i izuzetno učinkovit prilikom obrade razrijeđenih otpadnih voda. Nedostatci biosorbensa su kratak životni vijek i odgovarajući uvjeti. Obnovljivi sorbensi mogu biti bakterije, gljive, te biljnog i životinjskog porijekla. Imobilizirana biomasa povećava čvrstoću, poroznost, kapacitet i životni vijek sorbensa.¹⁸

2.4.2. Biosorpcijski potencijal

Biosorpcijski potencijal prikazuje se kao biosorpcijski kapacitet koji je izražen u mg g^{-1} , a ovisan je o uvjetima rada odnosno o temperaturi, pH-vrijednosti te koncentraciji sorbata i sorbensa. Maksimalan sorpcijski kapacitet određuje najpovoljniji sorbens.¹⁸ Ravnotežni kapacitet biosorpcije aktivnog mulja q_e (mg g^{-1}) prikazan je jednačbom 2.1.:⁴⁵

$$q_e = \frac{S_0 - S_e}{X} \quad (2.1.)$$

gdje S_0 prikazuje početnu koncentraciju supstrata (mg L^{-1}), S_e koncentraciju supstrata (mg L^{-1}), a X koncentraciju aktivnog mulja (mg L^{-1}).

Tijekom sorpcije prati se koncentracija sorbata vezana na sorbens, a prikazuje se Freundlichovom izotermom. Freundlichova izoterma opisuje proces sorpcije u višekomponentnim otopinama kao što su otpadne vode.^{4,40}

Freundlichova izoterma opisuje sorpciju spojeva na čvrstu površinu i ravnotežnu koncentraciju u vodenom mediju empirijskim izrazom (jednačba 2.2):^{4,40}

$$q_e = K_f \cdot S_e^{1/n} \quad (2.2)$$

gdje je q_e ravnotežna koncentracija sorbata na sorbensu (mg g^{-1}), K_f Freundlichov biosorpcijski koeficijent (L g^{-1}), n Freundlichova konstanta biosorpcije i S_e ravnotežna koncentracija sorbata u otopini (mg L^{-1}).

Freundlichova izoterma se može prikazati i u logaritamskom obliku (jednadžba 2.3.):⁴

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log S_e \quad (2.3)$$

Iz eksperimentalnih podataka se određuju konstante K_f i n .^{4,39}

Linearan oblik (jednadžba 2.4.) Freundlichove izoterme koristi se kada konstanta $1/n$ iznosi oko 1. Taj oblik opisuje sorpciju spojeva kada ne postoji specifična veza između sorbata i sorbensa.:

$$q_e = K_d \cdot S_e \quad (2.4)$$

gdje je K_d je koeficijent raspodjele (L g^{-1}).⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Aktivni mulj

Aktivni mulj, koji je korišten u pokusima biosorpcije, dopremljen je iz Uređaja za obradu otpadnih voda, Pliva Hrvatska d.o.o. Priređena početna koncentracija aktivnog mulja, izražena je preko vrijednosti suspendirane tvari odnosno koncentracije aktivnog mulja (X).

3.1.2. Farmaceutska otpadna voda

Farmaceutska otpadna voda s lokacije Savski Marof, Pliva Hrvatska d.o.o. u ovom radu korištena je za biološku obradu u šaržnim uvjetima. Koncentracija otpadne vode, S , koja predstavlja ukupno onečišćenje otpadne vode iz proizvodnje, izražena je preko vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK).

3.1.3. Mjerni instrumenti i oprema

U radu je korištena rotacijska tresilica Grant-bio PSU-10i, Engleska, za provedbe pokusa biosorpcije onečišćujućih tvari u farmaceutskoj otpadnoj vodi u šaržnim uvjetima. Vrijednost pH određivana je pH-metrom Sentix® 940, Multi 3430, WTW, Njemačka. Kemijska potrošnja kisika je određivana spektrofotometrijski, Hach, Model DR/2400, SAD. Sušionik Termo-Medicinski aparati, Hrvatska, korišten je za određivanje suhe tvari u uzorcima. Za precizno vaganje uporabljena je vaga Sartorius AG, Njemačka. Test toksičnosti je proveden na Lumistox 300, Dr Lange GmbH, Njemačka. Uzorak aktivnog mulja je pregledavan pomoću svjetlosnog mikroskopa (Olympus BX50, Olympus Optical Co. Ltd., Japan) opremljenog kamerom za snimanje mikrofotografija (Olympus DP 10 kamera). Aktivni mulj je aeriran pomoću pumpice za zrak, Tetrtec® APS 100, Njemačka.

3.2. METODE RADA

Pokusi su provedeni pomoću dvije različite koncentracije otpadne vode i različitih početnih koncentracija aktivnog mulja koji je u fazi endogene respiracije. Faza endogene respiracije je postignuta aeriranjem aktivnog mulja tijekom 24 sata. Nakon 24 sata aeracija je zaustavljena, aktivni mulj je ugušćen taloženjem tijekom 3 sata i odekantiran je supernatant. Provedena su dva pokusa P1 i P2 u odnosu na početne koncentracije otpadne vode koje su iznosile $S_{01} = 2228,9 \pm 413,4 \text{ mg L}^{-1}$ i $S_{02} = 1589,9 \pm 161,3 \text{ mg L}^{-1}$, označene kao S1 te S2. Početne koncentracije aktivnog mulja u oba pokusa iznosile su $X_{01} = 3,27 \pm 0,13 \text{ g L}^{-1}$, $X_{02} = 4,02 \pm 0,17 \text{ g L}^{-1}$, $X_{03} = 5,03 \pm 0,13 \text{ g L}^{-1}$, $X_{04} = 6,29 \pm 0,33 \text{ g L}^{-1}$ te $X_{05} = 7,50 \pm 0,68 \text{ g L}^{-1}$.

3.2.1. Proces biosorpcije

Pokusi biosorpcije provedeni su u Erlenmeyerovim tikvicama od 1,0 L na rotacijskoj tresilici s brzinom vrtnje 160 min^{-1} , pri temperaturi $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 minuta.



Slika 3.1. Rotacijska tresilica.

Erlenmeyerove tikvice su sadržavale po 500 mL suspenzije aktivnog mulja u fazi endogene respiracije početnih koncentracija od X1 do X5 i farmaceutske otpadne vode početnih koncentracija S1 i S2 u odnosu na P1 i P2. U uzorcima su određivani: pH-vrijednost, KPK, koncentracija aktivnog mulja i toksičnost te je provedena mikroskopska analiza.

3.2.2. Određivanje kemijske potrošnje kisika

Kemijska potrošnja kisika je pokazatelj ukupnog organskog opterećenja u uzorku otpadne vode. Postupak se temelji na principu oksidacije organskih tvari u uzorku s kalijevim bikromatom u sumporno kiselom mediju uz srebrov sulfat kao katalizator. Analiza se provodi kolorimetrijski u zatvorenim kivetama kuhanjem 2 sata u bloku za digestiju pri temperaturi 150 °C, a količina utrošenog kalijevog bikromata mjeri se spektrofotometrijski pri $\lambda = 670$ nm. KPK vrijednost se izražava kao ekvivalent kisika koji je proporcionalan utrošku kalijevog bikromata.⁴⁶

$$\text{KPK (mg L}^{-1}\text{)} = \text{očitanje (mg L}^{-1}\text{)} \times \text{razrjeđenje}$$
$$\text{razrjeđenje} = \frac{\text{ukupni volumen razrjeđenja (mL)}}{\text{volumen uzetog uzorka (mL)}}$$

Smetnje pri oksidaciji organskih tvari stvaraju prisutni kloridi koji se uklanjaju vezanjem u komplekse, a to se postiže dodavanjem živinog (II) sulfata neposredno prije zagrijavanja.

3.2.3. Određivanje koncentracije aktivnog mulja

Koncentracija aktivnog mulja određivana je iz poznatog volumena uzorka (10 mL) filtriranjem kroz membranski filter veličina pora 0,45 μm te sušenjem u sušioniku pri 105 °C do konstantne mase prema standardnoj metodi⁴⁶.

3.2.4. Određivanje toksičnosti farmaceutske otpadne vode

Za otpadnu vodu te na početku i kraju pokusa biosorpcije proveden je test toksičnosti pomoću bioluminiscentne bakterije *Vibrio fischeri*. Inhibicija

bioluminiscencije izmjerena je na Lumistox 300 (Dr Lange GmbH, Njemačka) nakon inkubacije od 30 min prema standardnoj metodi EN ISO 11348-3, 1998. Metoda se temelji na procjeni smanjenja fiziološke aktivnosti čiste kulture *Vibrio fischeri* u prisutnosti toksičnih tvari, u ovom slučaju farmaceutske otpadne vode. Kao mjera fiziološke aktivnosti koristi se prirodno svojstvo luminiscencije ove vrste bakterija.

