

Ekotoksikološka, fizikalno-kemijska i mikrobiološka karakterizacija sirove vode iz skruberu za pročišćavanje plinova

Zirn, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:498808>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Zirn

**EKOTOKSIKOLOŠKA, FIZIKALNO-KEMIJSKA I
MIKROBIOLOŠKA KARAKTERIZACIJA SIROVE
VODE IZ SKRUBERA ZA PROČIŠĆAVANJE
PLINOVA**

Završni rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Ivona Zirn

Predala je izrađen završni rad dana: 28. kolovoza 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Martina Miloloža, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 2. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Zirn

Ekotoksikološka, fizikalno-kemijska i mikrobiološka
karakterizacija sirove vode iz skruberu za pročišćavanje
plinova

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

dr. sc. Martina Miloloža

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, 2024.

Željela bih se zahvaliti mentorici izv. prof. dr. sc. Dajani Kučić Grgić na ukazanom povjerenju za izvođenje rada na njenom Zavodu te na strpljenju tokom izrade istog. Posebno hvala asistentici dr. sc. Martini Miloloža na prenesenom znanju u laboratoriju.

Zahvaljujem se i svojim roditeljima koji su mi neizmjerena podrška i vjetar u leđa tokom svih ovih godina studiranja, hvala vam za strpljenje i što ste slušali moje jada te hvala za bodrenje u svakom teškom trenutku. Hvala i bratu za sve provokacije- ipak sam uspjela. Zahvaljujem se i dečku Antonu što mi je pomogao pri unosu rezultata u eksperimentalnom dijelu rada. Hvala i svim mojim prijateljima i osobama koje su bile uz mene u ovom dugom putovanju zvanom prijediplomski studij, najviše hvala mojoj cimerici Moniki jer samo ona zna koliko mi je nekada bilo teško.

Moram se zahvaliti i FKIT-u jer mi je u život doveo predivne ljude koji su uvijek tu kada ih zatrebam. Hvala za sva druženja, sve ispijene kave (najčešće u krivom) i poneko zajedničko učenje.

Zahvaljujem se svima za svaku pohvalu, kritiku, smijeh i suze. Bez svih Vas ovo ne bi bilo moguće.

Za kraj, zahvaljujem se i sebi što sam izdržala sav stres i nisam odustala od svoga cilja.

SAŽETAK

U ovom radu analizirane su fizikalno-kemijske, mikrobiološke i ekotoksikološke karakteristike dobivenih uzoraka nakon elektrokemijskog procesa (elektrokoagulacije) pročišćavanja. Pročišćavane su zauljene otpadne vode mineralnog podrijetla koje se dobivaju postupkom pročišćavanja dimnih plinova iz procesa uplinjavanja mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Ispitivane fizikalno-kemijske karakteristike su pH vrijednost, količina otopljenog kisika i električna vodljivost uzoraka na pripadnim elektrodama te analiza ukupne količine ugljika. Mikrobiološka karakterizacija se radila na hranjivom i malt agaru, a ekotoksikološka karakterizacija na morskim bakterijama *Vibrio fischeri*. Rezultati navedenog istraživanja ukazuju jeli potrebno dodatno pročistiti otpadnu vodu nakon pročišćavanja elektrokemijskim procesom elektrokoagulacije s obzirom na granične vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

Ključne riječi: zauljene otpadne vode, pročišćavanje, elektrokemijski postupci

Ecotoxicological, physicochemical and microbiological characterization of raw water from scrubbers for gas purification

ABSTRACT

In this work, the physico-chemical, microbiological and ecotoxicological characteristics of the samples obtained after the electrochemical process (electrocoagulation) of purification were analyzed. Oily wastewater of mineral origin, which is obtained by the process of purifying flue gases from the process of gasification of sludge from wastewater treatment plants, was purified. The tested physical and chemical characteristics are the pH-value, the amount of dissolved oxygen and the electrical conductivity of the samples on the corresponding electrodes, as well as the analysis of the total amount of carbon. Microbiological characterization was performed on nutrient and malt agar, and ecotoxicological characterization on bacteria *Vibrio fischeri*. The results of the mentioned research indicate whether it is necessary to additionally purify the waste water after purification by the electrochemical process of electrocoagulation. That is, whether the results of the determined characteristics were obtained in the limit values according to the Rulebook on the limit values of waste water emissions.

Keywords: oily wastewater, purification, electrochemical processes

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio.....	2
2.1. Komunalne otpadne vode.....	2
2.2. Obrada komunalnih otpadnih voda	3
2.2.1. Prethodna obrada otpadnih voda	3
2.2.2. Primarna obrada otpadnih voda.....	4
2.2.3. Sekundarna obrada otpadnih voda	6
2.2.4. Tercijarna obrada otpadnih voda.....	7
2.3. Aktivni mulj.....	8
2.4. Obrada aktivnog mulja	11
2.4.1. Mokri skruberi.....	12
2.4.1.1. Fizikalno-kemijska obrada sirove vode iz skruberu	14
3. Eksperimentalni dio.....	17
3.1. Materijali.....	17
3.1.1. Uzorci sirove vode iz skruberu za pročišćavanje plinova	17
3.1.2. Morska bakterija <i>Vibrio fischeri</i>	17
3.2. Mjerni instrumenti i oprema	20
3.3. Metode rada.....	23
3.3.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka.....	23
3.3.2. Određivanje broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija (CFU).....	23
3.3.3. Određivanje ekotoksičnosti uzoraka primjenom morske bakterije <i>Vibrio fischeri</i>	23
3.3.4. Određivanje koncentracije ukupnoga ugljika	25
4. Rezultati.....	26
4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka.....	26
4.2. Određivanje broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija (CFU).....	26
4.3. Određivanje koncentracije ukupnog ugljika	29
4.4. Test ekotoksičnosti bakterijom <i>Vibrio fischeri</i>	29
5. RASPRAVA	32
5.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka.....	32
5.2. Određivanja broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija (CFU)	33
5.3. Analiza koncentracije ukupnog ugljika	33
5.4. Analiza ekotoksičnosti uzoraka primjenom morske bakterije <i>Vibrio fischeri</i>	33
5.4.1. Vrijednosti efektivne koncentracije, EC _x	34
6. Zaključak.....	35
7. Literatura	36
8. Popis simbola i oznaka.....	39
9. Životopis	41

1. Uvod

U svijetu na poljoprivredu odlazi 70% ukupne potrošnje vode, na industrije odlazi 20%, a svega 10% ukupne potrošnje vode ide na kućanstva. Kako je porastom populacije sve veća potražnja za vodom, a upotrebljive vode je sve manje potrebno ju je što više očuvati. Otpadne vode su stalni izvor vode i emisija u istoj. Kako bi se očuvali prirodni izvori vode, potrebno je što bolje pročitati otpadne vode.[1] U otpadne vode se ubrajaju industrijske otpadne vode, komunalne otpadne vode i oborinske vode. Komunalne otpadne vode su sve vode nastale u djelatnostima kućanstva, ugostiteljskim objektima i objektima koji nisu proizvodni. Industrijske vode su vode korištenje pri proizvodnji te kao rashladno sredstvo u pogonima.[2]

Pročišćavanjem otpadnih voda uklanjaju se onečišćujuće tvari, poput organskih tvari (pesticidi, farmaceutici), metala, sulfata i dr., koje su propisane u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. [3] Kako bi očuvanje okoliša i prirodnih prijemnika bilo uspješno, primjenjuju se napredni procesi pročišćavanja s visokom učinkovitosti pročišćavanja otpadne tvari te je potrebno izabrati odgovarajuću tehnologiju ovisno o potrebnoj učinkovitosti pročišćavanja ili ponovnoj uporabi, lokalnim uvjetima zaštite okoliša i državnim standardima.[4] Pročišćavanje može biti mehanička, fizikalno-kemijska i biološka obrada otpadne vode. Mehaničkom obradom uklanjaju se plivajuće tvari pomoću rešetki i sita. Fizikalno-kemijska obrada bazira se na taloženju, filtraciji, koagulaciji i flotaciji. Biološka obrada se provodi uz pomoć mikroorganizama koji razgrađuju preostale organske tvari.

Jedna od zadovoljavajućih i jednostavnih metoda za pročišćavanje zauljenih otpadnih voda je koagulacija koja se provodi primjenom koagulanata (aluminijev sulfat, željezni klorid, kationske, anionske i amfoterne molekule), a koagulant zajedno s koloidnim tvarima se taloži na dno. [5] Međutim, troškovi ovakve obrade su još uvijek visoki, mulj se proizvodi u ogromnim količinama i procesi ovise o pH-vrijednosti [6,7]. Elektrokoagulacija je napredan, visoko učinkovit i obećavajući način za remedijaciju vode. Provodi se u elektrokemijskom reaktoru. Pod djelovanjem električnog polja iz anoda se oslobađaju kationi koji su potrebni za proces koagulacije prisutnih onečišćenja u otpadnoj vodi [8]. Elektrokemijski proces treba poboljšati za industrijsku primjenu, posebno za obradu otpadnih voda onečišćenih koloidnim česticama. [9]

U ovom radu provedena je fizikalno-kemijska (određivanje pH-vrijednost, koncentracije otopljenog kisika i vodljivosti uzoraka pomoću pripadnih elektroda za pojedinu karakteristiku) i ekotoksikološka (određivanje ekotoksičnosti bakterijom *V. fischeri*) karakterizacije sirove vode iz skrubera za pročišćavanje plinova.

2. Opći dio

2.1. Komunalne otpadne vode

Komunalne otpadne vode se dijele u tri grupe otpadnih voda: kućanske otpadne vode, industrijske otpadne vode i oborinske otpadne vode, no tu se pribrajaju i otpadne vode nastale čišćenjem javnih površina i prometnica.[2]

- a. **Kućanske otpadne vode** su otpadne vode sustava javne odvodnje nastale uporabom trošila vode u kućanstvu, ugostiteljskim objektima te svim objektima koji nisu proizvodni. Obrada ovakvih otpadnih voda katkad predstavlja problem jer njihov sadržaj nije u potpunosti poznat. Kućanske otpadne vode osim fekalija sadržavaju razne farmaceutike, kozmetiku te velik broj mikroorganizama, najviše bakterija i virusa koji mogu biti i patogeni. Sastav i koncentracija ovih otpadnih tvari ponajviše ovisi o načinu života ljudi na tom području. [2]
- b. **Industrijske otpadne vode** su vode nastale upotrebom vode u proizvodnom pogonu te vode korištene za rashlađivanje sustava. Prije ispuštanja iz industrijskog pogona, potrebno ih je pročistiti. Način obrade ovakvih otpadnih voda ovisi o kakvoj industriji se radi. Industrijske otpadne vode mogu biti biološki razgradive(mogu se miješati s gradskim otpadnim vodama) i biološki nerazgradive(moraju se prvotno pročistiti zatim se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama). Kako industrijske otpadne vode sadrže tvari koje mogu biti toksične, eksplozivne, korozivne i zapaljive potrebno ih je ukloniti prije nego uđu u gradsku kanalizacijsku mrežu jer bi mogle naštetiti cjevovodu, uređajima za pročišćavanje te mogu spriječiti biološku razgradnju. Također, treba prilagoditi pH-vrijednosti industrijskih otpadnih voda koja je uglavnom manja ili veća od pH-vrijednosti komunalnih voda, odnosno veća ili manja od 7 do 7,5 [2]
- c. **Oborinske otpadne vode** nastaju oborinama na površinu Zemlje te se onečišćuju ispiranjem površina na putu do tla krovišta građevina, ispiranje prometnica i slično. Smatraju se čistim vodama, no ispiranjem atmosfere mogu nositi štetne tvari ispuštene u atmosferu u neposrednoj blizini. Najbolji primjer su kisele kiše koje svojim niskim pH vrijednostima ugrožavaju građevine i šume te mijenjaju pH vrijednosti tla zbog čega tlo postaje neplodno za određene vrste koje su do tada obitavale na tom području. [10]

2.2. Obrada komunalnih otpadnih voda

Zbog posebnih karakteristika svake otpadne vode ne može postojati jedinstveni sustav za obradu otpadnih voda te se svaki sustav prilagođava količini i sastavu otpadnih voda.

