

Primjena ozona u prehrambenoj industriji

Tuzla, Barbara

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:505860>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Barbara Tuzla
0058215194**

PRIMJENA OZONA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI
ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode

Mentor: izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko

Zagreb, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Primjena ozona u prehrambenoj industriji

Barbara Tuzla, 0058215194

Sažetak: Ozon omogućava dobro antimikrobno djelovanje, a pritom ne umanjuje kvalitetu proizvoda te se kao takav može koristiti u prehrambenoj industriji, počevši od same dezinfekcije postrojenja za proizvodnju pa do njegove upotrebe pri dezinfekciji različitih namirnica i proizvoda. Cilj rada je prikazati fizikalno-kemijska svojstva ozona, načine njegovog generiranja te upotrebe u prehrambenoj industriji. U eksperimentalnom dijelu rada prikazane su kemijsko-fizikalne karakteristike vode nakon tretiranja ribe vodom u kojoj su bile otopljene tri različite doze ozona ($1, 3$ i $5 \text{ mgO}_3\text{L}^{-1}$) tijekom 5, 10 i 15 minuta. Mjereni parametri vode nakon tretiranja ribe su pH-vrijednost, električna provodnost, kemijska potrošnja kisika (KPK), biološka potrošnja kisika (BPK₅), koeficijent spektralne apsorpcije pri 254 nm (SAC) i ukupna suspendirana tvar (TSS). Izmjerene vrijednosti parametara vode bili su vrijednosti unutar dopuštenih granica za ispušt otpadnih voda u površinske vode.

Ključne riječi: ozon, dezinfekcijsko sredstvo, otpadne vode

Rad sadrži: 28 stranica, 5 slika, 5 tablica, 26 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko

Pomoć pri izradi: Marija Gregov, mag. ing.

Lucija Surać, mag. ing.

Datum obrane:

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering

Laboratory for Water Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Application of ozone in the food industry

Barbara Tuzla, 0058215194

Abstract: Ozone provides good antimicrobial activity without affecting the quality of the product, and can therefore be used in the food industry, from the disinfection of production equipment to the disinfection of various foods and products. The aim of the work is to show the physical and chemical properties of ozone, the possibilities of its production and its use in the food industry. In the experimental part of the work, the chemical-physical properties of water were presented after treating fish with water in which three different doses of ozone ($1, 3$ and $5 \text{ mgO}_3\text{L}^{-1}$) were dissolved for 5, 10 and 15 minutes. The water parameters measured after fish treatment were pH, electrical conductivity, chemical oxygen consumption (COD), biological oxygen consumption (BOD), spectral absorption coefficient at 254 nm (SAC), and total suspended solids (TSS). The measured values of the water parameters were within the permissible limits for the discharge of wastewater into surface waters.

Keywords: ozone, disinfectant, wastewater

Thesis contains: 28 pages, 5 figures, 5 tables, 26 references

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Josip Ćurko, PhD, Associate Professor

Technical support and assistance Marija Gregov, mag. ing.

Lucija Surać, mag. ing.

Thesis defended:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA OZONA	2
2.1.1. OZON U TEKUĆOJ FAZI	4
2.1.2. OZON U PLINOVITOJ FAZI	5
2.2. GENERIRANJE OZONA	5
2.2.1. METODA ELEKTRIČNOG (KORONARNOG) PRAŽNENJE (CD)	5
2.2.2. METODA ULTRALJUBIČASTOG (UV) ZRAČENJA	6
2.2.3. METODA ELEKTROLITIČKOG GENERIRANJA OZONA	7
2.3. OZON KAO DEZINFICIJENS	8
2.4. PRIMJENA OZONA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI	9
2.4.1. PRIMJENA OZONA U TEHNOLOGIJI VODE	9
2.4.2. PRIMJENA OZONA U TEHNOLOGIJI BEZALKOHOLNIH PIĆA	10
2.4.3. PRIMJENA OZONA U TEHNOLOGIJI VOĆA I POVRĆA	11
2.4.4. PRIMJENA OZONA U TEHNOLOGIJI MLIJEKA I MLIJEČNIH PROIZVODA	11
2.4.5. PRIMJENA OZONA U TEHNOLOGIJI MESA I RIBE	12
2.5. PRIMJENA OZONA U OBRADI OTPADNIH VODA PREHRAMBENE INDUSTRIJE	14
2.5.1. PRIMJER KONVENCIONALNE OBRADE OTPADNE VODE INDUSTRIJE PRERADE RIBE	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. MATERIJALI	17