Svaki put prije postavljanja testa pripremi se resuspenzija bakterijske kulture, te se izvodi test valjanosti bakterijske kulture pomoću referentne kivete (NaCl + bakterijska suspenzija) i test kivete ($K_2Cr_2O_7$ + bakterijska suspenzija). Sadržaj test kivete u odnosu na sadržaj referentne kivete mora biti između 20 % i 80 % luminiscencije. Suspendirana kultura bakterijskih stanica izlaže se rastućem nizu koncentracija toksične tvari, odnosno sve većem udjelu otpadne vode u smjesi, pri čemu se svi ostali parametri u testu održavaju konstantnima. Mjeri se intenzitet luminiscencije na početku testa i nakon 30 minuta. Instrument očitava dva rezultata efektivne koncentracije: EC_{20} i EC_{50} koji predstavljaju volumni udio (%) uzorka pri kojemu dolazi do 20 %-tnog i 50%-tnog pada luminiscencije. U pokusima biosorpcije, u obzir se uzimao rezultat EC_{50} .

Jedinica toksičnosti (eng. *toxicity units*, TU) se izračunava prema jednadžbi $TU = 100 \times (EC_{50})^{-1}$. Prema definiranoj skali, uzorci su klasificirani kao ‘netoksični’ (0, NT), ‘blago toksični’ (<1, BT), ‘toksični’ (1–10, T), ‘vrlo toksični’ (11–100, VT), i ‘ekstremno toksični’ (>100, ET).⁴⁷

3.2.5. Mikroskopska analiza

Morfološke karakteristike uzorka suspenzije aktivnog mulja su određivane mikroskopskom analizom. Uzorak je uziman na početku i na kraju pokusa te odmah pregledavan pomoću mikroskopa. Vlažni preparat pripremljen je nanošenjem kapljice uzorka suspenzije sterilnom pipetom na predmetnicu. Preparat je pokriven pokrovnicom i promatran pod mikroskopom pri povećanjima od 100×. Snimane su mikrofotografije u prolaznoj svjetlosti.

4. REZULTATI

4.1. PROCES BIOSORPCIJE

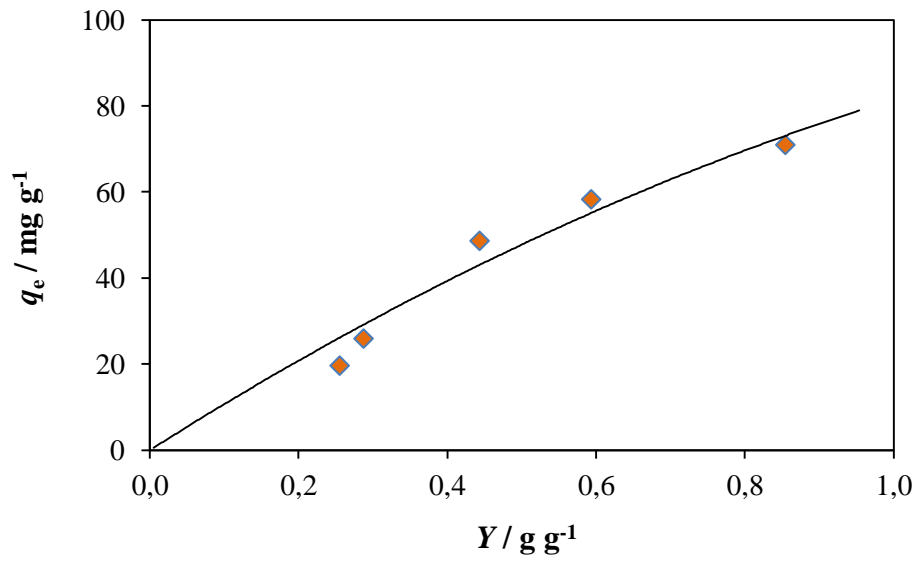
Postupkom opisanim u poglavljima 3.2.1. - 3.2.4. proveden je pokus biosorpcije pomoću dvije različite početne koncentracije farmaceutske otpadne vode i različitih početnih koncentracija aktivnog mulja u fazi endogene respiracije. Provedena su dva pokusa P1 i P2. U pokusu P1 početna koncentracija supstrata iznosila je $S_{01} = 2228,9 \pm 413,4 \text{ mg L}^{-1}$ i označena je kao S1. U pokusu P2 početna koncentracija supstrata iznosila je $S_{02} = 1589,9 \pm 161,3 \text{ mg L}^{-1}$ i označena je kao S2. U P1 i P2 priređeno je pet različitih početnih koncentracije aktivnog mulja od $3,27 \pm 0,13$ do $7,50 \pm 0,68 \text{ g L}^{-1}$ označenih s X1-X5.

4.1.1. Pokus P1

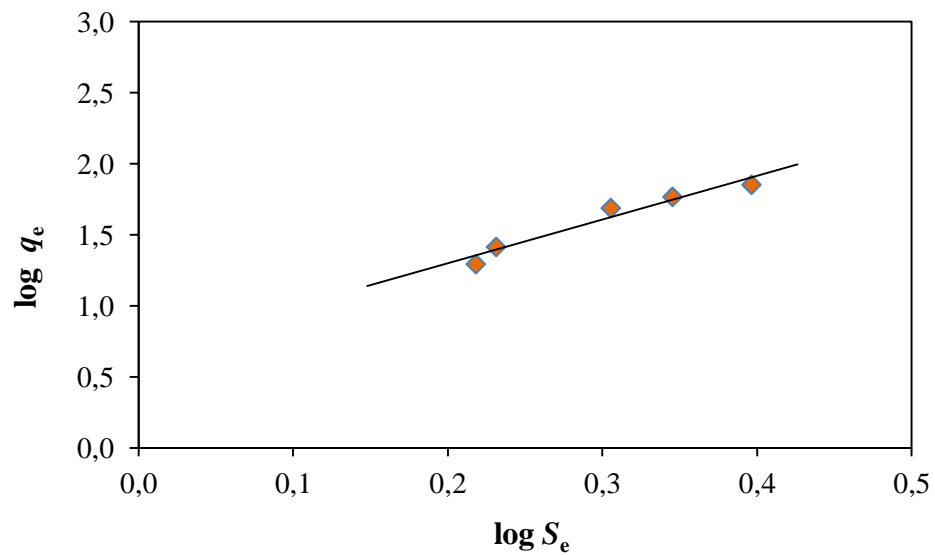
U pokusu P1 provedena je biosorpcija farmaceutske otpadne vode početne koncentracije supstrata $S_{01} = 2228,9 \pm 413,4 \text{ mg L}^{-1}$. Rezultati su prikazani u tablicama 4.1.-4.3. i slikama 4.1.-4.5.

Tablica 4.1. Rezultati procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode s aktivnim muljem u endogenoj fazi u P1.

| Pokus P1 # | $X_0 / \text{g L}^{-1}$ | $S_e / \text{mg L}^{-1}$ | $q_e / \text{mg g}^{-1}$ | $Y / \text{g g}^{-1}$ |
|-----------------------|---|--|--|---|
| X1 | 3,18 | 2491,0 | 70,96 | 0,85 |
| X2 | 4,14 | 2214,7 | 58,29 | 0,59 |
| X3 | 5,12 | 2020,0 | 48,63 | 0,44 |
| X4 | 6,52 | 1703,0 | 25,92 | 0,29 |
| X5 | 7,02 | 1652,2 | 19,63 | 0,25 |



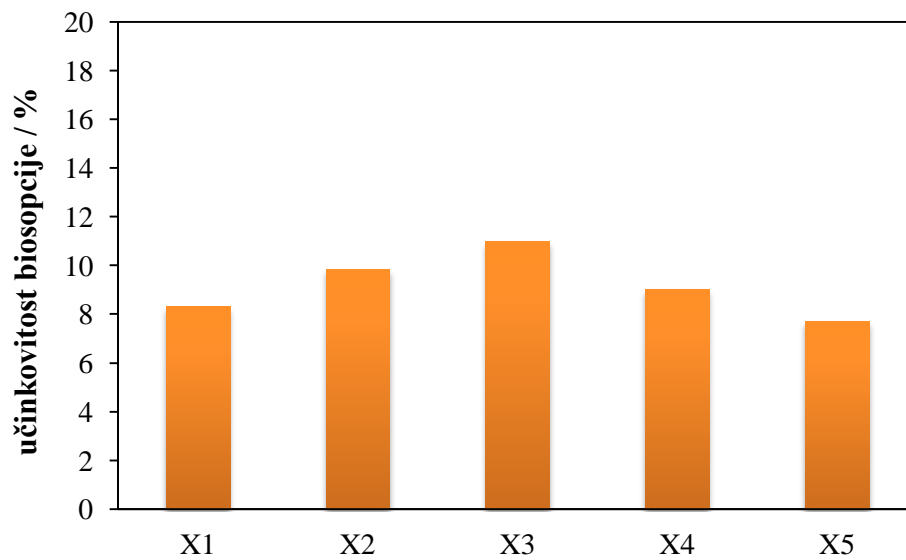
Slika 4.1. Grafički prikaz promjene ravnotežnog kapaciteta biosorpcije i koeficijenta iskorištenja za X1-X5 i S1 u P1.