Osnovni postupci obrade otpadnih voda su:

- a. mehanička predobrada
- b. fizikalno-kemijska obrada
- c. biološka obrada

2.2.1. Prethodna obrada otpadnih voda

Drugi naziv za prethodnu obradu otpadnih voda je mehanička predobrada koja se odvija pomoću rešetki i sita. Rešetke mogu biti statične i pokretne, grube i fine. Služe za odstranjivanje plivajućih i krupne tvari, na primjer lišća, tkanine, granja, kose i slično. Uklanjanje krupnih tvari je obavezan proces u obradi otpadnih voda jer se na taj način sprječava začepljenje cjevovoda.[11] Primjer pokretne rešetke na uređaju za mehaničku predobradu prikazan je na slici 1. Nakon uklanjanja krupnih čestica grubom rešetkom može se primijeniti proces usitnjavanja, te se čestice usitnjavaju na veličinu od 3 do 8 mm. Problem kod procesa usitnjavanja je što se krute čestice vraćaju u otpadnu vodu, odnosno ovim procesom se ne uklanjaju te nastaje više suspedniranih tvari i mulja. Pogodniji procesi u prethodnom stupnju su sita različitih veličina pora kako bi se krute čestice u ovom procesu uklonile. [2] U tablici 2.1. je prikazan prosječan sastav otpadne vode uz standardnu devijaciju za otpadnu vodu sastava: 1/3 industrijske i 2/3 komunalne otpadne vode.



Slika 1. Pokretna rešetka na uređaju za mehaničku predobradu Zagrebačkih otpadnih voda [12]

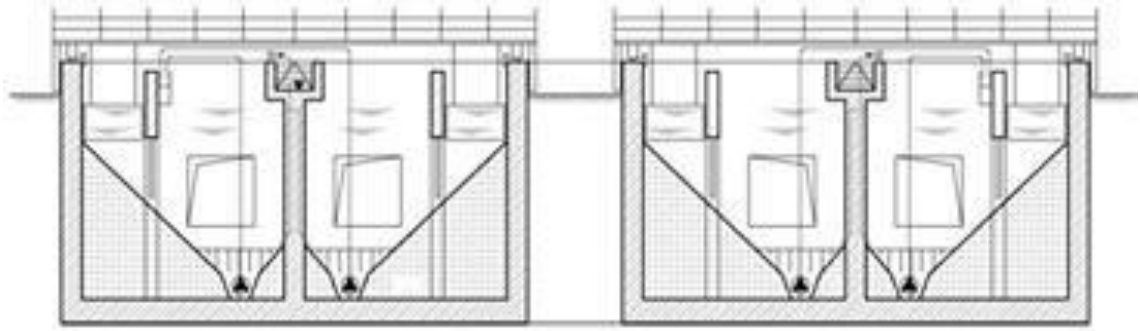
Tablica 2.1. Fizikalno-kemijske karakteristike otpadne vode, te maksimalno dozvoljene koncentracije elemenata u tragovima (\pm predstavlja standardnu devijaciju) [1]

Parametar	Komunalne otpadne vode	Parametar	Komunalne otpadne vode
κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$	1264 ± 45	TSS, mg/L	510 ± 200
pH / -	$7,19 \pm 0,11$	Al, $\mu\text{g}/\text{L}$	$53,14 \pm 24,41$
Mutnoća, NTU	226 ± 102	As, $\mu\text{g}/\text{L}$	$0,833 \pm 0,189$
DOC, mg/L	$112,9 \pm 20,1$	Cd, $\mu\text{g}/\text{L}$	$0,015 \pm 0,003$
KPK, mg/L	750 ± 426	Co, $\mu\text{g}/\text{L}$	$0,712 \pm 0,315$
BPK ₅ , mg/L	780 ± 520	Cr, $\mu\text{g}/\text{L}$	$0,620 \pm 0,035$
F ⁻ , mg/L	$0,57 \pm 1,05$	Cu, $\mu\text{g}/\text{L}$	$2,980 \pm 0,445$
Cl ⁻ , mg/L	$81,02 \pm 13,97$	Fe, $\mu\text{g}/\text{L}$	$107,6 \pm 38,3$
NO ₃ ⁻ , mg/L	$2,23 \pm 3,15$	Li, $\mu\text{g}/\text{L}$	$3,672 \pm 0,224$
PO ₄ ³⁻ , mg/L	$19,38 \pm 5,39$	Mn, $\mu\text{g}/\text{L}$	$68,34 \pm 22,17$
Na ⁺ , mg/L	$70,11 \pm 18,88$	Mo, $\mu\text{g}/\text{L}$	$0,584 \pm 0,014$
K ⁺ , mg/L	$19,98 \pm 5,55$	Ni, $\mu\text{g}/\text{L}$	$2,296 \pm 0,014$
Mg ²⁺ , mg/L	$19,73 \pm 5,00$	V, $\mu\text{g}/\text{L}$	$0,300 \pm 0,017$
Ca ²⁺ , mg/L	$89,05 \pm 22,54$	Zn, $\mu\text{g}/\text{L}$	$12,03 \pm 5,21$
SAR, meq/L	$1,72 \pm 0,37$		

2.2.2. Primarna obrada otpadnih voda

Nakon procesa prethodne obrade slijedi primarna obrada otpadnih voda koja se temelji na procesima taloženja i isplivavanja. Tijekom primarne obrade izdvajaju se čestice veće gustoće koje se talože na dnu i manje gustoće koje isplivavaju na površinu uređaja. [10]

Primarna obrada otpadnih voda započinje izdvajanjem zrnatih čestica, pijeska i šljunka, na dijelu uređaja koji se naziva pjeskolov. Mogu biti izrađeni na dva načina: pjeskolovi s uzdužnim kanalom i pjeskolovi s kružnim tokom vode. Pjeskolovi s uzdužnim kanalom izrađeni su od betona i taloženje se odvija pomoću gravitacijske sile te ga čine barem dva kanala od kojih jedan radi dok se drugi čisti i obrnuto (slika 2.). Pjeskolov s kružnim tokom vode cirkulira vodu pomoću miješalice te se pijesak nakuplja u sredini. Mastolovi služe za uklanjanje ulja i masti iz otpadnih voda (slika 2.). Ulja i masti su lakši od vode te se zadržavaju na površini kako bi ih uređaj lakše uklonio. [10]



Slika 2. Poprečni presjek kroz pjeskolov-mastolov [12]

Nakon pjeskolova-mastolova, otpadna voda odlazi u taložnike koji su najčešće kružnog, ljevkastog i pravokutnog oblika te se ondje izdvaja ostatak suspendiranih tvari. Voda u taložnike dolazi iz centra te se kreće prema stjenkama, pročišćena voda se prelijeva preko ruba taložnika i odlazi na filtraciju. Mulj se uklanja rešetkama koje su pričvršćene za most iznad taložnika koji kruži po taložniku. [10] Na slici 3. je prikaz kružnih taložnika na Zagrebačkim otpadnim vodama.



Slika 3. Kružni taložnici na Zagrebačkim otpadnim vodama [10]

Ako otpadna voda ima promjenjivu i neustaljenu pH-vrijednost, potrebno ju je neutralizirati dodatkom kiselina ako je pH-vrijednost veća od 7 i lužina ako je pH-vrijednost manja od 7. Neutralizacija se provodi kako bi pH-vrijednost vode bila povoljna za biološku obradu koja slijedi.[10]

Postoje li u otpadnoj vodi suspendirane tvari koje je teško razdvojiti taloženjem provodi se proces flotacije. Proces flotacije se odvija pomoću uvođenja finih mjehurića koji privuku suspendirane tvari na sebe, isplivaju na površinu te se uklone mehaničkim procesom pomoću zgrtača. Na slici 3. se može vidjeti kako izgledaju zgrtači koji uklanjaju čestice s površine. [10, 13, 14]

Suspendirane tvari iz otpadne vode mogu se ukloniti i procesom koagulacije (flokulacije). Dodatkom koagulantna neutraliziraju se elektrostatske sile koloida te se stvaraju

flokule koje se počinju taložiti. Pri obradi otpadne vode kao koagulant se najčešće koriste trovalentne soli željeza ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i aluminijska. Istaložene čestice idu na daljnju obradu kao otpadni mulj.[15]

2.2.3. Sekundarna obrada otpadnih voda

Sekundarna obrada otpadnih voda naziva se još i biološka obrada otpadnih voda. U ovom stupnju, otpadna voda se pročišćava biološkim procesima pomoću mikroorganizama. Mikroorganizmi se hrane organskim i anorganskim tvarima te suspendiranim česticama, izgrađuju vlastite stanice, rastu i razmnožavaju se. Na taj način su tvari uklonjene iz otpadnih voda. Biološka obrada se može odvijati aerobno i anaerobno u bazenima za biološku obradu (slika 4.). [16] Proces s aktivnim muljem su najčešće primijenjeni jer se provode na principu samopročišćavanja vode u prijemniku te se voda dodatno aerira upuhivanjem zraka u bazene za pročišćavanje. [17]

Uz dovoljnu količinu kisika otopljenog u vodi, odvijaju se procesi aerobne izgradnje i razgradnje stanica. Mikroorganizmi upotrebljavaju organsku tvar iz otpadne vode kao hranu i tvore nove stanice. Razgradnjom organske tvari nastaje ugljikov dioksid, voda, nerazgradiv materijal te se stvaraju novi mikroorganizmi. Kada mikroorganizmi uginu, njihove mrtve stanice, kako su građene od organske tvari, postaju hrana preostalim mikroorganizmima. [2]

Kada u otpadnoj vodi nema dovoljno otopljenog kisika, kada nastanu anaerobni uvjeti, mikroorganizmi ne mogu koristiti kao elektron-akceptor kisik te tu ulogu zamjenjuje ugljik iz organskih molekula. U anaerobnim uvjetima postoje dvije faze razgradnje: kiselina (tekuća) faza i metanska (plinovita) faza. U prvoj fazi dolazi do kiselog vrenja te bakterije organske tvari razlažu do organskih kiselina, sumporovodika, amonijaka i vode. U drugoj fazi pomoću metanskih bakterija organske kiseline se razgrađuju na metan, ugljikov dioksid i vodu. [2]

U otpadnoj vodi se, osim organskih (ugljkovih) spojeva, nalaze i dušikovi spojevi u obliku amonijaka, nitrata i nitrita. Dušikove spojeve se uklanja procesima nitrifikacije i denitrifikacije. Procesom nitrifikacije se amonijak prevodi u nitrit pomoću autotrofne aerobne bakterije pri temperaturi od 20 °C. Procesom denitrifikacije redukcijom nitrita nastaje plinoviti dušik. Redukciju nitrita obavljaju heterotrofne anaerobne ili fakultativno anaerobne bakterije na temperaturi od 5 °C do 25 °C. U ovom stupnju obrade se uklanja 30 do 50% dušika. [2]



Slika 4. Bazeni za biološku obradu otpadnih voda na Zagrebačkim otpadnim vodama

[12]

2.2.4. Tercijarna obrada otpadnih voda

Tercijarni stupanj obrade otpadne vode se provodi samo ako je potrebno dobiti vodu visoke čistoće. Ovaj stupanj obrade sadrži sustav kemijskih i fizikalnih procesa koji dodatno uklanjaju specifična onečišćenja, najčešće fosfor i dušik, koja su zaostala nakon prva dva stupnja obrade. [18]

Filtriranje je najjednostavniji i najvažniji proces uklanjanja krutine od tekućine. Sredstvo za filtraciju je najčešće kvarcni (silikatni) pijesak. Pješčani filter je uređaj na kojemu se pročišćava voda koja je prošla primarnu i sekundarnu obradu otpadnih voda te se koristi kada je postavljen visoki kriterij kakvoće ispuštenih otpadnih voda. [19]

Adsorpcija se najčešće koristi jer je najekonomičnija metoda uklanjanja štetnih tvari iz otpadnih voda i daje vrlo dobre rezultate. Adsorpcija je sposobnost neke tvari, odnosno adsorbensa, da veže (adsorbira) na svoju površinu molekule plina ili molekule i ione, odnosno adsorbat, iz otopine. Do ove pojave dolazi uslijed djelovanja privlačnih sila između čvrste površine adsorbensa i adsorbata u otopini. Ovaj proces je ovisan o specifičnim svojstvima čvrste površine, pH-vrijednosti i temperaturi otpadne vode. Aktivni ugljik se najčešće koristi kao adsorbens u oblicima: granulirani, praškasti i vlaknasti. Ovim procesom se najučinkovitije uklanjaju teški metali iz otpadne vode. [19]

Membranskim procesima se uklanjaju neželjene tvari pomoću polupropusnih membrana koje su izgrađene od sintetičkih materijala (polimera, polivinilklorida, polipropilena i dr.) u obliku cjevčica malih promjera i male debljine stjenki. Mikrofiltracija je proces kojim se uklanjaju čestice promjera od 10 do 0,02 mm te se tim procesom smanjuje koncentracija raspršenih tvari, količina fosfora, mutnoća i BPK₅. Ultrafiltracijom se uklanjaju čestice promjera od 0,02 do 0,001 mm, odnosno uklanjaju se mikroorganizmi, proteini i pigmenti. Membrane kojima se provodi ultrafiltracija mogu biti napravljene od prirodnih materijala (celuloza) i umjetnih materijala (PVC) te se provodi uz pomoć vakuuma pri 0,14 MPa kako bi bila učinkovitija. U membranske procese se ubraja i inverzna osmoza. Odnosno osmoza koja se