3.1.1.	UZORCI.....	17
3.1.2.	KEMIKA LIJE	17
3.1.3.	PRIBOR I UREĐAJI.....	17
3.2.	METODE.....	18
3.2.1.	GENERIRANJE OZONA I ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE OZONA.....	18
3.2.2.	ODREĐIVANJE PH-VRIJEDNOSTI I ELEKTRIČNE PROVODNOSTI	19
3.2.3.	ODREĐIVANJE KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA (KPK).....	19
3.2.4.	ODREĐIVANJE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA (BPK5)	19
3.2.5.	ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA SPEKTRALNE APSORPCIJE (SAC).....	20
3.2.6.	ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE SUSPENDIRANIH TVARI	21
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	21
4.1.	ANALIZA PH-VRIJEDNOST I ELEKTRIČNE PROVODNOST I KOEFICIJENTA SPEKTRALNE APSORPCIJE	21
4.2.	ANALIZA KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA (KPK), BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA (BPK5) I KONCENTRACIJE SUSPENDIRANIH TVARI (TSS)	22
4.3.	KARAKTERIZACIJA OTPADNE VODE	24
5.	ZAKLJUČAK.....	26
6.	POPIS LITERATURE	27

1. UVOD

Potreba prehrambene industrije za kvalitetnim dezinfekcijskim sredstvom raste svaki dan. Sredstvo koje omogućava dobro antimikrobno djelovanje, a ne umanjuje kvalitetu proizvoda potrebno je u svakoj grani ove industrije, počevši od same dezinfekcije postrojenja pa do njegove upotrebe na nizu različitih namirnica i proizvoda. Jednim od takvih sredstava smatra se i ozon koji djeluje na smanjenje broja mikroorganizama, ali ne dovodi do narušavanja organoleptičkih i kemijsko-fizikalnih svojstava namirnica te ne ulazi u reakcije sa različitim materijalima koji se nalaze u industrijskom postrojenju. Osim ovih dobrobiti ozon se smatra i ekološki prihvatljivim dezinfekcijskim sredstvom i njegovom primjenom produžava se i sam rok trajnosti namirnica. Sve ove pozitivne strane ozona rezultiraju smanjenjem otpada u cijelom opskrbnom lancu. Metoda ozoniranja smatra se metodom koja može parirati metodama koje su poznate već niz godina npr. fermentacija, hlađenje, smrzavanje, pasterizacija, sušenje, dehidracija. Za razliku od njih svoju prednost nalazi u boljem očuvanju kvalitete proizvoda kako organoleptičke (nema promjena boje, okusa i mirisa proizvoda) tako i nutritivne i senzorske kvalitete (ne dolazi do propadanja ključnih mikro i makro nutrijenata).

Ozon se odlikuje karakterističnim jakim mirisom te ga se u prirodi može naći u višim dijelovima stratosfere u plinovitom stanju zbog djelovanja UV zračenja. Sam ozon se može sintetizirati na industrijskoj razini i lokalno primijeniti na pojedinačne dijelove proizvodnje, a najčešće se proizvodi izlaganjem molekule kisika visokom naboju električne energije ili djelovanju UV zračenja. Zadovoljavajuće antimikrobno djelovanje čini ga odličnim izborom prilikom biranja "zelenih" dezinficijensa. Ozon se može primjenjivati u plinovitom obliku, ali i otopljen u tekućoj fazi. Kako ne ostavlja toksični rezidual odobren je i od *Američke agencije za hranu i lijekove* te nosi GRAS status (engl. *Generally Recognized as Safe*, generalno prepoznat kao siguran) te je primjenjiv kao antimikrobni dodatak u izravnom kontaktu sa svim vrstama namirnica (Food and Drug Administration, 2001).