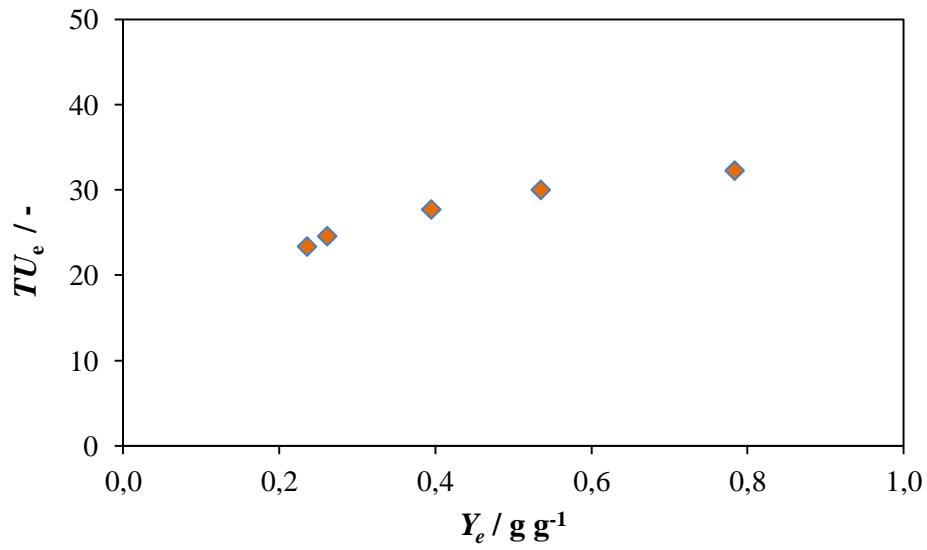
Slika 4.2. Grafički prikaz logaritamskog oblika Freundlichove izoterme u procesu biosorpcije za S1 u P1.

Tablica 4.2. Vrijednosti konstanti Freundlichove izoterme u pokusu P1.

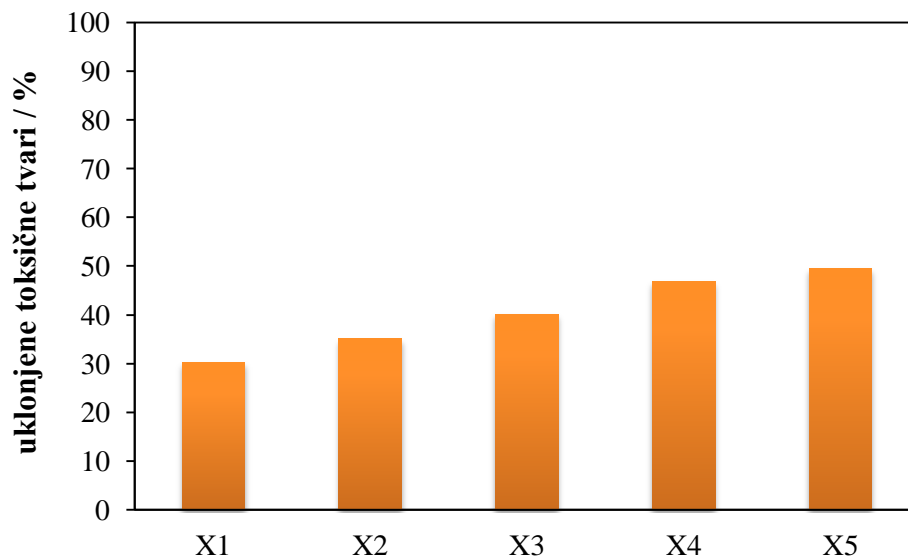
| Pokus # | $K_f / \text{L g}^{-1}$ | $n / -$ | R^2 |
|---------|-------------------------|---------|-------|
| P1 | 4,80 | 0,33 | 0,950 |



Slika 4.3. Grafički prikaz učinkovitosti biosorpcije u odnosu na početne koncentracije aktivnog mulja X1-X5 za S1 u P1.



Slika 4.4. Grafički prikaz promjene utjecaja toksičnosti farmaceutskih otpadnih voda i koeficijenta iskorištenja u ravnotežnim uvjetima za X1-X5 i S1 u P1.



Slika 4.5. Grafički prikaz uklonjenih toksičnih tvari iz farmaceutske otpadne vode u odnosu na početne koncentracije aktivnog mulja X1-X5 za S1 u P1.

Tablica 4.3. Srednje vrijednosti za pH i temperaturu u procesu biosorpcije za S1 u P1.

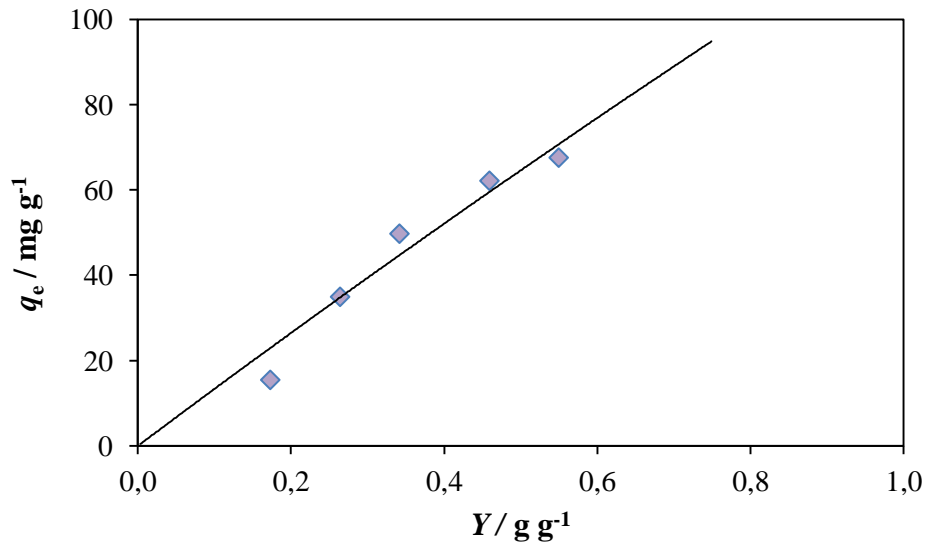
| Pokus P1 # | pH / - | T / °C |
|-----------------------|---------------|---------------|
| X1 | 7,43 ± 0,84 | 23,2 ± 0,28 |
| X2 | 8,06 ± 0,02 | 23,7 ± 0,14 |
| X3 | 7,96 ± 0,07 | 23,4 ± 0,28 |
| X4 | 7,96 ± 0,07 | 23,8 ± 0,11 |
| X5 | 7,89 ± 0,15 | 22,8 ± 0,34 |

4.1.2. Pokus P2

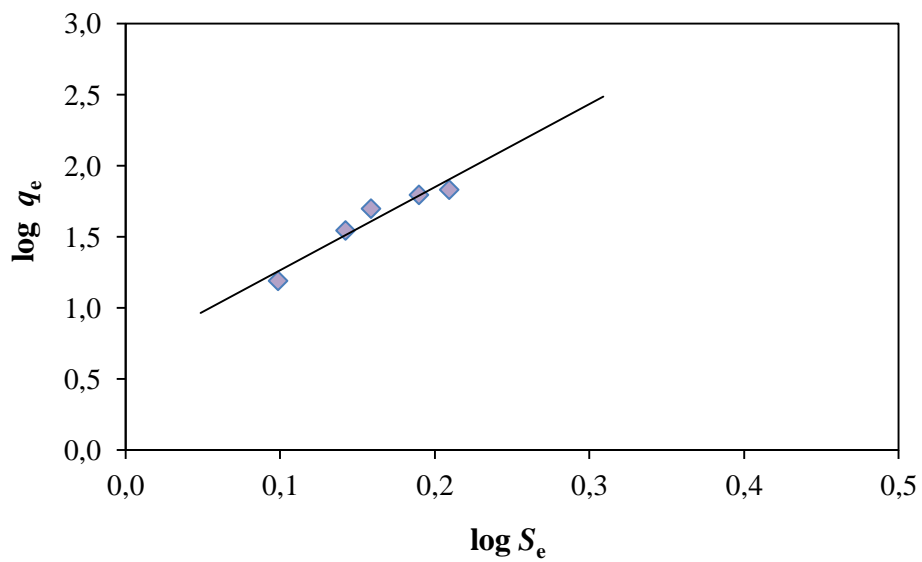
U pokusu P2 provedena je biosorpcija farmaceutske otpadne vode početne koncentracije supstrata $S_{02} = 1589,9 \pm 161,3 \text{ mg L}^{-1}$. Rezultati su prikazani u tablicama 4.4.-4.6. i slikama 4.6.-4.10