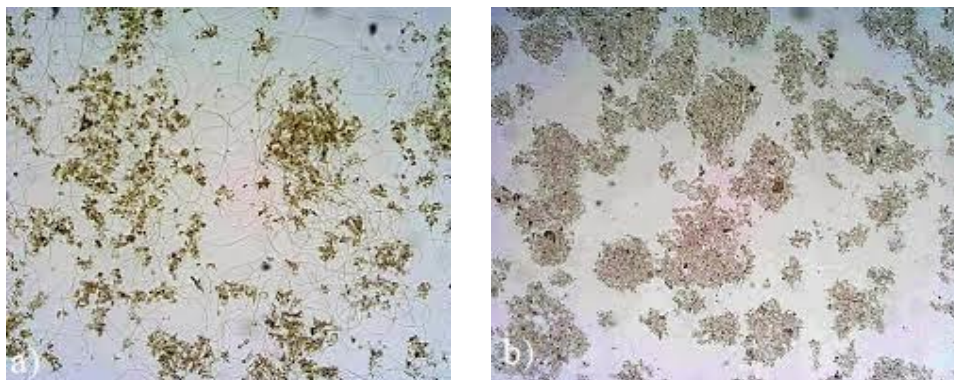
odvija kada je tlak, koji djeluje na otopinu, veći od osmotskog tlaka. Inverzna osmoza se uglavnom provodi pri pročišćavanju industrijskih otpadnih voda (demineralizacija i desalinizacija) jer suspendirane tvari u pročišćavanju komunalnih voda mogu oštetiti membranu. Inverznom osmozom se mogu ukloniti čestice promjera od 0,001 do 0,0001 mm. [2]

Kako nije uvijek moguće postići da otpadne vode na ispustu iz prijemnika budu zdravstveno ispravne, u objektima tercijarne obrade otpadne vode postoji i sustav za dezinfekciju. Metode za dezinfekciju su: fizikalnim djelovanjem (toplina), kemijskim sredstvima (klor, brom, ozon), zračenjem (UV-zračenje, radioaktivni izotopi) i membranskom tehnologijom. Nakon što otpadna voda prođe kroz sustav dezinfekcije, ukupni broj mikroorganizama na izlazu je smanjen za 90-98%. [20]

Biološki procesi u tercijarnom stupnju obrade otpadne vode su procesi uklanjanja dušika i fosfora. Dušik se uklanja procesima nitrifikacije i denitrifikacije. Prisutan je u obliku amonijaka, nitrata i nitrita. Amonijak se provodi u nitrit što je proces nitrifikacije uz pomoć autotrofne aerobne bakterije tokom tri ili više dana na temperaturi od 20 °C. Redukcijom nitrita nastaje plinoviti dušik procesom denitrifikacije pomoću heterotrofne anaerobne ili fakultativno anaerobne bakterije na temperaturi od 5 °C do 25 °C. aktivnim muljem se ukloni 30 do 50% dušika, no dodatkom procesa nitrifikacije i denitrifikacije uklanjanje dušikovih spojeva ide do 90%. Nakon uklanjanja nitrata može se ukloniti zaostali fosfor u obliku fosfata. U otpadne vode dospijeva iz industrija, detergenata i gnojiva. Fosfor se uklanja mikroorganizmima u anaerobnim uvjetima bez prisustva nitrata. [2]

2.3. Aktivni mulj

Aktivni mulj je mulj iz sekundarnog taložnika izložen djelovanju zraka i mikroorganizama. Međusobnim povezivanjem mikroorganizama i suspendiranih tvari u veće ili manje nakupine nastaju pahuljice aktivnog mulja koje su prikazane na slici 5. U tablici 2.2. dana je fizikalno-kemijska karakterizacija aktivnog mulja s UPOV-a aktivnog mulja. Bakterije su najzastupljeniji mikroorganizmi u aktivnom mulju te su odgovorne za oksidaciju i transformaciju organske tvari, no uz njih se nalaze kvasci, alge, protozoe i metazoe. [21]

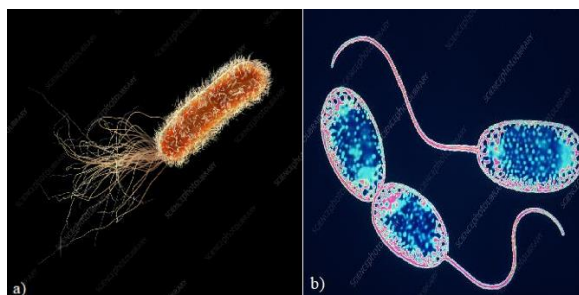


Slika 5. Mikrofotografija: a) pahuljica aktivnog mulja, P = 100×; b) pahuljica aktivnog mulja s nitastim bakterijama, P = 100× [21]

Tablica 2.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija aktivnog mulja [22]

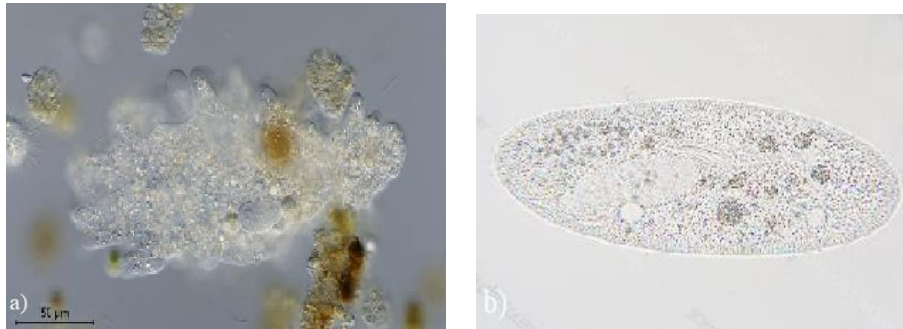
Eksperiment	Mulj s UPOV-a
ω (vlage), %	97
ω (hlapive tvari)/%	73
pH vrijednost	5,86
C/N omjer	15
N, %	2,7
$\gamma(\text{NH}_4^+)_{\text{substrata}}$, mg/L	38,38
<i>E.coli</i> , st/mL	$7,58 \cdot 10^4$
<i>Salmonella sp.</i> , st/mL	-
Mezofilne bakterije, st/mL	$1,82 \cdot 10^6$
Mezofilni kvasci, st/mL	$5,80 \cdot 10^3$
Mezofilne plijesni, st/mL	$6,40 \cdot 10^3$

Zbog brzog staničnog rasta i raznolikog enzimskog potencijala bakterije imaju najveću biokemijsku aktivnost te proizvode ekstracelularnu polimernu tvar koja omogućuje flokulaciju odnosno stvaranje pahuljica aktivnog mulja. U aktivnom mulju najčešće su gram negativne bakterije koje su štapićastog oblika i imaju deblju staničnu stjenku izgrađenu od fosfolipida. [21] Na slici 6. su prikazane dvije vrste gram negativnih bakterija, *Pseudomonas sp.*(a) i *Nitrobacter sp.*(b)



Slika 6. Prikaz bakterija a) *Pseudomonas sp.* i b) *Nitrobacter sp.* [23]

Protozoe, odnosno praživotinje su skupine jednostaničnih eukariotskih stanica. Neke od njih su bičaši (Mastigophora ili Flagellata), sluzavci (Sarcodina), trepetljikaši (Ciliophora) i truskovci (Sporozoa ili Apicomplexa). Veličine su od 2 μ m do 4500 μ m. Hrane se organskim tvarima ili drugim živim organizmima. Na slici 7. su prikazane ameba (*Amoeba proteus*) (a) i papučica (*Paramecium sp.*) (b). [24]



Slika 7. a) *Amoeba proteus* i b) *Paramecium sp.* slikano svjetlosnim mikroskopom [23, 25]

Metozoe su višestanični eukariotski organizmi. Najprisutnije metozoe su kolnjaci (Rotifera), oblići (Nematoda) i maločetinaši (Oligochaeta) te su prikazane na slici 8. Uloga kolnjaka je stabilizacija količine organske tvari u aktivnom mulju. Oblići svojim kretanjem, odnosno rovanjem potpomažu difuziju kisika u aktivnom mulju, no osjetljivi su na promijene te služe kao indikatori promjene koncentracije otopljenog kisika. [26]



Slika 8. Prikaz metazoe pod svjetlosnim mikroskopom: a) kolnjak (Rotifera), oblič (Nematoda) i maločetinaš (Oligochaeta) [23]

Kako bi mikroorganizmi imali dovoljno kisika potrebno je prozračivanje atmosferskim zrakom, odnosno provoditi postupak aeracije. Osim kisika, potrebno je osigurati dovoljnu količinu ugljika, dušika i fosfora koja je neophodna za rast i razmnožavanje mikroorganizama. Najpovoljniji omjer za rast je C : N : P = 100 : 5 : 1. [26]

Suha tvar aktivnog mulja sadrži komplekse mineralnih tvari, fosfora i kalcija, i organskih tvari. Proteini čine najveći udio organske tvari, no količina proteina ovisi o vrsti

mikroorganizama, starosti aktivnog mulja te sastavu otpadnih voda. Aktivni mulj uglavnom sadrži veće količine lipida i ugljikohidrata. Veličina pahuljica može biti od nekoliko desetaka do nekoliko tisuća mikrometara na što utječe prisustvo nitastih bakterija koje pahuljice održavaju cjelovitim. Stvaranje pahuljica ovisi o sposobnosti stanica da stvaraju iste, kakvoći otpadne vode, hidrodinamičkim uvjetima u sustavu te o koncentraciji otopljenog kisika u otpadnoj vodi. [21]

2.4. Obrada aktivnog mulja

Aktivni mulj koji nastaje pročišćavanjem otpadnih voda nema uvijek ista svojstva te se ona određuju fizikalno-kemijskom karakterizacijom. S većim stupnjem pročišćavanja otpadnih voda nastaju veće količine otpadnog mulja, no izdvojena količina mulja ovisi još o kakvoći otpadne vode i postupku pročišćavanja. [10]

Procesi obrade mulja različiti su te se kombiniraju na različite načine kako bi se što više smanjio volumen mulja te kako bi se uklonilo što više vode iz njega. To se postiže odvajanjem vode, procesima zgušnjavanja i sušenjem.[27]

Kondicioniranje mulja može biti mehaničko i toplinsko kondicioniranje. Mehaničke operacije kondicioniranja mulja ubrajaju kemijsko kondicioniranje odnosno koagulaciju i flokulaciju mulja te ono može biti prirodnim ili sintetičkim organskim polimerima. Učinak kemijskog kondicioniranja će ovisiti o korištenim kemikalijama i njihovoj starosti te vremenu kontaktiranja s muljem, njegovoj razrijeđenosti i starosti. Nakon kemijskog kondicioniranja primjenjuju se operacije centrifugiranja i filtriranja. Toplinske operacije kondicioniranja mulja se provode zagrijavanjem na temperaturu između 180 °C i 200 °C pod tlakom od 12 do 15 bara u vremenskom periodu od 30 do 45 minuta. Kondicioniranjem mulja zamrzavanjem poboljšava se odvodnja vode iz muljeva.[2]

Zgušnjavanje mulja je najjednostavniji fizikalni proces kojim se smanjuje sadržaj vode u mulju. Mulj se dovodi u gravitacijski taložnik u kojem se zadržava 24 h do 36 h. Uvode se fini mjehurići zraka kako bi vezali na sebe čestice mulja te ih podigli na površinu i mehaničkim procesom uklonili. Takvo zgušnjavanje se zove flotacijsko zgušnjavanje i primjenjuje se na muljevima manje gustoće.[2]

Stabilizacija mulja je bitan postupak kako bi se smanjila ili spriječila razgradnja mulja. Stabilizacija može biti aerobna ili anaerobna i kemijska ili toplinska. Aerobna stabilizacija se provodi pomoću aerobnih mikroorganizama za razgradnju mulja organskog podrijetla. Anaerobna stabilizacija se provodi u dvije faze, odnosno operacijama kiselinskog vrenja i metanskog vrenja. Kiselinskim vrenjem mikroorganizme kompleksnije organske tvari razlažu na organske kiseline, alkohole i druge jednostavnije organske tvari. Zatim se provodi metansko

vrenje u kojemu bakterije jednostavnije organske tvari razlažu na metan, ugljični dioksid, vodu i amonijak te je ova faza osjetljivija na promjenu temperature i pH-vrijednosti. Kemijska stabilizacija se provodi dodavanjem vapna koje povećava pH-vrijednost te dolazi do ugibanja mikroorganizama, odnosno prestaje biološka razgradnja. Ovakva stabilizacija nije trajna zbog mogućeg ponovnog razvoja mikroorganizama smanjenjem pH-vrijednosti. Za kemijsku stabilizaciju se može koristiti i klor, no pri većim koncentracijama klora i amonijaka može nastati veća koncentracija kloramina što se pokušava izbjeći jer je otrovan za čovjeka. [2]