Kroz ovaj završni rad teoretski će biti objašnjena fizikalno-kemijska svojstva ozona te njegove primjene u prehrambenoj industriji i u gospodarenju otpadnim vodama. U eksperimentalnom dijelu ovog rada bit će prikazani rezultati fizikalno-kemijske kvalitete vode dobivene kao nusprodukt obrade ribe u vodenoj otopini ozona pri različitim koncentracijama otopljenog ozona i vremenima kontakta.

2. TEORIJSKI DIO

U prehrambenoj industriji potraga za učinkovitim, ali sigurnim sredstvom za dezinfekciju uvijek je aktualna, tako je i ozon našao svoje mjesto u ovoj industriji. Ova alotropska modifikacija kisika koja sadrži tri atoma kisika u molekuli odlikuje se velikom oksidacijskom snagom i može se koristiti za dezinfekciju, ali i potpunu sterilizaciju širokog spektra prehrambenih namirnica. Sama molekula ozona je izrazito nestabilna i reaktivna te do njezinog raspadanja dolazi u svega nekoliko minuta, a u prirodi je možemo naći u plinovitom obliku samo u višim dijelovima atmosfere u rasponu od 20 do 40 km od Zemljine površine. Prvotna i još uvijek glavna upotreba je u pogonima za dezinfekciju i pročišćavanje voda kako onih za ljudsku potrošnju tako i otpadnih. Velik raspon bakterijskih kultura na koje utječe razarajući čine ga jednim od najučinkovitijih oksidacijskih sredstava. Osim što uništava bakterijske kulture, djeluje i na organske tvari tako što ih oksidira i razgrađuje. Potencijalna korisnost ozona u prehrambenoj industriji leži u činjenici da je ozon 52% jači od klora (Crowe i sur., 2012). Prednost pred klorom pokazao je i zbog toga što ne stvara kancerogene trihalometane. Kako se sama molekula ozona vrlo brzo raspada ne ostavlja neželjene produkte, te to možemo smatrati prednosti pred drugim dezinfekcijskim sredstvima. No to što nema rezidualno djelovanje svakako je mana jer se ne može garantirati sigurnost namirnica ukoliko dođe do kasnije kontaminacije.

2.1. Fizikalno-kemijska svojstva ozona

Ozon je alotropska modifikacija molekule kisika kemijske formule O_3 . To je plin karakterističnog jakog mirisa i blijedo plave boje koja pri koncentracijama dobivenim generatorima nije vidljiva te se boja ne može opaziti u laboratorijskoj ili industrijskoj proizvodnji. Smanjenjem temperature ispod $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do kondenzacije plina u tamno plavu tekućinu. Triatomna molekula ozona prvi put je otkrivena i sintetizirana u laboratorijskim uvjetima 1840. godine. Do njenog otkrića došao je njemački istraživač Christian Friedrich Schönbein. Sam ozon nastaje reakcijom slobodnog radikala atoma kisika i dvoatomne molekule kisika. Nastali ozon izrazito je reaktivan i ima izrazito visok oksidacijski potencijal -2.07 V što ga čini drugim najjačim oksidansom, odmah iza fluora. Ozon osim što je reaktivna molekula uz to je i nestabilan, te poprilično brzo dolazi do njegovog raspada na molekule kisika. Ipak pokazalo se da je njegova stabilnost bolja u plinovitom obliku nego kad je otopljen u vodi. Na njegovo vrijeme poluraspada u vodi ulogu igraju temperatura i čistoća same vode. Stopa raspada je pozitivno povezana sa

temperaturom, a negativno sa čistoćom vode pa je raspadanje brže na višoj temperaturi i u nečistoj vodi (Pandiselvam i sur., 2019). Eksplozivnost smjese ozona i kisika ovisi o udjelu ozona. Tako će do detonacije doći kad je udio tekućeg ozona 20% u smjesi sa kisikom. Pri nižim udjelima do opasnosti dolazi ukoliko postoji iskra koja bi potaknula detonaciju ili prilikom nagle i drastične promijene temperature ili tlaka. Ipak do takvih eksplozija dolazi jako rijetko prilikom generiranja ozona. U tablici 1 navedena su još neka osnovna fizikalno-kemijska svojstva koja mogu biti izražena brojčanom vrijednošću.