Tablica 4.4. Rezultati procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode s aktivnim muljem u endogenoj fazi u P2.

| Pokus P2 # | $X_0 / \text{g L}^{-1}$ | $S_e / \text{mg L}^{-1}$ | $q_e / \text{mg g}^{-1}$ | $Y / \text{g g}^{-1}$ |
|-----------------------|---|--|--|---|
| X1 | 3,36 | 1619,0 | 67,56 | 0,55 |
| X2 | 3,90 | 1547,7 | 62,14 | 0,46 |
| X3 | 4,94 | 1441,0 | 49,73 | 0,34 |
| X4 | 6,06 | 1387,3 | 34,93 | 0,26 |
| X5 | 7,98 | 1254,7 | 15,46 | 0,17 |



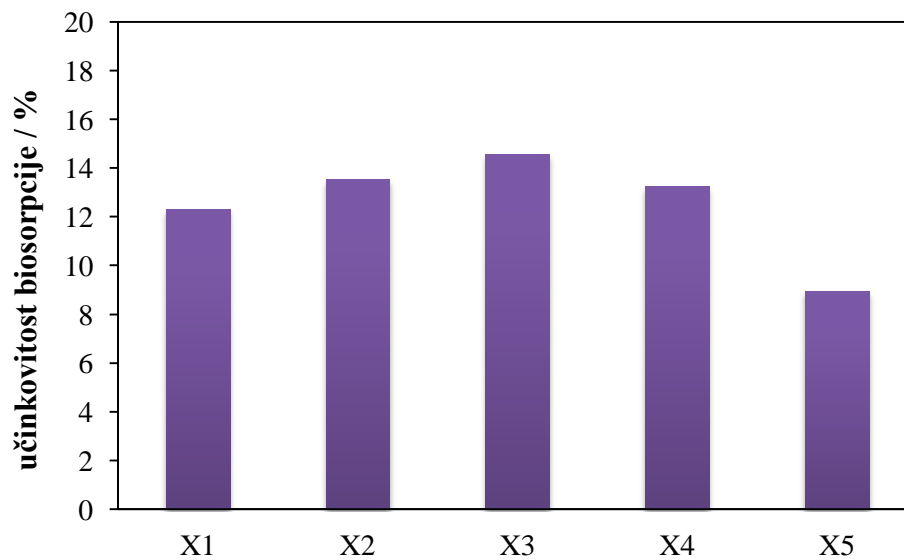
Slika 4.6. Grafički prikaz promjene ravnotežnog kapaciteta biosorpcije i koeficijenta iskorištenja za X1-X5 i S2 u P2.



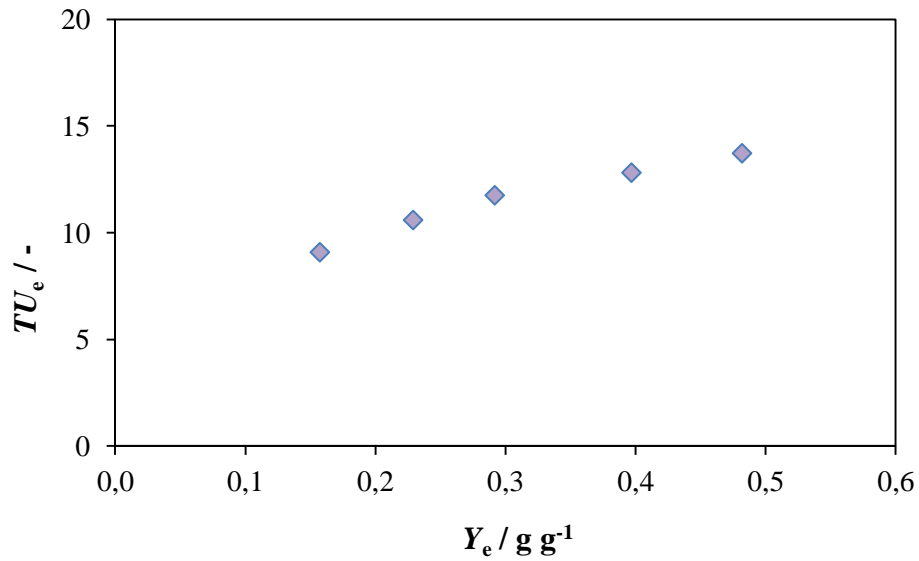
Slika 4.7. Grafički prikaz logaritamskog oblika Freundlichove izoterme u procesu biosorpcije za S2 u P2.

Tablica 4.5. Vrijednosti konstanti Freundlichove izoterme u pokusu P2.

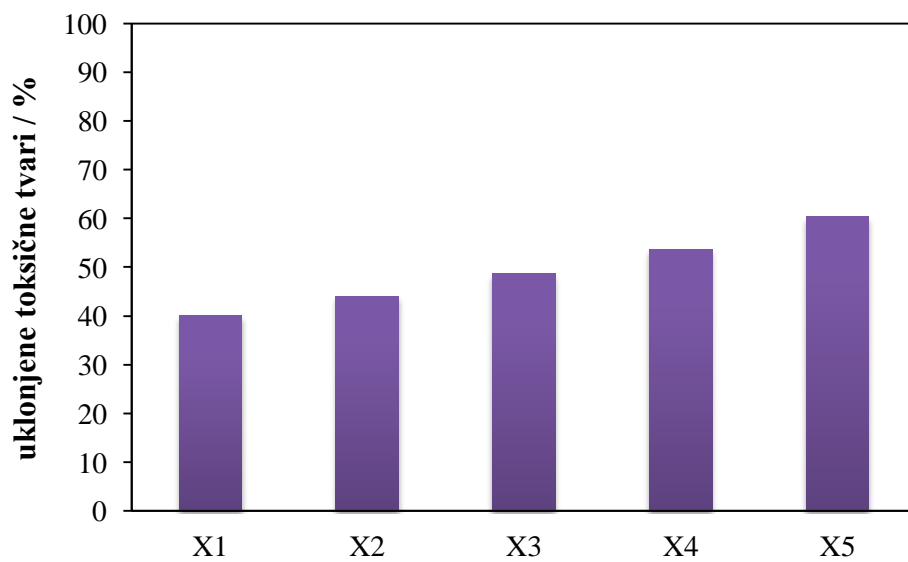
| Pokus # | $K_f / \text{L g}^{-1}$ | $n / -$ | R^2 |
|---------|-------------------------|---------|-------|
| P2 | 4,77 | 0,17 | 0,931 |



Slika 4.8. Grafički prikaz učinkovitosti biosorpcije u odnosu na početne koncentracije aktivnog mulja X1-X5 za S2 u P2.



Slika 4.9. Grafički prikaz promjene utjecaja toksičnosti farmaceutskih otpadnih voda i koeficijenta iskorištenja u ravnotežnim uvjetima za X1-X5 i S2 u P2.



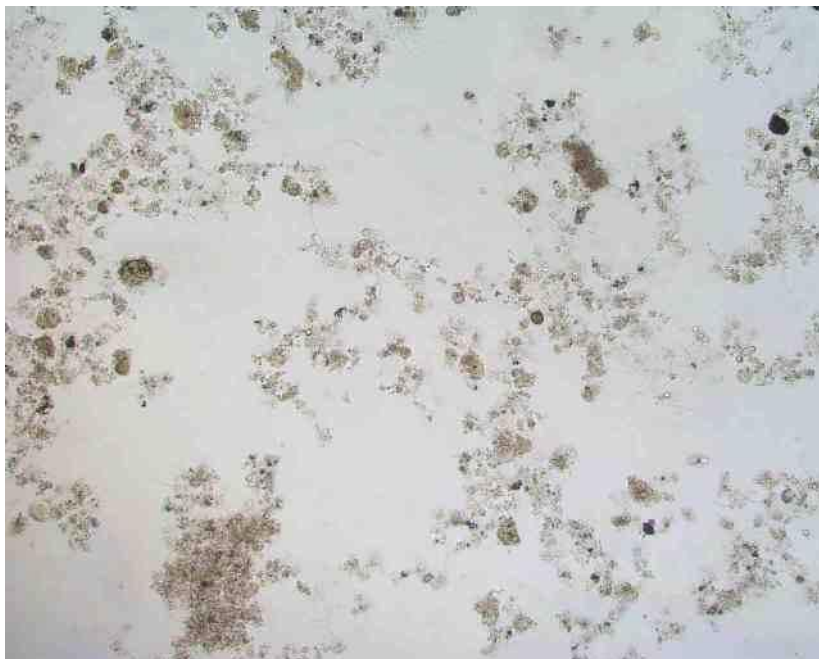
Slika 4.10. Grafički prikaz uklonjenih toksičnih tvari iz farmaceutske otpadne vode u odnosu na početne koncentracije aktivnog mulja X1-X5 za S2 u P2.