Kako je mulju potrebno smanjiti sadržaj vlage to je moguće postići cijeđenjem (koje može biti prirodno i mehaničko) i ishlapljivanjem. Mehaničko cijeđenje može biti pomoću tlačne cjediljke, trakaste cjediljke, vakuumske cjediljke ili centrifugiranjem. Centrifugiranje je najpogodnije jer se čestice talože na stjenke košare te ne dolazi do začepjenja cijevi. [2]

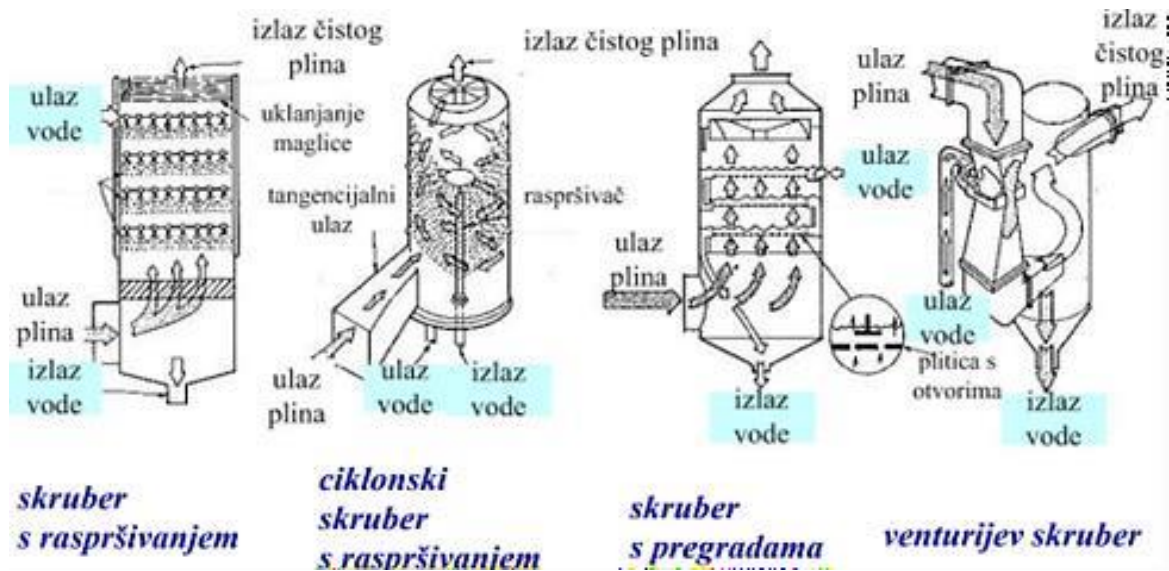
Toplinska obrada mulja se primjenjuje zbog smanjenja volumena, odnosno isparavanja preostale vode nakon mehaničke obrade. Sušenje mulja se provodi na temperaturama od 200 °C do 400 °C. Ako suhi mulj ne sadrži opasne tvari koristi se u poljoprivredi u obliku granulata. Nedostatak ovog procesa je velika potrošnja energije te je prema tome sam postupak skup. Ako se postupak provodi pri 800 °C do 1000 °C, dolazi do potpunog uklanjanja vode i spaljivanja organske tvari te na poslijetku ostaje samo pepeo. Kako pepeo može sadržavati teške metale, potrebno ga je kontrolirano odlagati. [2]

Mulj se može obraditi i kompostiranjem putem aerobne razgradnje na otvorenom prostoru. Ovaj postupak se primjenjuje na sirovom ili istruljenom mulju te se kao konačan produkt dobiva kompost. [2]

2.4.1. Mokri skruberi

Izgaranjem biomase uvijek dovodi do emisije čestica koje su štetne za ljudsko zdravlje. Postoji nekoliko utvrđenih procesa za uklanjanje čestica iz dimnih plinova, uključujući elektrostatsko taloženje i vrećastu filtraciju, no zbog ekonomskih razloga se ti procesi ne provode u malim i srednjim postrojenjima te su cikloni najbolja zamjena. Skruberi ili ispirajući uređaji koji omogućavaju prikupljanje krutih čestica uslijed kontaktiranja onečišćenog plina s odgovarajućom kapljevnom. [28]

Mokro skrubiranje ili otprašivanje je proces koji se zasniva na stvaranju vodene zavjese kroz koju prolazi onečišćen plin ili na stvaranju tankog sloja tekućine preko koje prelazi onečišćen plin. U oba procesa čvrste čestice se vežu na tekućinu te je krupnije čestice lakše ukloniti. Primjeri različitih skruberu su: skruberi s raspršivanjem, ciklonski skruberi s raspršivanjem, skruberi s pregradama i Venturijevi skruberi, a prikazani su na slici 9. [29]



Slika 9. Prikaz (s lijeva na desno): a) skruBER s raspršivanjem, b) ciklonski skruBERi s raspršivanjem, c) skruBERi s pregradama i d) Venturijevi skruBERi. [29]

U donji dio skrubera uvodi se onečišćeni plin koji struji prema gornjem dijelu skrubera. Voda iz mlaznica stvara vodenu zavjesu pomoću kapljica na koje se vežu čvrste čestice te padaju u taložnu komoru. Iz taložne komore se odvodi otpadna voda odnosno mulj. Brzina strujanja mora biti između 1 i 5 m/s kako plin ne bi odnio sa sobom kapljice tekućine. učinkovitost procesa ovisi o veličini kapi, protoku plina, omjeru plin-kapljevina te putanji kapi. Kako bi se povećala učinkovitost treba se povećati ostvarena dodirna površina, omjer kapljevina-plin, količina onečišćujućih tvari u struji pline te postići niska temperatura. [29]

Tequćine koje se koriste za skrubiranje su:

- H_2O za uklanjanje halida, NH_3 i dr.
- Alkalne otopine za uklanjanje kiselih komponenata
- Alkalno-oksidacijske otopine – na primjer alkalna otopina s Na-hipokloritom, ClO_2 , O_3 ili H_2O_2
- Na_2S_4 za uklanjanje Hg
- Kisele otopine za uklanjanje NH_3 , amina i slično.
- Otopine monoetanol amina i dietanolamina apsorbira i uklanja H_2S

Najveća prednost mokrih skrubera je što se toplina može vratiti uz smanjenje emisije čestica iz dimnih plinova te je proces ekonomski i ekološki prihvatljiv. SkruBERi imaju široko područje primjene u metalurškoj industriji, kemijskoj industriji, ljevaonicama, spalionicama, industrijama papira, farmaceutskoj industriji itd. [30]

2.4.1.1. Fizikalno-kemijska obrada sirove vode iz skrubera

Otpadna voda iz uređaja za pročišćavanje dimnih plinova okarakterizirana je kao zauljena otpadna voda mineralnog porijekla koju je potrebno pročistiti prije ispusta ili u okoliš ili u sustave javne odvodnje, a sukladno zakonskoj regulativi. U tablici 2.3. prikazane su granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari iz postrojenja za spaljivanje otpada i postrojenja za suspaljivanje otpada prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. [3]

Tablica 2.3. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u nefiltriranom uzorku [3]

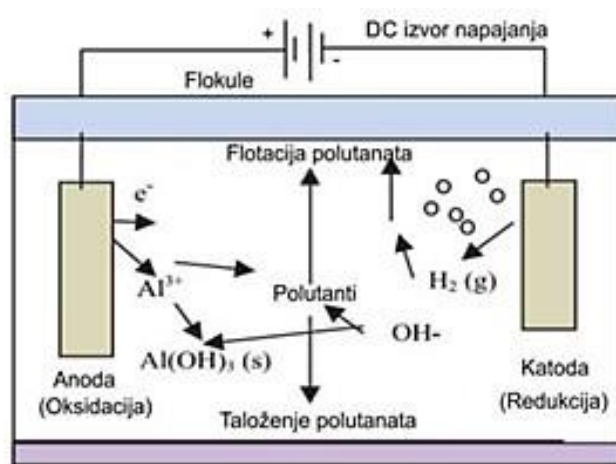
Pokazatelji	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI				
1. Suspendirana tvar		mg/l	(95 %) 30 ^(a) (100 %) 45 ^(a)	^(d)
ANORGANSKI POKAZATELJI ^(b)				
2. Živa i njezini spojevi	Hg	mg/l	0,03	0,03
3. Kadmij i njegovi spojevi	Cd	mg/l	0,05	0,05
4. Talij i njegovi spojevi	Tl	mg/l	0,05	0,05
5. Arsen i njegovi spojevi	As	mg/l	0,15	0,15
6. Olovo i njegovi spojevi	Pb	mg/l	0,2	0,2
7. Krom i njegovi spojevi	Cr	mg/l	0,5	0,5
8. Bakar i njegovi spojevi	Cu	mg/l	0,5	0,5
9. Nikal i njegovi spojevi	Ni	mg/l	0,5	0,5
10. Cink i njegovi spojevi	Zn	mg/l	1,5	1,5
ORGANSKI POKAZATELJI ^(c)				
11. Dioksini i furani*		ng/l	0,3	0,3

Elektrokemijski postupci podrazumijevaju primjenu električnog polja na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Ovisno o koncepciji sustava, razlikujemo elektrokoagulaciju, elektroflotaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu.[31]

Za svaku otpadnu vodu promatra se kako elektrokoagulacija (EK) samostalno ili uz kombinaciju s naprednim oksidacijskim procesima (NOP) utječe na njen sastav i koliki postotak

onečišćenja se može ukloniti kako bi voda bila sigurna za korištenje ili ispuštanje u okoliš i da li se nalazi u već navedenom Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.[3]

U elektrokemijskom reaktoru, pod utjecajem električnog polja, iz anoda se oslobađaju kationi (npr. Fe^{2+} , Al^{3+}) koji su potrebni za postupak koagulacije onečišćenja prisutnih u vodi uz istovremenu oksidaciju vode na kisik i H^+ ione. Na katodi dolazi do redukcije vode te nastaje vodik i OH^- ioni. Kationi reagiraju s nastalim OH^- ionima te čine stabilne hidrokside željeza i aluminija. Uklanjanje suspendiranih i otopljenih nečistoća obavlja se koagulacijom pomoću elektrokemijski stvorenih kationa željeza i aluminija, sutaloženjem s hidroksidima željeza i aluminija te taloženjem odgovarajućih hidroksida metala. [1] Na slici 10. je prikazana shema procesa u elektrokemijskom reaktoru.

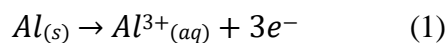


Slika 10. Shema bipolarnе ćelije s procesima izravne i posredne anodne oksidacije [32]

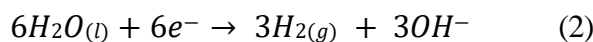
Glavne elektrolitske i elektrokemijske reakcije koje se odvijaju primjenom Al i Fe elektrodi u elektrokoagulacijskom postupku prikazane su u jednadžbama (1) - (9). [32-34]

Reakcijska faza na aluminijskoj elektrodi:

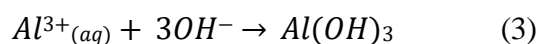
Na anodi:



Na katodi:

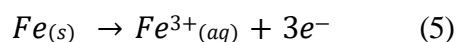
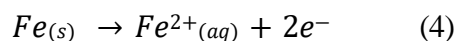


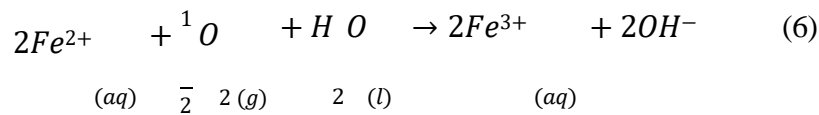
Percipitacija/istovremeno taloženje:



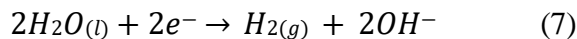
Reakcijska faza na željeznoj elektrodi:

Na anodi:

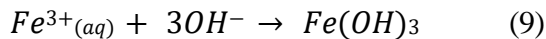
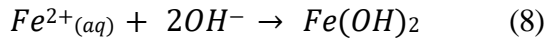