Tablica 1. Fizikalno-kemijska svojstava ozona (Beltran, 2004).

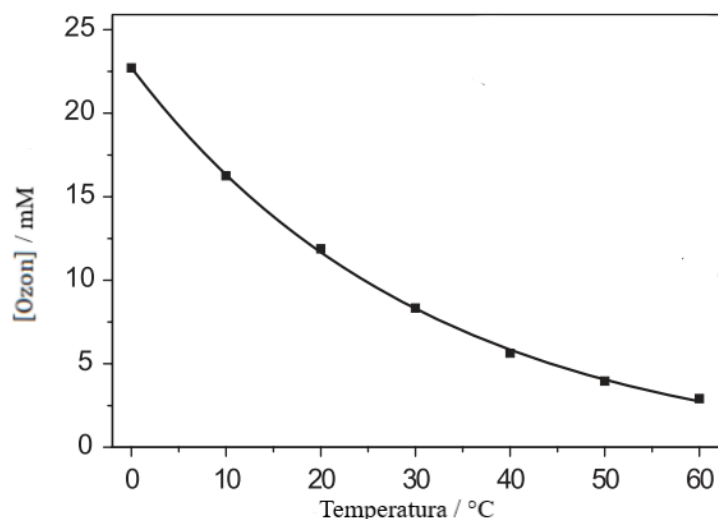
Svojstvo	Vrijednost
Molekularna masa, $gmol^{-1}$	48
Talište, °C	-251
Vrelište, °C	-112
Kritični tlak, atm	56,62
Kritična temperatura, °C	-12,1
Kritična gustoća, kgm^{-3}	436
Gustoća pri 0 °C, kgm^{-3}	2,144
Specifična gustoća pri -183 °C, kgm^{-3}	1,71
Topljivost pri 0 °C, kgm^{-3}	1,05
Oksidacijski potencijal pri pH=0, V	-2,07

Pri niskim koncentracijama ozon nije toksičan za ljude, ali porastom koncentracije raste i opasnost za ljudski organizam. U izvanrednim slučajevima pri vrlo visokim koncentracijama smatramo ga opasnim po život. Utvrđeno je da 0,2 mgL^{-1} i više koncentracije ozona mogu uzrokovati različite stupnjeve oštećenja dišnih putova, ovisno o duljini izloženosti (Guzel-Seydim i sur., 2004). Ipak *Američka agencija za hranu i lijekove* (FDA) ocijenila je ozon kao sigurno sredstvo za dezinfekciju i čišćenje u prehrambenoj industriji tako što mu je dala

GRAS status (engl. *Generally recognized as safe*, generalno prepoznat kao siguran) (Food and Drug Administration, 2001). Ovaj status ozon je zaslužio tako što ne ostavlja toksični rezidual koji bi ga učinio opasnim po zdravlje, te do trovanja može doći samo u prostorijama gdje se ozon generira, ali ne i upotrebom prehrambenih artikala tretiranih ozonom.

2.1.1. Ozon u tekućoj fazi

Topljivost ozona u vodi 13 puta je veća od topljivosti kisika (Guzel-Seydim i sur., 2004). Zbog ove karakteristike mogu se postići visoke koncentracije ozona u vodi prije nego što dođe do zasićenja. Topljivost ozona u vodi pada porastom temperature vode, a brzina raspada molekule ozona raste. Krivulja topljivosti ozona u ovisnosti o temperaturi pokazu kako je



Slika 1. Krivulja topljivosti ozona dobivena korištenjem Hanryevog zakona o topljivosti plinova (von Sonntag i von Gunten, 2012)

toplјivost ozona pri temperaturi od 0 °C veća 2 puta od one pri sobnoj temperaturi. Kako bi se povećala toplјivost može se dodati led u vodu koji će održavati nižu temperaturu vode.