Tablica 4.6. Srednje vrijednosti za pH i temperaturu u procesu biosorpcije za S2 u P2.

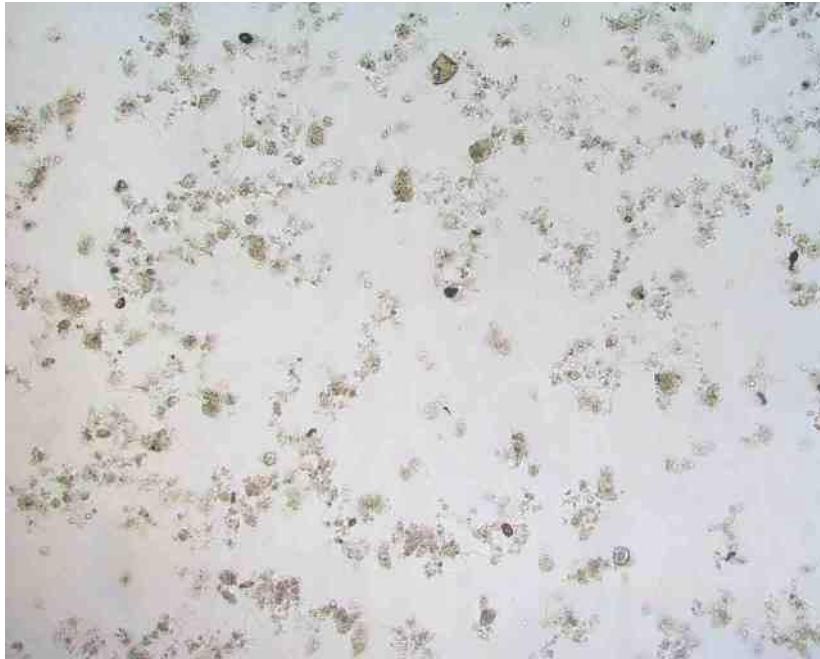
| Pokus P2 # | pH / - | T / °C |
|-----------------------|---------------|---------------|
| X1 | 7,90 ± 0,08 | 23,1 ± 0,18 |
| X2 | 7,94 ± 0,04 | 23,1 ± 0,15 |
| X3 | 7,94 ± 0,01 | 22,9 ± 0,28 |
| X4 | 7,88 ± 0,10 | 23,3 ± 0,14 |
| X5 | 7,82 ± 0,11 | 22,9 ± 0,14 |

4.1.3. Mikroskopska analiza

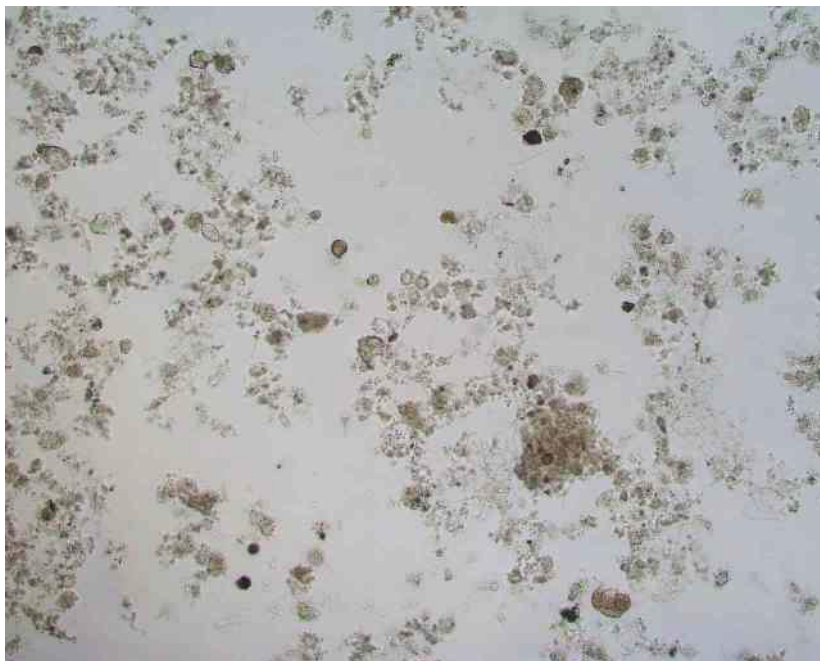
U radu je provedena mikroskopska analiza kako je opisano u poglavlju 3.2.4. Rezultati su prikazani slikama 4.11.-4.14.



Slika 4.11. Mikrofotografija aktivnog mulja na početku procesa biosorpcije farmaceutске otpadne vode za X3 u P1, P=100×.



Slika 4.12. Mikrofotografija aktivnog mulja na kraju procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode za X3 u P1, P=100×.



Slika 4.13. Mikrofotografija aktivnog mulja na početku procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode za X4 u P2, P=100×.



Slika 4.14. Mikrofotografija aktivnog mulja na kraju procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode za X4 u P2, P=100×.

5. RASPRAVA

5.1. PROCES BIOSORPCIJE

Porast broja stanovništva potaknuo je napredak medicine te je time povećana briga o zdravlju čija je posljedica povećana potrošnja i upotreba lijekova. Osim potencijalno negativnog učinka na zdravlje ljudi, farmaceutici mogu utjecati i na povećanje otpornosti različitih mikroorganizama. Za razliku od drugih industrija, farmaceutska industrija stvara jedinstvene otpadne tokove zbog niza lijekova proizvedenih u svakom procesu. Poznati sastav farmaceutske otpadne vode olakšava mogućnost odabira obrade. Biološka obrada je učinkovita te ekološki i ekonomski najprihvatljivija. Jedna od takvih obrada je obrada s aktivnim muljem. Biosorpcija je fizikalno-kemijski proces u kojem se odvija interakcija supstrata s biomasom. Obradom otpadne vode aktivni mulj biosorpcijom dodatno smanjuje organsko opterećenje u otpadnoj vodi.^{2,7,9,12,18,41}

U ovom radu je istražen biosorpcijski potencijal aktivnog mulja u fazi endogene respiracije pri obradi farmaceutske otpadne vode.

5.1.1. Pokus P1

Biosorpcijski potencijal prikazuje se kao biosorpcijski kapacitet koji je ovisan o uvjetima rada, koncentracijama sorbata i sorbenta te o temperaturi i pH-vrijednosti. U pokusu P1 biosorpcija je provedena u šaržnim uvjetima pomoću farmaceutske otpadne vode početne koncentracije $S_{01} = 2228,9 \pm 413,4 \text{ mg L}^{-1}$ i početnih koncentracija aktivnog mulja u fazi endogene respiracije, X1-X5.