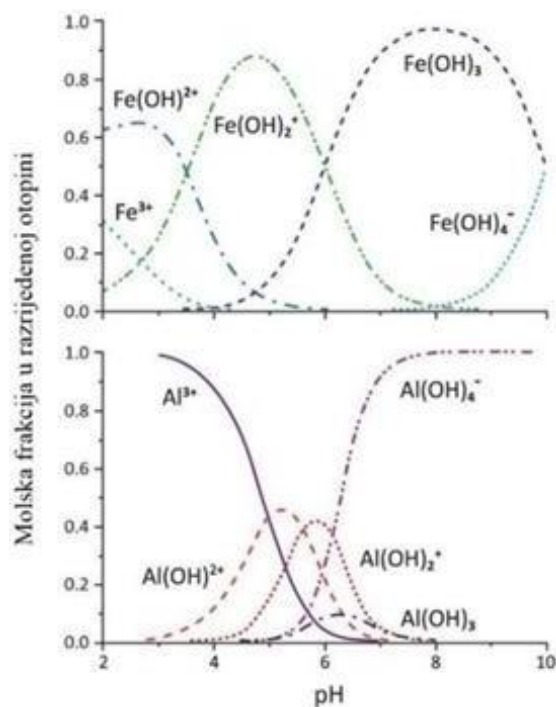
Na katodi:



Precipitacija/istovremeno taloženje:



Iz jednadžbe (5) se vidi da željezo može oksidirati izravno u Fe^{3+} na anodi. Ta je reakcija ipak vrlo nepovoljna u usporedbi s oksidacijom do željeznog Fe^{2+} željeza, kako je prikazano u jednadžbi (4). U zbroju reakcija u jednadžbi (6), otopljeni kisik u otopini može uzrokovati oksidaciju elektrogeneriranog Fe^{2+} u Fe^{3+} . [33] Može doći do niza manjih nuspojava ili nusprodukata, kao što je izravna redukcija metalnih iona na katodama u stanici EK [35-37]. Zbog mogućih popratnih reakcija te proizvodnje OH^{-} iona, elektrokoagulacija može neutralizirati vodu. Promjena pH događa se brže na početku pokusa, nego pri kraju jer se na kraju postiže stabilno stanje. Nakon elektrokoagulacije, pH vrijednost se može povećati zbog utjecaja kiselosti, no može se i smanjiti zbog alkalnog utjecaja. Na formiranje kompleksa metala najviše utječe pH vrijednost otopine što se vidi na slici 11. U prethodnim istraživanjima je utvrđeno povećanje pH vrijednosti pri korištenju željezne elektrode u usporedbi s aluminijskom. Smanjenje pH otopine uz korištenje aluminijske elektrode se pripisuje stvaranju aluminata ($Al(OH)_4^{-}$) koji troši alkalitet. [32, 34, 35, 37-39]



Slika 11. Relativni omjeri (molske frakcije) otopljenih produkata hidrolize [34]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorci sirove vode iz skrubera za pročišćavanje plinova

Uzorci su dobiveni ispiračem, odnosno uređajem koji omogućava prikupljanje krutih čestica uslijed kontaktiranja onečišćenog plina s odgovarajućom kapljevinom (apsorbentom). Oznake korištene za uzorke su: AL1, AL2, AL3, AL4, A5, A6, A7, FE1, FE2, FE3, FE4, F5, F6, F7, UL1, UL2, UL3, UL4, UL5, UL6, UL7, INOX1, INOX2, INOX3, INOX4, INOX5, INOX6, INOX7. UL oznaka označava sirovu otpadnu vodu prije pročišćavanja elektrokemijskim postupkom, INOX je oznaka prve obrade elektrokemijskim postupkom primjenom elektrode od nehrđajućeg čelika, FE označava obradu primjenom elektrode od željeza te AL obradu primjenom elektrode od aluminija.

Dio uzoraka je prikazano na slici 12.



Slika 12. Prikaz 12 uzoraka vode iz skrubera za pročišćavanje plinova.

Nakon provedbe pročišćavanja otpadne vode, primjenom elektrode od nehrđajućeg čelika, slijedilo je taloženje i uzimanje uzoraka. Zatim se nastavlja obrada primjenom željezne elektrode, slijedi taloženje i uzimanje uzorka. Na kraju, obrada se nastavlja aluminijskom elektrodom, slijedi taloženja i uzimanje uzorka.

3.1.2. Morska bakterija *Vibrio fischeri*

Ekotoksičnost uzetih uzoraka određivala se pomoću morske bakterije *Vibrio fischeri* prema metodi mjerenja smanjenja intenziteta bioluminiscencije koja je objašnjena u poglavlju 3.3.3.

3.1.3. Hranjive podloge

Hranjivi agar

Hranjivi agar je hranjiva podloga za uzgoj bakterijskih kultura. Priprema se otapanjem 8 g dehidriranog hranjivog bujona i 47 g agara u 1 L deionizirane vode. Homogenizirana

otopina ostavi se 15 minuta da bubri. Zatim se podlogu stavlja na plamenik i neprestano se miješa do vrenja. Podloga se prije korištenja sterilizirala u autoklavu pri 121 °C i 1,1 atm.



Slika 13. Prikaz hranjivog bujona (lijevo) i agara (desno) korištenih za pripremu hranjivog agara.

Sladni (Malt) agar

Za uzgoj gljiva, plijesni i kvasaca, koristila se hranjiva podloga sladni ili malt agar. Pripremala se prema recepturi tako da se izvagalo 47 g dehidriranog medija malt agar i dodalo u 1 L deionizirane vode. Homogenizirana podloga se ostavila 15 minuta da bubri, a zatim se zagrijavala uz miješanje do vrenja. Prije upotrebe, podloga se sterilizirala u autoklavu pri 121 °C i 1,1 atm.



Slika 14. Prikaz sladnog ili malt agara korištenog za uzgoj gljiva.

Hranjiva podloga za uzgoj *Vibrio fischeri*

Za pripremu i uzgoj morske bakterije *Vibrio fischeri*, koristila se odgovarajuća hranjiva podloga. Kruta hranjiva podloga pripremala se otapanjem sastojaka (Tablica 3.1.) u 1 L deionizirane vode te se zagrijavala do vrenja. Pripremljena hranjiva podloga sterilizirala se u autoklavu pri 121 °C i 1,1 atm

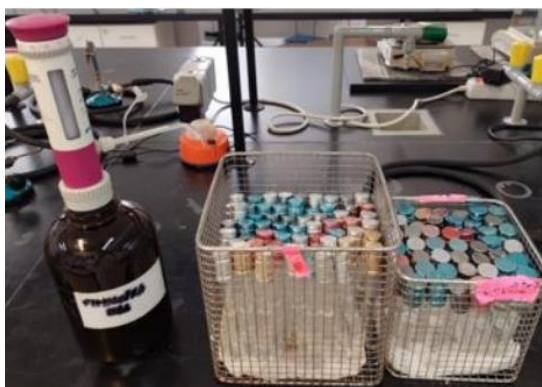
Tablica 3.1. Sastav podloge za 1 L za održavanje *Vibrio fischeri*.

<i>Tvar</i>	<i>m/g</i>
<i>NaCl</i>	<i>30,0</i>
<i>Glicerol</i>	<i>10,0</i>
<i>CaCO₃</i>	<i>5,0</i>
<i>Pepton</i>	<i>5,0</i>
<i>Kvašćev ekstrakt</i>	<i>3,0</i>
<i>Agar</i>	<i>15,0</i>

3.1.4. Kemikalije

Fiziološka otopina

Fiziološka otopina je 0,9% otopina NaCl-a. Izvagano je 9 g soli NaCl i u 1 L deionizirane vode. Otopina se stavlja u bocu s biretom te se otpipetira po 9 mL priređene fiziološke otopine u epruvete. Prije upotrebe, fiziološka otopina se sterilizirala u autoklavu tijekom 15 minuta pri 121 °C i 1,1 atm.



Slika 15. Prikazane epruvete napunjene s 0,9 %-nom fiziološkom otopinom.

Otopina kalijevog hidrogen ftalata

Za određivanje ukupnog ugljika u uzorcima, koristila se otopina kalijevog hidrogen ftalata koncentracije 1000 ppm. Pripremala se tako da se kalijev hidrogen ftalat sušio 2 sata na 120 °C. Izvagalo se 0,2128 g soli i dodalo u 100 ml deionizirane vode te se miješalo dok se sol nije otopila. Izuzelo se 1 mL tako priređene otopine u 100 mL deionizirane vode kako bi se dobila otopina 10 ppm.

Otopina za resuspenziju

Otopina za resuspenziju je hranjiva izoosmotska otopina za resuspendiranje bakterijske kulture *Vibrio fischeri*. Pripremala se otapanjem sastojaka (Tablica 3.2.) u 1 L deionizirane

vode. Otopina se prokuhala, ohladila te joj se pH-vrijednost podešavao u rasponu 6,8 do 7,2 pomoću nekoliko kapi 1 mol L⁻¹ otopine HCl ili 1 mol L⁻¹ otopine NaOH. Nakon pripreme, otopina se čuvala u zamrzivaču.

Tablica 3.2. Sastav otopine za resuspenziju bakterije *Vibrio fischeri*.

<i>Tvar</i>	<i>Masa/ g</i>
<i>NaCl</i>	20,0
<i>KH₂PO₄</i>	0,2
<i>CaCl₂</i>	0,5
<i>MgSO₄</i>	0,2
<i>Rafinoza</i>	10,0
<i>Glukoza</i>	10,0
<i>Glicerol</i>	0,5 mL

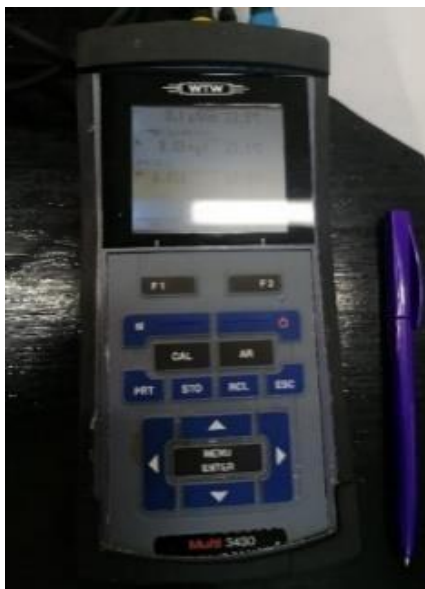
Otopina NaCl

Bakterija *Vibrio fischeri* je morska bakterija te je za rad s njom potrebno koristiti otopinu NaCl-a kako bi se stvorili prirodni uvjeti za bakteriju. Potrebna je 2%-tna otopina NaCl koju pripremimo tako da se otopi 2 g NaCl u 100 mL deionizirane vode. Potrebna pH vrijednost za ovu otopinu je između 6,8 i 7.2, koju se po potrebi podesi s nekoliko kapi 1 mol L⁻¹ otopine HCl ili 1 mol L⁻¹ otopine NaOH.

3.2. Mjerni instrumenti i oprema

Pri provođenju eksperimenta koristilo se standardno stakleno laboratorijsko posuđe za pripremu otopina, čuvanje otopina, mjerenje i slično.

Za mjerenje pH-vrijednosti, koncentraciju otopljenog kisika te vodljivosti koristile su se 3 različite elektrode, pH elektrodom SenTix® 940, a koncentracija otopljenoga kisika kisikovom elektrodom FDO® 925 pomoću prijenosnog mjerača WTW Multi 340i spojene na uređaj Multi 3430 (slika 16.)



Slika 16. Uređaj za mjerenje pH-vrijednosti, koncentracije otopljenog kisika i vodljivost.

Autoklav, Sutjeska, Jugoslavija je korišten za vlažnu sterilizaciju hranjivih podloga, čistog i nečistog staklenog posuđa.



Slika 17. Prikaz autoklava korištenog za provedbu vlažne sterilizacije.

Prilikom pripreme decimalnih razrjeđenja uzorci su se homogenizirali na homogenizatoru (slika 18.).



Slika 18. Homogenizator IKA M52 upotrebljavan prilikom pripreme decimalnih razrjeđenja.

Za mjerenje smanjenja intenziteta bioluminiscencije korišten je LUMISTox 300 u kombinaciji s inkubacijskim blokom LUMIStherm, Hach-Lange GmbH (slika 19.).



Slika 19. Luminometar i termostat korišteni prilikom provedbe testova toksičnosti primjenom *Vibrio fischeri*.

Ukupan ugljik, organski i anorganski ugljik određeni su pomoću uređaja TOC-V, Shimadzu. Uređaj se nalazi u spin-off tvrtki CWT (eng. *Comprehensive Water Technology*) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

3.3. Metode rada

3.3.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka

U svrhu određivanja fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka, bilo je potrebno odrediti pH-vrijednost, koncentracije otopljenog kisika i vodljivosti uzoraka pomoću pripadnih elektroda za pojedinu karakteristiku.

3.3.2. Određivanje broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija (CFU)

Za određivanje CFU (eng. *Colony forming units*) potrebno je izuzeti 1 mL uzorka i prirediti razrjeđenja od 10^{-1} do 10^{-4} za hranjivi agar, odnosno bakterije te 10^0 do 10^{-2} za malt agar, odnosno kvasce i plijesni kako bi dobili 30 do 300 izraslih kolonija. Razrjeđenja su se pripremala sterilnom tehnikom rada tako da se uzorak homogenizirao, izuzelo se 1 mL usnom pipetom te se dodao u epruvetu s 9 mL sterilne 0,9%-tne fiziološke otopine. U sterilnu Petrijevu zdjelicu dodalo se po 1 mL priređenog razrjeđenja, zalilo se odgovarajućom hranjivom podlogom te su se Petrijeve zdjelice homogenizirale 7-8 puta pokretima u obliku broja osam. Petrijeve zdjelice s izlivenom podlogom i priređenim razrjeđenjima su se inkubirale u termostatu na 28 °C tijekom 3 do 5 dana za malt agar, a za hranjivi agar na 37 °C tijekom 24 do 48 sati. Nakon inkubacije, odredio se broj izraslih kolonija brojanjem (jedna izrasla kolonija predstavlja jednu stanicu), a CFU vrijednost se izračunala prema formuli (10).

$$CFU/(st/mL) = \frac{\text{broj izraslih kolonija}}{\text{volumen upotrebljenog uzorka}}$$

* recipročna vrijednost decimalnog razrjeđenja (10)

3.3.3. Određivanje ekotoksičnosti uzoraka primjenom morske bakterije *Vibrio fischeri*

Sterilnom tehnikom rada u krugu plamenika vrhom Pastuer pipete uzela se kultura *Vibrio fischeri* te se precijepila na čvrstu hranjivu podlogu. Kultura se uzgajala u termostatu 24 do 48 sati pri 20 °C.

Otopina suspenzije *Vibrio fischeri* pripremala se ulijevanjem otopine za resuspenziju u 2/3 bočice, a ostatak se nadopunio 2%-tnom otopinom NaCl. Sterilnom tehnikom rada u zoni plamenika Pastuer pipetom se s Petrijeve zdjelice izuzela biomasa bakterije *Vibrio fischeri* te se dodala u pripremljenu otopinu (slika 20.). Tako pripremljena otopina se termostatirala tijekom 15 minuta na 15 C.

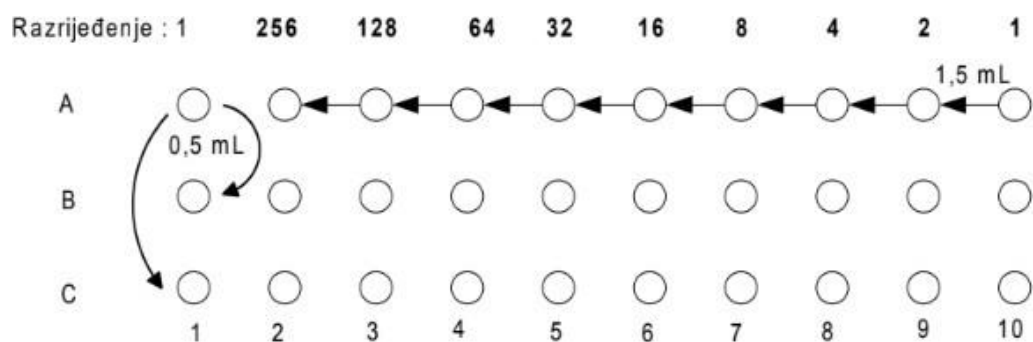


Slika 20. Pripremljena suspenzija bakterije *Vibrio fischeri* fotografirana u mraku.

Prije provođenja testa, provjerena je početna luminiscencija pripremljene bakterijske suspenzije koja bi trebala biti minimalno 1000 da bi se test mogao započeti. Razrjeđenja uzoraka su se pripremala prema geometrijskom nizu.

Postupak provedbe testa toksičnosti prema geometrijskom nizu:

1. U prvu kivetu stavi se 2/3 kivete 2%-tne otopine NaCl, u zadnju 2/3 čistog uzorka. U sve ostale kivete stavi se po 1,5 mL 2%-tne otopine NaCl.
2. U A nizu napravi se ni željenih razrjeđenja počevši od najmanjeg do najvećeg, tako da se po 1,5 mL dobro homogeniziranog uzorka prebacuje iz kivete u kivetu- od kivete broj 10 do kivete broj 1 (slika 21.).



Slika 21. Prikaz pripreme razrjeđenja uzoraka prema geometrijskim nizom.

3. U sve ostale kivete B i C niza stavi se po 0,5 mL inokuluma.

Dobiveni podaci luminiscencije se zapisuju u nultoj minuti i nakon 30 minuta. Dobivene vrijednosti EC_{20} i EC_{50} te faktor f (koji treba biti između 0,6 i 1,3) su podaci bioaktivnosti. EC_{20} vrijednost označava koncentraciju ekotoksične tvari koja uzrokuje smanjenje intenziteta bioluminiscencije na 20%, odnosno EC_{50} označava smanjenje intenziteta bioluminiscencije na 50%. Na osnovu tih vrijednosti, tvari se klasificiraju kao:

- ✓ visoko toksične ($EC_{50} \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$),
- ✓ srednje toksične ($1 \text{ mg L}^{-1} < EC_{50} \leq 10 \text{ mg L}$), te
- ✓ slabo toksične tvari ($10 \text{ mg L}^{-1} < EC_{50} \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$).

Inhibicija se računa prema formuli:

$$INH = \frac{Lu_{30,kontrola} - Lu_{30,uzorak}}{Lu_{30,kontrola}} \times 100 \quad (11)$$

gdje je INH inhibicija, $Lu_{30, kontrola}$ intenzitet bioluminiscencije kontrolnog uzorka nakon 30 minuta, a $Lu_{30, uzorak}$ intenzitet bioluminiscencije razrjeđenja ispitivanog uzorka nakon 30 minuta.

3.3.4. Određivanje koncentracije ukupnoga ugljika

TOC analiza služi za određivanje ukupnog ugljika, TC (eng. *Total Carbon*), ukupnog organskog ugljika, TOC (eng. *Total Organic Carbon*), i anorganskog ugljika, TIC (eng. *Total Inorganic Carbon*). Za analizu je potrebno izuzeti 0,5 mL uzorka, koji se profiltrira pomoću šprice kroz okrugli filter veličina pora 0,45 μm . TIC (eng. *Inorganic Carbon*) se izračuna iz razlike TC-a i TOC-a. Ukupan volumen u bočicama za TOC analizu treba biti 10 mL te se dodaje 9,5 mL deionizirane vode. U bočice za TOC se doda 3 kapi koncentrirane H_2SO_4 kako bi se neutralizirao anorganski ugljik. Kao standard tijekom ove analize, koristi se otopina kalijevog hidrogen ftalata koncentracije 10 ppm.

4. Rezultati

4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka

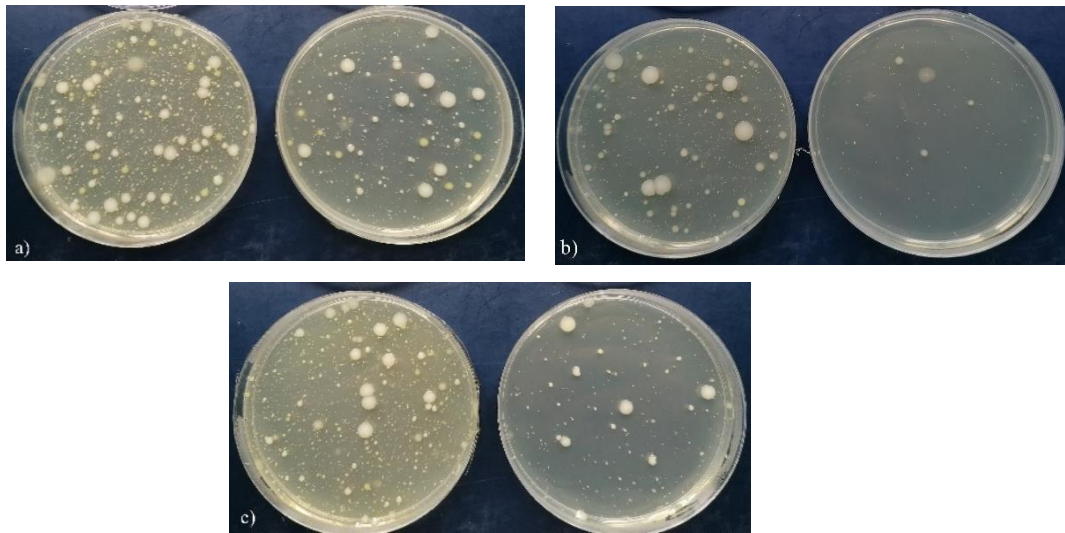
Pomoću elektroda izmjerene su pH-vrijednosti, vodljivost, koncentracija otopljenog kisika te temperatura prikazane u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Prikaz rezultata fizikalno – kemijske karakterizacije uzoraka.

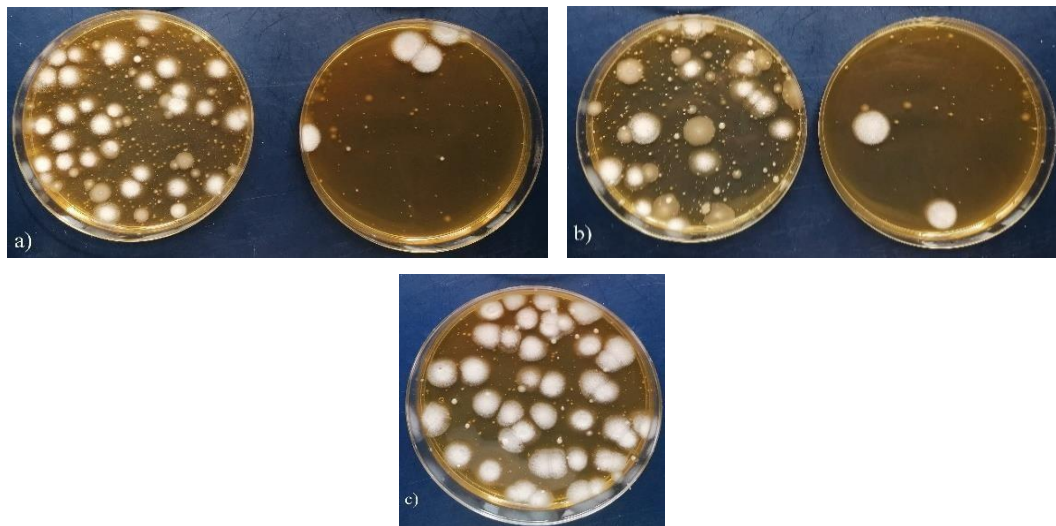
UZORAK	pH-vrijednost / -	κ / mS/cm	$\gamma(\text{O}_2)$ / mg/L	T / °C
AL1	8,94	7,36	8,18	19,20
AL2	8,38	7,60	7,80	18,50
AL3	8,64	7,27	7,66	19,80
AL4	8,64	6,79	7,18	24,50
A5	8,67	6,21	7,22	25,10
A6	8,37	6,69	6,21	25,30
A7	8,87	5,34	7,10	25,50
FE1	8,84	7,52	7,85	19,20
FE2	7,58	7,83	8,15	19,00
FE3	8,04	7,45	6,47	22,80
FE4	8,59	7,04	7,31	25,30
F5	8,49	6,43	7,43	24,90
F6	8,01	6,86	8,70	19,70
F7	8,83	5,85	9,03	19,90
UL1	8,33	7,69	7,51	22,90
UL2	6,78	7,85	8,15	22,70
UL3	7,33	7,51	7,43	22,90
UL4	8,34	8,00	9,01	19,90
UL5	8,25	6,60	9,68	19,80
UL6	7,17	7,46	9,63	20,20
UL7	8,53	6,20	9,24	20,70
INOX1	8,81	7,27	6,72	22,00
INOX2	8,32	7,55	8,29	22,10
INOX3	8,63	7,04	7,55	22,50
INOX4	8,88	6,62	7,70	20,90
INOX5	9,06	6,18	8,31	21,10
INOX6	8,75	6,65	8,34	20,40
INOX7	9,26	5,29	8,35	20,80

4.2. Određivanje broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija (CFU)

Određivanje broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija, odnosno CFU provedeno je postupkom opisanom u poglavlju 3.4.2. Vrijednosti broja živih stanica bakterija, kvasaca i plijesni dane su u Tablici 4.2. te prikazane na Slikama 22. i 23.



Slika 22. Prikaz izraslih kolonija bakterija na hranjivom agaru za uzorke a) A11, b) A12 i c) A13 nakon inkubacije pri 37 °C i 24 – 48 h.



Slika 23. Prikaz izraslih kolonija kvasaca i plijesni na malt agaru za uzorke a) A11, b) A12 i c) INOX3 nakon inkubacije pri 28 °C i 3 – 5 d.