Tablica 4.1. prikazuje rezultate procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode s aktivnim muljem u fazi endogene respiracije. Iz rezultata je vidljivo kako se povećanjem početnih koncentracija aktivnog mulja od $3,18 \text{ g L}^{-1}$ do $7,02 \text{ g L}^{-1}$ smanjuju vrijednosti ravnotežne koncentracije supstrata od $2491,0 \text{ mg L}^{-1}$ do $1652,2 \text{ mg L}^{-1}$. Povećanjem koncentracije aktivnog mulja povećava se specifična površina mulja što omogućava i veću sorpciju supstrata. Ravnotežni kapacitet biosorpcije, q_e , ovisi o koncentracijama supstrata i aktivnog mulja.⁴⁵ Prema jednadžbi 2.1. izračunata je vrijednost ravnotežnog kapaciteta biosorpcije koji se kretao u rangu od $19,63 \text{ mg g}^{-1}$

¹ do 70,96 mg g⁻¹. Povećanjem koncentracije aktivnog mulja vrijednosti q_e se smanjuju jer se smanjuje i količina sorbirane tvari po jedinici mase sorbensa odnosno aktivnog mulja. Odnosno povećava se specifična površina sorbensa koja nije u potpunosti iskorištena što uzrokuje smanjenje ravnotežnog kapaciteta biosorpcije. Koeficijent iskorištenja, Y , predstavlja koncentraciju biomase po jedinici uklonjenog supstrata. U tablici 4.1. vidljivo je smanjenje vrijednosti koeficijenta iskorištenja od 0,85 g g⁻¹ od 0,27 g g⁻¹ u odnosu na X1-X5. Budući da se proces sorpcije temelji na koncentriranju tvari iz otopine na površini sorbensa, aktivna površina je jedan od glavnih čimbenika koji utječu na sorpcijski kapacitet sorbensa. Općenito je sorpcijski kapacitet sorbensa proporcionalan njihovoj specifičnoj površini što znači da sorpcija tvari raste s povećanjem površine.^{4,15,18}

Slika 4.1. prikazuje promjenu ravnotežnog kapaciteta biosorpcije u ovisnosti o koeficijentu iskorištenja za X1-X5 i S1 u P1. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da se povećanjem ravnotežnog kapaciteta sorpcije povećava i koeficijent iskorištenja u području nižih početnih koncentracija aktivnog mulja. Ovaj proces se može opisati jednadžbom polinoma drugog stupnja $y = -28,141x^2 + 109,57x$ iz koje je dobivena vrijednost brzine biosorpcije odnosno uklanjanja supstrata po jedinici mase aktivnog mulja i koja iznosi $k_1=219,1 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ uz zadovoljavajuću vrijednost R^2 od 0,947.

Slika 4.2. prikazuje logaritamski oblik Freundlichove izoterme (jednadžba 2.3.) u procesu biosorpcije za S1 u P1. Logaritmiranjem jednadžbe 2.2. dobiva se jednadžba pravca iz kojeg se izračunavaju Freundlichove konstante K_f i n . Freundlichova izoterma dobro opisuje proces sorpcije u višekomponentnim otopinama kao što su otpadne vode.^{4,40} U tablici 4.2. prikazane su vrijednosti konstanti Freundlichove izoterme u pokusu P1. Vrijednost K_f ukazuje na biosorpcijski kapacitet i što je ona veća, veći je i biosorpcijski kapacitet, dok n prikazuje intenzitet sorpcije supstrata na aktivni mulj.⁴⁰ U P1 vrijednosti K_f i n iznose 4,80 L g⁻¹ i 0,33. Proces biosorpcije u P1 može se opisati Freundlichovim modelom što pokazuje visoka vrijednost R^2 koja iznosi 0,950.

Farmaceutske otpadne vode sadrže različite skupine spojeva koji utječu na učinkovitost biosorpcije.⁴¹ Slika 4.3. prikazuje učinkovitost biosorpcije u ovisnosti o početnim koncentracijama aktivnog mulja. Iz grafičkog prikaza je vidljivo kako je najveća vrijednost učinkovitosti od 11 % postignuta pri početnoj koncentraciji aktivnog mulja X3. Učinkovitost je u prosjeku iznosila $9,2 \pm 1,3 \%$ za X1-X5.

Kod farmaceutskih otpadnih voda važno je ukloniti ili smanjiti koncentracije organskih i anorganskih spojeva koji mogu biti potencijalno toksični.¹⁵ Slika 4.4. prikazuje promjenu utjecaja toksičnosti farmaceutskih otpadnih voda u ovisnosti o ravnotežnom koeficijentu iskorištenja. U području viših početnih koncentracija aktivnog mulja povećana je sorpcija toksičnih tvari. Toksičnost se smanjila u prosjeku za $18,6 \pm 0,26$ do kraja pokusa P1. Vrijednost jedinice toksičnosti TU u ravnotežnim uvjetima kretala se od 23,4 do 32,3 što ukazuje da su farmaceutske otpadne vode prema definiranoj skali⁴⁷ vrlo toksične. Postotak uklonjenih toksičnih tvari iz farmaceutske otpadne vode u ovisnosti o početnim koncentracijama aktivnog mulja za S1 u P1 prikazan je slikom 4.5. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako se povećanjem početne koncentracije aktivnog mulja X1-X5 povećava postotak uklonjenih toksičnih tvari iz supstrata od 30,2 do 49,5 %.

U tablici 4.3. prikazane su srednje vrijednosti za pH i temperaturu u procesu biosorpcije farmaceutske otpadne vode za S1 i X1-X5 u P1. U odnosu na početne koncentracije aktivnog mulja nema značajnije promjene u pH-vrijednosti koja je u prosjeku iznosila $7,86 \pm 0,25$. Temperatura je u P1 bila gotovo konstantna i u prosjeku iznosila 23,4 °C.

5.1.2. Pokus P2

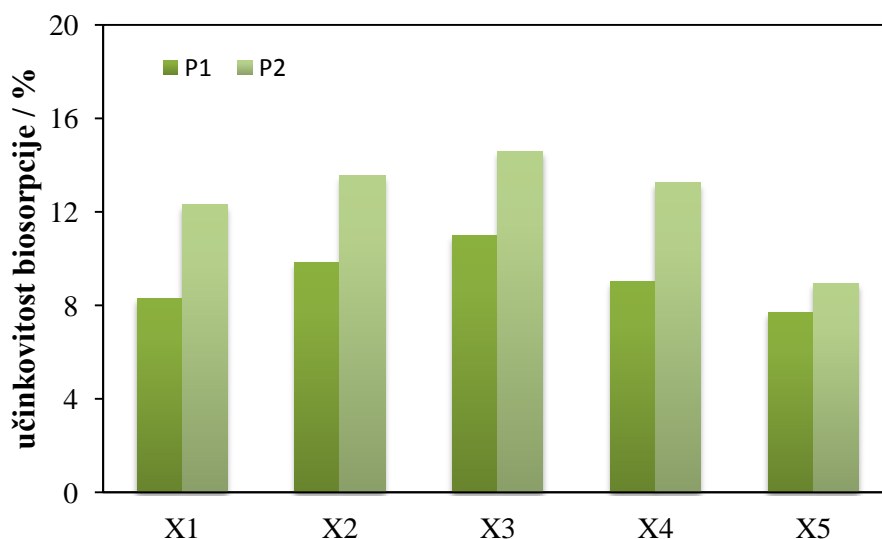
U pokusu P2 biosorpcija je provedena u šaržnim uvjetima pomoću farmaceutske otpadne vode početne koncentracije $S_{02} = 1589,9 \pm 161,3 \text{ mg L}^{-1}$ i početnih koncentracija aktivnog mulja u fazi endogene respiracije, X1-X5.

Iz rezultata procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode s aktivnim muljem u endogenoj fazi u P2 prikazanih u tablici 4.4. vidljivo je kako se povećanjem početnih koncentracija aktivnog mulja od $3,36 \text{ g L}^{-1}$ do $7,98 \text{ g L}^{-1}$ smanjuju vrijednosti ravnotežne koncentracije supstrata od $1619,0 \text{ mg L}^{-1}$ do $1254,7 \text{ mg L}^{-1}$. Kao i u P1, vrijednosti ravnotežnog kapaciteta biosorpcije i koeficijenta iskorištenja smanjuju se povećanjem početnih koncentracija aktivnog mulja X1-X5. Usporedbom pokusa P1 i P2, vrijednosti S_e , q_e i Y znatno su niže u P2 na što je utjecala i početna koncentracija supstrata S2 koja je bila niža za 25 % u odnosu na S1. Vrijednost q_e povećava se sa smanjenjem početnih koncentracija aktivnog mulja, a predstavlja funkciju koncentracije mulja odnosno ravnotežni sorpcijski kapacitet koji je u linearnoj korelaciji s opterećenjem mulja. Ova tvrdnja dokazana i u procesima biosorpcije

farmaceutске otpadne vode, jer kada dostigne određenu vrijednost, q_e postaje konstantan.⁴⁵

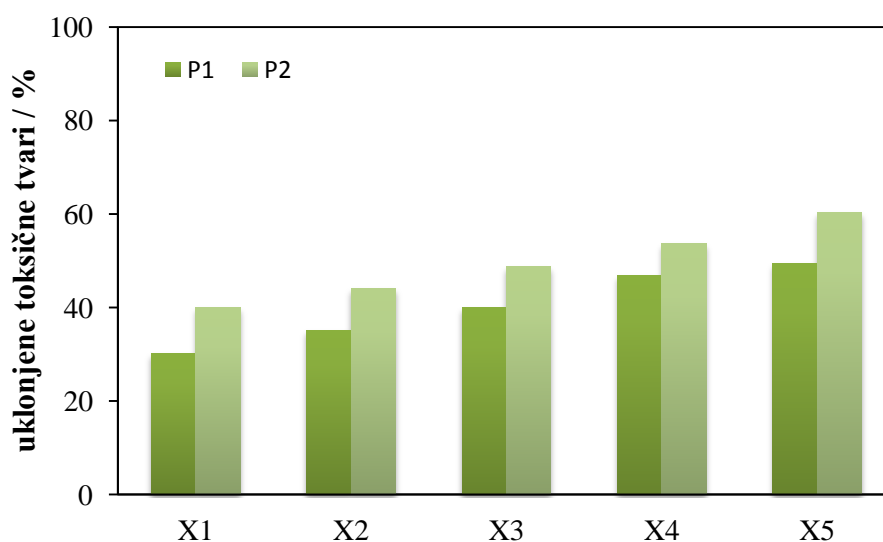
Slika 4.6. prikazuje promjene ravnotežnog kapaciteta biosorpcije u ovisnosti o koeficijentu iskorištenja za X1-X5 i S2 u P2 opisane polinomom drugog stupnja. Kao i u P1, smanjenjem koncentracije biomase povećava se vrijednost q_e . Iz jednadžbe polinoma drugog stupnja $y = -10,508x^2 + 134,42x$ dobiva se vrijednost za brzinu biosorpcije koja iznosi $k_2=268,8 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ uz zadovoljavajuću vrijednost R^2 od 0,945. Vrijednost brzina uklanjanja supstrata po jedinici mase aktivnog mulja je veća za 18,5 % u P2 u odnosu na P1.

Logaritamski oblik Freundlichove izoterme (jednadžba 2.3.) u procesu biosorpcije za S2 u P2 prikazan je slikom 4.7. Kao i u P1 (slika 4.2.) logaritmiranjem jednadžbe 2.2. dobiva se jednadžba pravca iz kojeg se izračunavaju Freundlichove konstante K_f i n . Tablica 4.5. prikazuje vrijednosti konstanti Freundlichove izoterme K_f i n koje iznose $4,77 \text{ L g}^{-1}$ i $0,17$ u pokusu P2. Vrijednosti K_f približno su jednake u oba pokusa odnosno biosorpcijski kapacitet je isti za S1 i S2 u odnosu na X1-X5. Intenzitet sorpcije n je niži u P2, jer je i koncentracija supstrata S2 niža u odnosu na S1 u P1. Sorpcijska konstanta n raste s povećanjem koncentracije otopine.^{15,18} Proces biosorpcije u P2 može se opisati Freundlichovim modelom pokazuje visoka vrijednost R^2 koji iznosi 0,931.



Slika 5.1. Učinkovitost procesa biosorpcije za X1-X5 u P1 i P2.

Slika 4.8. prikazuje učinkovitosti biosorpcije u ovisnosti o početnim koncentracijama aktivnog mulja X1-X5 za S2 u P2. Iz grafičkog prikaza je vidljivo kako je najveći postotak učinkovitosti od 14,6 % postignut pri početnoj koncentraciji aktivnog mulja X3 odnosno u prosjeku je iznosila $12,5 \pm 2,2$ za X1-X5. Učinkovitost uklanjanja farmaceutika kretala se od 7,7 do 14,6 % u P1 i P2 što odgovara rasponu uklanjanja farmaceutika 6,5-20 %.⁴ Usporedba učinkovitosti pokusa P1 i P2 za X1-X5 prikazana je u slici 5.1. Iz rezultata je vidljivo da je veća učinkovitost procesa biosorpcije postignuta u P2. U oba pokusa najveća učinkovitost procesa biosorpcije postignuta je pri početnoj koncentraciji aktivnog mulja X3. Optimalan početna koncentracija aktivnog mulja za proces biosorpcije iznosi $5,03 \pm 0,13 \text{ g L}^{-1}$.



Slika 5.2. Uklonjene toksične tvari u procesu biosorpcije za X1-X5 u P1 i P2.

Toksične tvari mogu utjecati na biološku aktivnost sustava za obradu.⁹ Slika 4.9. prikazuje promjenu utjecaja toksičnosti farmaceutskih otpadnih voda i koeficijenta iskorištenja u ravnotežnim uvjetima za X1-X5 i S2 u P2. Do kraja pokusa P2 toksičnost se smanjila u prosjeku na $11,6 \pm 1,8$. Vrijednost jedinice toksičnosti TU kretala se od 9,08 do 13,7 što ukazuje da su farmaceutske otpadne vode prema definiranoj skali⁴⁷ toksične i vrlo toksične ovisno o X1-X5. odnosno toksičnost je niža u području viših početnih koncentracija aktivnog mulja. Povećanjem početnih koncentracija aktivnog mulja povećava se postotak uklonjenih toksičnih tvari iz farmaceutske otpadne vode (slika 4.10.) koji se u P2 kretao od 40,1 do 60,3 %. Usporedba uklonjenih toksičnih tvari u procesu biosorpcije za X1-X5 u P1 i P2

prikazana je u slici 5.2. U oba pokusa postotak uklonjenih toksičnih tvari raste s povećanjem početnih koncentracija aktivnog mulja. U prosjeku je za 18,3 % niža toksičnost na kraju pokusa u P2 u odnosu na P1.

U tablici 4.6. prikazane su srednje vrijednosti za pH i temperaturu u procesu biosorpcije farmaceutske otpadne vode za S2 i X1-X5 u P2. U odnosu na početne koncentracije aktivnog mulja nema značajnije promjene pH-vrijednosti koja je u prosjeku iznosila $7,90 \pm 0,05$ što odgovara pH-vrijednostima pri obradi farmaceutske otpadne vode.^{2,11,12,23} Temperatura je u P2 bila gotovo konstantna i u prosjeku je iznosila 23,1 °C.

5.1.3. Mikroskopska analiza

Morfološke karakteristike uzorka suspenzije aktivnog mulja su određivane mikroskopskom analizom. Slike 4.11.-4.14. prikazuju mikrofotografije aktivnog mulja na početku i na kraju procesa biosorpcije farmaceutske otpadne vode za X3 i X4 u P1 i P2. Na mikrofotografijama koje prikazuju aktivni mulj na početku pokusa (slike 4.11. i 4.13.) uočava se samo razlika u gustoći pahuljica što omogućava da se iz mikroskopske analize može pretpostaviti da je koncentracija aktivnog mulja u X4 veća od X3. Na kraju pokusa pahuljice su homogenije raspršene i za X3 i X4 kako je prikazano slikama 4.12. i 4.14. na što su utjecali uvjeti miješanja. Proces biosorpcije nije utjecao na morfologiju aktivnog mulja.³⁶

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja biosorpcije farmaceutske otpadne vode u šaržnim uvjetima može se zaključiti:

1. Povećanjem početnih koncentracija aktivnog mulja povećava se specifična površina mulja što omogućava veću sorpciju supstrata.
2. Vrijednost koeficijenta iskorištenja iznosio je od 0,17 do 0,85 g g⁻¹ u oba pokusa.
3. Proces biosorpcije može se opisati Freundlichovim modelom što pokazuje visoka vrijednost R².
4. Učinkovitost procesa biosorpcije je u prosjeku iznosila 9,2 i 12,5 %.
5. Povećanjem početne koncentracije aktivnog mulja povećava postotak uklonjenih toksičnih tvari do 60,3 %.
6. Optimalna početna koncentracija aktivnog mulja u procesu biosorpcije za oba pokusa iznosi 5,03 g L⁻¹.
7. Vrijednost pH je u prosjeku iznosila 7,88 ± 0,14.
8. Pokusi biosorpcije provedeni su pri temperaturi od 23,2 °C.
9. Aktivni mulj pokazuje biosorpcijski potencijal u obradi farmaceutskih otpadnih voda što može značajno doprinijeti zaštiti okoliša u cilju zbrinjavanja farmaceutskih otpadnih tokova.