Tablica 4.2. Prikaz ukupnog broja živih stanica bakterija izraslih na hranjivom i malt agaru za sve ispitivane uzorke.

UZORAK	CFU (bakterija) / st./mL	CFU (gljiva)/ st./mL
AL1	$8,4 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
AL2	$1,4 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^2$
AL3	$4,5 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^3$
AL4	$5,0 \cdot 10^2$	0,0
A5	$1,0 \cdot 10^0$	0,0
A6	$1,4 \cdot 10^5$	0,0
A7	$2,0 \cdot 10^0$	0,0
FE1	$2,6 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^3$
FE2	$1,9 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^3$
FE3	$3,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^2$
FE4	$1,7 \cdot 10^1$	0,0
F5	$1,0 \cdot 10^0$	0,0
F6	$1,4 \cdot 10^5$	0,0
F7	$5,0 \cdot 10^1$	0,0
UL1	$1,8 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^2$
UL2	$9,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^2$
UL3	$2,3 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^2$
UL4	$2,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^3$
UL5	$3,7 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^1$
UL6	$2,7 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^2$
UL7	$1,2 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^3$
INOX1	$6,6 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$
INOX2	$1,0 \cdot 10^1$	$5,7 \cdot 10^3$
INOX3	$6,0 \cdot 10^1$	$4,7 \cdot 10^2$
INOX4	$2,0 \cdot 10^0$	$1,2 \cdot 10^2$
INOX5	$1,0 \cdot 10^0$	$8,1 \cdot 10^3$
INOX6	0,0	$4,4 \cdot 10^1$
INOX7	$9,0 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^1$

4.3. Određivanje koncentracije ukupnog ugljika

Provedbom TOC analize objašnjene u *poglavlju 3.3.4.* prikazani su rezultati u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Prikaz dobivenih vrijednosti ukupnoga ugljika TC-a, organskoga TOC-a te anorganskoga TIC-a ugljika.

Uzorak	$\rho(\text{TC})$ /mg/L	$\rho(\text{TOC})$ / mg/L	$\rho(\text{TIC})$ / mg/L
AL1	639,20	608,80	30,40
AL2	734,80	480,80	254,00
AL3	683,40	631,00	52,40
AL4	707,80	604,80	103,00
A5	799,40	786,00	13,40
A6	942,40	716,00	226,40
A7	941,40	791,20	150,20
FE1	736,00	639,60	96,40
FE2	656,20	501,00	155,20
FE3	642,60	634,00	8,60
FE4	1437,00	721,60	715,40
F5	762,40	730,00	32,40
F6	691,20	640,40	50,80
F7	695,40	685,80	9,60
UL1	797,60	672,00	125,60
UL2	767,80	544,60	223,20
UL3	663,20	643,80	19,40
UL4	707,60	690,80	16,80
UL5	1222,20	796,20	426,00
UL6	1101,20	727,40	373,80
UL7	991,80	798,60	193,20
INOX1	697,40	557,80	139,60
INOX2	734,60	518,80	215,80
INOX3	711,60	430,40	281,20
INOX4	745,60	647,40	98,20
INOX5	722,60	706,60	16,00
INOX6	648,20	612,80	35,40
INOX7	718,40	553,20	165,20

4.4. Test ekotoksičnosti bakterijom *Vibrio fischeri*

Test ekotoksičnosti bakterijom *Vibrio fischeri* proveden je postupkom koji je opisan u *poglavlju 3.4.3.* Dobivene vrijednosti podataka EC₂₀ i EC₅₀ prikazane su u tablici 4.4. te dobivene vrijednosti inhibicije u tablici 4.5.

Tablica 4.4. Prikaz dobivenih EC₂₀ i EC₅₀ vrijednosti za svaki ispitivani uzorak.

Uzorak	EC₂₀ / %	EC₅₀ / %
AL1	0,70	2,53
AL2	0,97	3,58
AL3	/	4,27
AL4	/	5,34
A5	0,81	3,02
A6	0,90	3,37
A7	0,56	2,95
FE1	0,54	2,95
FE2	0,88	3,49
FE3	/	2,58
FE4	1,02	3,41
F5	1,09	3,18
F6	1,18	4,95
F7	/	3,57
UL1	0,26	1,19
UL2	/	2,29
UL3	0,25	1,33
UL4	0,78	2,81
UL5	/	1,35
UL6	/	1,66
UL7	0,54	2,44
INOX1	0,34	1,46
INOX2	0,31	1,6
INOX3	0,52	1,92
INOX4	/	1,91
INOX5	0,46	2,36
INOX6	0,54	2,12
INOX7	0,32	1,74

Tablica 4.5. Prikaz vrijednosti inhibicije uzorcima vode iz skrubera za pročišćivanje plinova.

Uzorak	INH / %
AL1	99,97
AL2	99,74
AL3	99,77
AL4	99,99
A5	99,87
A6	99,57
A7	99,65
FE1	99,86
FE2	97,84
FE3	98,54
FE4	100,00
F5	99,86
F6	97,95
F7	97,41
UL1	99,12
UL2	99,24
UL3	99,56
UL4	98,83
UL5	99,37
UL6	98,11
UL7	99,44
INOX1	99,99
INOX2	98,87
INOX3	97,94
INOX4	99,57
INOX5	97,47
INOX6	98,76
INOX7	99,21

5. RASPRAVA

Prvom industrijskom revolucijom ljudska aktivnost je ostavila velik značaj na okoliš ispuštanjem emisija onečišćujućih tvari. Takav negativan utjecaj ostavio je nepovratne posljedice na biosferu. Modernizacijom industrijskih postrojenja došlo je do novih problema u okolišu te buđenja svijesti o važnosti očuvanja okoliša. Kako bi okoliš vratili u prvobitno stanje te kako bi ostao netaknut ili barem približno takav, potrebno je u postrojenja ugraditi dodatne i bolje pročišćivače. Jedan od uređaja koji se koristi je skruber ili isparivač koji omogućava prikupljanje krutih čestica uslijed kontaktiranja onečišćenog plina s odgovarajućom kapljevnom. [40]

Ispitivanjem dobivenih uzoraka vode iz skrubera za pročišćavanje plinova potrebno je uvidjeti kako će na okoliš utjecati plinovi pročišćeni skruberom te kapljevina koja je na sebe prikupila onečišćenja iz plina. Provedena je fizikalno-kemijska, mikrobiološka i ekotoksikološka karakterizacija otpadne vode. U tu svrhu odredila se pH-vrijednost, električna vodljivost i koncentracija otopljenog kisika, koncentracija organskog ugljika, broj živih stanica bakterija i gljiva, te ekotoksičnost uzoraka na morskoj bakteriji *Vibrio fischeri*. Analiza je provedena kako bi se uvidjelo može li se voda nakon elektrokemijske analize ispustiti u okoliš ili ju je potrebno dodatno pročistiti

5.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka

U ovom radu napravljena je fizikalno – kemijskih karakteristika. U tu svrhu pripadnim elektrodama određena je pH-vrijednost, vodljivost uzoraka, koncentracija otopljenog kisika u uzorku te temperatura. Dobiveni rezultati mjerenih karakteristika nalaze se u tablici 4.1. Vrijednosti pH su se za svih 28 uzoraka kretale u rasponu od 7,172 do 9,255 te se iz dobivenih vrijednosti zaključuje da su uzorci neutralni ili blago lužnati, no uzorak UL2 odstupa od ostalih uzoraka te mu je izmjerena pH-vrijednost 6,781, što je blago kiselo pH područje. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [3] pH-vrijednost za sustav javne odvodnje mora biti u granicama između 6,5-9,5 te su dobiveni rezultati sukladni s Pravilnikom [3].

Vodljivost uzoraka je izražena u mS/cm te su vrijednosti bile u rasponu od 5,29 mS/cm do 8,00 mS/cm iz čega se zaključuje da uzorci imaju malo otopljenih iona.

Koncentracija otopljenog kisika u uzorcima je mjerena u mg/L, a dobivene su vrijednosti u rasponu od 6,48 mg/L do 9,68 mg/L. Prema Uredbi o klasifikaciji voda u Republici Hrvatskoj postoji 5 vrsta voda.[21] Uzorci A6 i INOX1 prema koncentraciji otopljenog kisika pripadaju vrsti II što znači da je koncentracija kisika najčešće blizu zasićenosti jer imaju koncentraciju između 6-7 mg O₂/L, dok svi ostali imaju koncentraciju veću od 7 mg O₂/L te

pripadaju vrsti I koja govori kako je koncentracija stalno blizu zasićenosti. Koncentracija otopljenog kisika je bitna za rast i razvoj mikroorganizama što se može potvrditi iz vrijednosti CFU. Temperatura uzoraka je u bila u rasponu od 19 °C do 25 °C.

5.2. Određivanja broja živih stanica kvasaca, plijesni i bakterija (CFU)

CFU vrijednost u analizi uzoraka upućuje na ukupan broj živih stanica bakterija i/ili gljiva. Rezultati analize nalaze se u tablici 4.2.

Prema rezultatima, tablica 4, broj izraslih kolonija bakterija za uzorke AL1, AL2, AL3, A6, FE2, FE3, F6, UL1, UL2, UL3, UL4, UL5 te UL6 doseže vrijednosti preko 10^4 što znači kako su uzorci vode iz skrubera za pročišćavanje voda bogati bakterijama.

Na malt agaru najviše izraslih kolonija je $2,7 \cdot 10^4$ st/mL, no prema ostalim rezultatima analize prema tablici 4. pretpostavlja se da je u tom slučaju došlo do onečišćenja uzorka jer ostali uzorci imaju vrijednosti između $1,3 \cdot 10^1$ i $8,4 \cdot 10^3$. Usporede li se brojčane vrijednosti izraslih kolonija na hranjivom i malt agaru, zaključuje se kako u uzorcima vode iz skrubera za pročišćavanje plinova ima više bakterija nego kvasaca i plijesni što je očekivano s obzirom pH vrijednosti uzoraka. Kako je pH vrijednost uzoraka u neutralnom i blago lužnatom području, pogodnija je za rast bakterija.

5.3. Analiza koncentracije ukupnog ugljika

Rezultati dobiveni TOC analizom prikazani su u tablici 4.3. te pokazuju vrijednosti koncentracija ukupnog ugljika (TC), organskog ugljika (TOC) i anorganskog ugljika (TIC) u ispitivanim uzorcima. Prema rezultatima, uzorci su bogatiji organskim ugljikom nego anorganskim ugljikom.. TIC vrijednost upućuje na količinu CO₂ u uzorcima. Najveću koncentraciju ukupnog ugljika ima uzorak FE4 te ona iznosi 1437,0 mg/L. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [3], vrijednost ukupnog organskog ugljika u površinskim vodama smije iznositi 30 mg/L iz čega se zaključuje da se voda koja je uzorkovana treba dodatno pročistiti i ne smije se ispustiti u prirodne prijemnike.

5.4. Analiza ekotoksičnosti uzoraka primjenom morske bakterije *Vibrio fischeri*

Testom ekotoksičnosti primjenom bakterije *Vibrio fischeri* mjerila se inhibicija bioluminiscencije. Test se prvo provodio razrjeđenjem linearnim nizom, odnosno uzorak se razrjeđivao 16 puta te se iz rezultata zaključilo da je takvo razrjeđenje premalo za dobivene uzorke zbog inhibicije veće od 50%. Test se ponovio razrjeđenjem geometrijskim nizom kojim se uzorak razrijedi 256 puta te su rezultati prikazani u tablici 4.4. Najniža inhibicija nerazrijeđenim uzorkom je 97,41 za uzorak F7, dok je inhibicija za AL1, AL2, AL3, AL4, A5,

A6, A7, FE1, FE4, F5, UL1, UL2, UL3, UL5, UL7, INOX1, INOX4 te INOX7 veća od 99,00%, što ukazuje na činjenicu da analizirani uzorci imaju veliko ekotoksično djelovanje na morsku bakteriju *Vibrio fischeri*. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda najveći faktor razrjeđenja otpadne vode koja nema učinka na testne organizme za *Vibrio fischeri* iznosi 3, no prema rezultatima uzoraka tek kada se uzorak razrijedi 256 puta nema utjecaja na mikroorganizme. Zaključuje se kako su uzorci na kojima se provodio test vrlo toksični za morske bakterije *Vibrio fischeri*. [3]

5.4.1. Vrijednosti efektivne koncentracije, EC_x

Vrijednosti EC₂₀ i EC₅₀ dobivene su pomoću luminometra nakon provedbe testa ekotoksičnosti. Test ekotoksičnosti primjenom morske bakterije *Vibrio fischeri* provodi se u skladu s normom HRN EN ISO 11348-1:2000 te u skladu s istom normom funkcionira i luminometar koji računa EC_x vrijednosti. Računa se pomoću logaritamske linearnosti inhibicije i koncentracije te se u skladu s navedenom normom može odrediti tražena vrijednost velike preciznosti. Luminometar uzima u obzir referentni uzorak s otopinom NaCl i inokulumom.

Dobivene vrijednosti EC₂₀ i EC₅₀ prikazane su u tablici 4.4. iz koje se može iščitati najviša vrijednost EC₂₀ od 1,18 mg/L, a najviša vrijednost EC₅₀ iznosi 5,34 mg/L za uzorak AL4 za koji nije moguće iščitati EC₂₀ ni pri razrjeđenju od 256 puta što ukazuje da je uzorak AL4 vrlo ekotoksičan na morsku bakteriju *Vibrio fischeri*.

6. Zaključak

U ovom radu dani su rezultati fizikalno-kemijske, mikrobiološke i ekotoksikološke karakterizacije zauljenih otpadnih voda mineralnog porijekla.

U tu svrhu provela se fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka te se odredila pH-vrijednost, koncentracija otopljenog kisika, vodljivost uzoraka i koncentracija anorganskog (TIC), organskog (TOC) i ukupnog ugljika (TC). Prema rezultatima, vrijednosti pH su se za svih 28 uzoraka kretale u rasponu od 7,172 do 9,255 te se iz dobivenih vrijednosti zaključuje da su uzorci neutralni ili blago lužnati, a prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda pH-vrijednost za sustav javne odvodnje mora biti u granicama između 6,5-9,5 te su dobiveni rezultati sukladni s Pravilnikom. Vrijednosti vodljivosti uzorka u rasponu su od 5,29 mS/cm do 8,00 mS/cm. Izmjerene vrijednosti za otopljeni kisik u uzorcima su u rasponu od 6,48 mg/L do 9,68 mg/L. Prema Uredbi o klasifikaciji voda u Republici Hrvatskoj ako su izmjerene vrijednosti otopljenog kisika veće od 7 mg/L, voda je blizu zasićenosti kisikom. U uzorcima je određen TOC, TIC i TC. Prema dobivenim rezultatima, uzorci sadrže veće koncentracije TOC-a od TIC-a. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, vrijednost TOC-a u površinskim vodama smije iznositi 30 mg/L iz čega se zaključuje da se voda koja je uzorkovana treba dodatno pročititi i ne smije se ispustiti u prirodne prijemnike jer svi uzorci sadržavaju više od 639 mg/L ugljika.

Na hranjivom agaru broj izraslih kolonija za uzorke AL1, AL2, AL3, A6, FE2, FE3, F6, UL1, UL2, UL3, UL4, UL5 te UL6 doseže vrijednosti preko 10^4 što znači kako su uzorci vode iz skrubera za pročišćavanje voda bogati bakterijama. Na malt agaru vrijednosti CFU su između između $1,3 \cdot 10^1$ i $8,4 \cdot 10^3$. Usporedbom rezultata na ove dvije hranjive podloge, zaključuje se kako u uzorcima ima puno više bakterija nego kvasaca i plijesni što je očekivano s obzirom na pH-vrijednost u skruberu.

Ekotoksičnost se analizirala na morskoj bakteriji *Vibrio fischeri*. Analizom se zaključuje kako su uzorci vrlo toksični za bakteriju *Vibrio fischeri* jer je za sve uzorke inhibicija veća od 99,00%.

Prema dobivenim rezultatima analize uzoraka, zaključuje se kako je otpadnu vodu nakon elektrokoagulacije otpadnih voda potrebno dodatno pročititi prije ispuštanja u prirodne prijemnike.

7. Popis simbola i oznaka

κ – oznaka električne vodljivosti

DOC –otopljeni organski ugljik

KPK – kemijska potrošnja kisika

BPK₅ –biološka potrošnja kisika

SAR –natrijev adsorpcijski omjer

TSS –ukupne suspendirane tvari

ω (vlage) – maseni udio vlage

ω (hlapive tvari) –maseni udio hlapive tvari

C/N – omjer ugljika i dušika

$\gamma(\text{NH}_4^+)_{\text{supstrata}}$ – masena koncentracija NH_4^+ supstrata

P = 100× – uvećanje slike 100 puta

C : N : P – omjer ugljika, dušika i fosfora

EK – elektrokoagulacija

NOP – naprednim oksidacijskim procesima

CWT – eng. *Comprehensive Water Technology*, sveobuhvatna tehnologija vode

CFU – eng. *Colony forming units*, broj izraslih živih kolonija

EC₂₀ – efektivna koncentracija za 20% populacije

EC₅₀ – efektivna koncentracija za 50% populacije

INH – inhibicija

Lu_{30, kontrola} – intenzitet bioluminiscencije kontrolnog uzorka nakon 30 minuta

Lu_{30, uzorak} – intenzitet bioluminiscencije razrijeđenja ispitivanog uzorka nakon 30 minuta.

TC – eng. *Total Carbon*), ukupni ugljik

TOC – eng. *Total Organic Carbon*, ukupni organskog ugljika

TIC – eng. *Total Inorganic Carbon.*, ukupni anorganski ugljik

$\gamma(\text{O}_2)$ – masena koncentracija otopljenog kisika

T –temperatura

$\gamma(\text{TC})$ – masena koncentracija otopljenog ukupnog ugljika

γ (TOC) – masena koncentracija otopljenog organskog ugljika

γ (TIC) – masena koncentracija otopljenog anorganskog ugljika

HRN – hrvatske norme

EN – europske norme

ISO – eng. *International Organization for Standardization*, međunarodna organizacija za normalizaciju

8. Literatura

1. D. Dolar, Oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje poljoprivrednih površina membranskim procesima, Izvorni znanstveni članak, UDK: 628.32:631 Primitljeno (Received): 28.10.2021.; Prihvaćeno (Accepted): 09.06.2022
2. Tedeschi S., 1997., Zaštita voda, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet
3. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/20)
4. Posavčić H., Vouk D., Halkijević I. Electrochemical process for municipal wastewater treatment – a review, Donevska, K.(ur.), 16th International Symposium on Water Management and Hydraulic Engineering (WMHE 2019), 5.-7. rujan 2019., Skopje, Ss Cyril and Methodius University, Civil Engineering Faculty – Skopje, 2019. str. 272-281.
5. K.S. de Moura, H.R. da Silva, L.P. Dormelles, L.C. Coelho, T.H. Napoleão, M.D. de Oliveira, P.M. Paiva, Coagulant activity of water-soluble *Moringa oleifera* lectin is linked to lowering of electrical resistance and inhibited by monosaccharides and magnesium ions, Appl. Biochem. Biotechnol., 180 (2016), pp. 1361-1371
6. B. Palahouane, N. Drouiche, S. Aoudj, K. Bensadok, Cost-effective electrocoagulation process for the remediation of fluoride from pretreated photovoltaic wastewater, J. Ind. Eng. Chem., 22 (2015), pp. 127-131
7. A. Prasetyaningrum, B. Jos, Y. Dharmawan, B.T. Prabowo, M. Fathurrazan, Fyrouzabadi, The influence of electrode type on electrocoagulation process for removal of chromium (VI) metal in plating industrial wastewater, J. Phys. Conf. Ser., 1025 (2018)
8. A. Loukanov, N. El Allaoui, A. Omor, F. Z. Elmadani, K. Bouayad, S. Nakabayashi, Large-scale removal of colloidal contaminants from artisanal wastewater by bipolar electrocoagulation with aluminum sacrificial electrodes, Results in chemistry (2020.)
9. A. Loukanov, N. El Allaoui, A. Omor, F. Z. Elmadani, K. Bouayad, S. Nakabayashi, Large-scale removal of colloidal contaminants from artisanal wastewater by bipolar electrocoagulation with aluminum sacrificial electrodes, Results in chemistry (2020.)
10. A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, C. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/electroflotation in an external - loop airlift reactor - application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, Chem. Eng. Process., 47 (2008), pp. 1211-1223
11. A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, C. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/electroflotation in an external - loop airlift reactor - application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, Chem. Eng. Process., 47 (2008), pp. 1211-1223

12. Zagrebačke otpadne vode, <https://www.zov-zagreb.hr/hr/o-nama/nasa-postrojenja.html> (pristup 1. kolovoza 2023.)
13. V. Saritha, N. Srinivas, N.V. Srikanth Vuppala, Analysis and optimization of coagulation and flocculation process, Appl Water Sci, 7 (2017), pp. 451-460
14. H.M. de Paula, M.S. de Oliveira Ilha, A.P. Sarmento, L.S. Andrade, Dosage optimization of *Moringa oleifera* seed and traditional chemical coagulants solutions for concrete plant wastewater treatment, J. Clean. Prod., 174 (2018), pp. 123-132
15. D. Vujević, A. Mikić, S. Lenček, D. Dogančić, S. Zavrtnik, V. premur, A. A. Vučinić, INTEGRALNI PRISTUP RJEŠAVANJU PROBLEMATIKE INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet
16. F. Valić: Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada Zagreb, Zagreb, 2001 Uredba o klasifikaciji voda, NN 77/98
17. M. Milojević : Teorijske i praktične osnove obrade, korištenja i odstranjivanja mulja, MAG 25, Beograd, 1978.
18. HAMMER, M. J., HAMMER, M. J. Jr., 2004, Water and wastewater technology 5th ed., Upper Saddle River, N.J, Prentice Hall/Pearson Education International.
19. TUŠAR, B., 2007. Uređaji za pročišćavanje otpadne vode, Zagreb: Hrvatska vodoprivreda
20. Uredba o klasifikaciji voda, NN 77/98
21. M. Vuković Domanovac, OSVJEŽIMO ZNANJE, Kem. Ind. 70 (3-4) (2021) 192–193
22. D. Kučić Grgić et al. OBRADA AKTIVNOG MULJA S UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE KOMUNALNIH OTPADNIH VODA PROCESOM KOMPOSTIRANJA, Preliminary Report UDK 628.35, Primljeno (Received): 5.12.2019.; Prihvaćeno (Accepted): 11.3.2020
23. Science photo library, <https://www.sciencephoto.com/media/1145817/view> (pristup 21. kolovoza 2023.)
24. Nicolau A., Dias N., Mota M., Lima N., 2001. Trends in the use of protozoa in the assessment of wastewater treatment, Res.Microbiol.152, 621-630.
25. Microworld, <https://arcella.nl/amoeba-proteus-var/> (pristup 21. kolovoza 2023.)
26. O. Lalić: Zbrinjavanje muljeva ozemljivanjem, Hrvatska vodoprivreda br. 110; 7-10, Zagreb, studeni 2001. Martoň, Jozef; Tölgyessy, Juraj; Hyánek, Ľubomír
27. M.Vuković, (2006.): Analiza procesa nastajanja aktivnog mulja pri obradi otpadnih voda. Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

28. J. Fagerström, Fine particle emissions and slag formation in fixed-bed biomass combustion: aspects of fuel engineering, Department of Applied Physics and Electronics, Umeå University (2015)
29. W. Johansson, J. Li, L. Lin, Module-based simulation model for prediction of convective and condensational heat recovery in a centrifugal wet scrubber , Applied Thermal Engineering (2022)
30. S. Van Loo, J. Koppejan, The handbook of biomass combustion and co-firing, Earthscan, London (2008)
31. Nađ K. Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa, doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet; 2015.
32. Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology 38(1): 11–41.
33. Mollah MYA, Schennach R, Parga JR & Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC) — science and applications. Journal of Hazardous Materials 84(1): 29–41.
34. Publication V, Kuokkanen V, Kuokkanen T, Rämö J & Lassi U (2015). Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances. Water Research 79: 79–87.
35. Sillanpää M (2014) Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. Oxford, Butterworth-Heinemann 83, 84-85.
36. Mollah MYA, Morkovsky P, Gomes JAG, Kesmez M, Parga J & Cocke DL (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electro-coagulation. Journal of Hazardous Materials
37. Zongo I, Leclerc J, Maïga HA, Wéthé J & Lapicque F (2009) Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminum and iron electrodes. Separation and Purification Technology 66(1): 159–166.
38. Katal R & Pahlavanzadeh H (2011) Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. Desalination 265(1–3): 199–205.
39. Publication II, Karhu M, Kuokkanen V, Kuokkanen T & Rämö J (2012) Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. Separation and Purification Technology 96: 296–305.
40. Martens, W. J. M., Jetten, T. H., Rotmans, J., Niessen, L. W., Climate change and vector-borne diseases, Glob. Environ. Change, 5 (1995) 195-209.

9. Životopis

Ivona Zirn [REDACTED] Završila je Osnovnu školu Ivan Goran Kovačić te gimnaziju Antuna Gustava Matoša, smjer prirodoslovno-matematički, u Đakovu. Nakon gimnazije upisala je prijediplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Tijekom studiranja radila je na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, u Službi za zdravstvenu ekologiju na Odjelu za sanitarnu mikrobiologiju.