7. LITERATURA

1. Zakon o vodama, NN 14/2014.
2. Saleem, M., Pharmaceutical wastewater treatment: A physicochemical study, *Journal of Research (Science)*, 18 (2007) 125-134.
3. Enick, O. V., Moore, M. M., Assessing the assessments: Pharmaceuticals in the environment, *Environmental Impact Assessment Review*, 27 (2007) 707-729.
4. Yang, S. F., Lin, C. F., Lin, A. Y. C., Hong, P. K. A., Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions, *Water research*, 45 (2011) 3389-3387.
5. Utrilla, J. R., Polo, M. S., Garcia, M. A. F., Joya, G. P., Perez, R. O., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water, *Chemosphere*, 93 (2013) 1268-1287.
6. Deblonde, T., Leguille, C. C., Hartemann, P., Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (2011) 442-448.
7. Khetan, S., Collins, T., Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2319-2364.
8. Deziel, N., Pharmaceuticals in wastewater treatment plant effluent waters, *Morris Undergraduate Journal*, Minnesota, 2014.
9. Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., Morrissey, A., Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, *International Journal of Environment Science and Technology*, 8 (2011) 649-666.
10. Rana, R. S., Singh, P., Kandari, V., Singh, R., Dobhal, R., Gupta, S., A review on characterization and bioremediation of pharmaceutical industries' wastewater: an Indian perspective, *Applied Water Science*, 2014.
11. Sreekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 2534-2539.
12. Chittala, G., Mogadati, P. S., Performance studies on a pharmaceutical wastewater treatment plant with a special reference to total dissolved solids removal, *International Journal of Life Sciences Biotechnology and Pharma Research*, 1 (2012) 103-112.
13. Williams, E. S., Brooks, B. W., Environmental risk assessment for human pharmaceuticals: Human health risk assessment for pharmaceuticals in the

- environment: Existing practice, uncertainty and future directions, *Emerging topics in ecotoxicology* 4, 2012.
14. Semrany, S., Favier, L., Djelal, H., Taha, S., Amrane, A., Bioaugmentation: Possible solution in the treatment of bio-refractory organic compounds (Bio-ROCs), *Biochemical Engineering Journal*, 69 (2012) 75–86.
 15. Wang, J., *Biological sludge minimization and biomaterials/bioenergy recovery technologies: Fundamentals of biological processes for wastewater treatment*, John Wiley i Sons, New Jersey, 2012.
 16. Sperandio, M., Paul, E., Bessiere, Y., Liu, Y., *Biological sludge minimization and biomaterials/bioenergy recovery technologies: Sludge production: quantification and prediction for urban treatment plants and assessment of strategies for sludge reduction*, John Wiley i Sons, New Jersey, 2012.
 17. Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., Roda, I. R., Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, 250 (2010) 653-659.
 18. Chojnacka, K., Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications, *Environment International*, 36 (2010) 299-307.
 19. Chelliapan, S., Yuzir, A., Md Din, M. F., Sallis P. J., Anaerobic pre-treatment of pharmaceutical wastewater using packed bed reactor, *International Journal of Chemical Science and Applications*, 2 (2011) 32-37.
 20. Weiner, R. F., Matthews, R. A., *Environmental Engineering*, Butterworth Heinemann, Washington, 2003.
 21. Yazdanbakhsh, A. R., Massoudinegad, M. R., Eliasi, S., Mohammadi, A. S., The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxi-electrocoagulation process, *Journal of Water Process Engineering*, 6 (2015) 51-57.
 22. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/2013.
 23. Raj, D. S. S., Anjaneyulu, Y., Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment, *Process Biochemistry*, 40 (2005) 165-175.
 24. Straub, J. O., Hutchinson, T. H., Environmental risk assessment for human pharmaceuticals: The current state of international regulations, *Emerging topics in ecotoxicology* 4, SAD, 2012.
 25. Zwiener, C., Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 1159-1162.
 26. Richardson, S. D., Ternes, T. A., Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 4614-4648.

27. Boxall, A. B. A, Ericson, J. F, Environmental risk assessment for human pharmaceuticals: Environmental fate of human pharmaceuticals, Emerging topics in ecotoxicology 4, SAD, 2012.
28. Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
29. Golet, E. M., Alder, A. C., Giger, W., Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Environmental Science and Technology, 36 (2002) 3645-3651.
30. Isidori, M., Nardelli, A., Pascarella M., Rubino, M., Pascarella, A., Toxic and genotoxic impact of fibrates and their protoproducts on non-target organisms, Environmental International, 33 (2007) 635-41.
31. Naddeo, V., Meric, S., Kassinos, D., Belgiorno, V., Guida, M., Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation, Water Research, 43 (2009) 4019-4027.
32. Taylor, D., Senac, T., Human pharmaceutical products in the environment-The „problem“ in perspective, Chemosphere, 115 (2014) 95-99.
33. Gunnarsson, L., Kristiansson, E., Larsson, D. G. J, Environmental risk assessment for human pharmaceuticals: Environmental comparative pharmacology: Theory and application, Emerging topics in ecotoxicology 4, SAD, 2012.
34. Lattier, D., Lazorchak, J. M., Fulk, F., Kostich, M., Environmental risk assessment for human pharmaceuticals: A look backwards at environmental risk assessment: an approach to reconstructing ecological exposures, Emerging topics in ecotoxicology 4, SAD, 2012.
35. Renoua, S., Givaudana, J. G., Poulaina, S., Dirassouyanb, F., Moulinc, P.: Landfill leachate treatment: Review and opportunity, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 468-496.
36. Bitton, G., Wastewater microbiology, John Wiley & Sons, New York, 1994.
37. Harsem, J., Identification of organic compounds in leachate from a waste tip, Water Research, 17 (1983) 699-705.
38. Kennedy, K. J., Lentz, E. M., Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, Water Research, 34 (2000) 3640-3656.
39. Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., Arıkan, B., Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge, Journal of Hazardous Materials, 108 (2004) 183-188.
40. Aksu, Z., Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, Biochemical Engineering Journal, 7 (2001) 79-84.

41. Hamon, P., Villain, M., Marrot, B., Determination of sorption properties of micropollutants: What is the most suitable activated sludge inhibition technique to preserve the biomass structure, *Chemical Engineering Journal*, 242 (2014) 260–268.
42. Seviour, R. J., Blackall, L. L., *The microbiology of activated sludge*, Springer-Science+Business media, Australija, 1999.
43. Casey, T. J., *Unit treatment process in water and waste engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
44. Horsing, M., Ledin, A., Grabic, R., Fick, J., Tysklind, M., Jansen, J., C., Andersen, H.R., Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge, *Water research*, 45 (2011) 4470-4482.
45. Zhang, X., Li, X., Zhang, Q., Peng, Q., Zhang, W., Gao, F.,: New insight into the biological treatment by activated sludge: The role of adsorption process, *Bioresource Technology*, 153 (2014) 160-164.
46. APHA, *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20 th Edition, APHA, Washington DC, USA 1995.
47. Güneş, E. H., Güneş, Y., Talen, I., Toxicity evaluation of industrial and land sources in a river basin, *Desalination*, 226 (2008) 348-356.

8. POPIS SIMBOLA

| | |
|------------------|--|
| KPK | kemijska potrošnja kisika / mg L^{-1} |
| BPK | biokemijska potrošnja kisika / mg L^{-1} |
| EC ₅₀ | efektivna koncentracija / % |
| k | brzina biosorpcije / $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ |
| K_d | koeficijent raspodjele / L g^{-1} |
| K_f | Freundlichov biosorpcijski kapacitet / L g^{-1} |
| n | Freundlichova konstanta sorpcije / - |
| q | kapacitet biosorpcije / mg g^{-1} |
| R^2 | koeficijent korelacije / - |
| S | koncentracija supstrata / mg L^{-1} |
| T | temperatura / °C |
| TU | jedinica toksičnosti / - |
| X | koncentracija aktivnog mulja / g L^{-1} |
| Y | koeficijent iskorištenja / g g^{-1} |
| 0 | početna koncentracija |
| e | ravnotežna koncentracija |

ŽIVOTOPIS

Petra Vukić rođena je 22. travnja 1991. godine u Zagrebu. Osnovnu školu "Ljubo Babić" pohađala je u Jastrebarskom. Srednju školu „Zdravstveno učilište“, farmaceutski tehničar, završila je 2009. godine. Stručnu praksu odradila je 2008. godine u Ljekarnama Zagrebačke županije. Godine 2009. upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završila je 2013. godine, sa završnim radom „Biološka obrada otpada“, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marije Vuković Domanovac. Stručnu praksu odradila je 2012. godine u laboratorijskom pogonu Jana, Jamnica d.d. Sada je redovita studentica diplomskog studija Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša. Tijekom diplomskog studija odrađivala je demonstrature na laboratorijskim vježbama na Zavodu za industrijsku ekologiju. Akademskih godina 2009.-2015. dobitnica je stipendije izdavačke kuće „Naklada Slap“. Godine 2015. položila je A2 stupanj znanja njemačkog jezika u školi stranih jezika „Studentski centar“. Također se služi i engleskim jezikom. Akademске godine 2014./2015. nagrađena je Rektorovom nagradom za rad „Upotreba grafena i vodljivih polimera za pripravu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora“ izrađenim u Zavodu za elektrokemiju, pod mentorstvom doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković. Sudjelovala je na Case Study Competition 2015. godine. U radu na računalu koristi Microsoft Office paket te programske pakete Chemcad i Scientist.