Osim temperature na razlaganje ozona utječu i koncentracije organskih tvari, karbonata te pH. Povećanjem koncentracije organskih tvari i karbonata brzina raspada ozona se povećava, isto se povećava i pri rastu vrijednosti pH. Vrijeme poluraspada ozona je puno duže u dvostruko destiliranoj vodi (>85 min) na 20 °C nego u destiliranoj vodi ili vodi iz slavine (~20 min) (Kim i sur., 2003). Primjena vodenih otopina u prehrambenoj industriji uglavnom se svodi na smanjenja broja mikroorganizama kod mesa, mliječnih proizvoda, voća i povrća, ali i dezinfekciji te pročišćavanju vode.

2.1.2. Ozon u plinovitoj fazi

Glavna razlika naprema ozonu u tekućoj fazi je bolja stabilnost ozona u plinovitoj fazi. U plinovitoj fazi vrijeme poluraspada kreće se približno oko 12 h u atmosferskom zraku. Temperatura, pH i materijali koji oksidiraju ozonom tri su glavna čimbenika koja uvelike utječu na brzinu razgradnje ozona i vrijeme trajanja njegovog poluraspada (Megahed i sur., 2018). Kako bi se izbjegli rizici koje nosi korištenje čistog ozona u industriji se pribjegava generiranju ozona u samom pogonu. Generiranje ozona u samom pogonu treba izvoditi pridržavajući se sigurnosnih protokola, te izbjegavajući moguće izvore iskre koji bi doveli do eksplozija. Glavna primjena ozona u plinovitoj fazi je u produžavanju roka trajanja prehrambenog proizvoda (Khadre i sur., 2001).

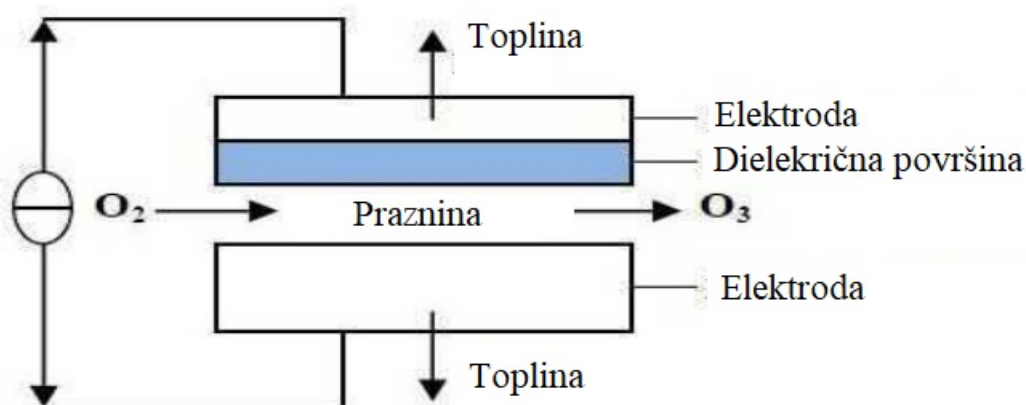
2.2. Generiranje ozona

Kako se ozon u prirodi može naći samo u višim slojevima atmosfere tj. u stratosferi gdje nastaje djelovanjem ultraljubičastog sunčevog zračenja. Ovo zračenje utječe na molekulu kisika i dolazi do pucanja i stvaranja radikala koji nakon toga ulaze u reakcije s dvoatomnim molekulama kisika i nastaje triatomna molekula ozona. Na sobnoj temperaturi, ozon se brzo razgrađuje i stoga se ne akumulira značajno bez kontinuiranog stvaranja ozona (Guzel-Seydim i sur., 2004). Prvi generator ozona konstruiran je 1857. godine, a konstruktor je bio Werner von Siemens. Karakterizirala ga je prisutnost dielektričnog sloja na unutarnjoj površini elektroda (Wei i sur., 2017). Danas za generiranje ozona u laboratorijskim, ali i u industrijskim uvjetima u upotrebi je više metoda, pomoću kojih se ozon stvara na različite načine. Najvažnije su metoda električnog (koronarnog) pražnjenja i primjena ultraljubičastog zračenja, osim njih ozon se može proizvoditi fotokemijskim i elektrokemijskim reakcijama.

2.2.1. Metoda električnog (koronarnog) pražnjenja (CD)

Električno pražnjenje smatra se jednom od najkorištenijih metoda izvedbe generatora za proizvodnju ozona. Među generatorima ovog tipa najčešći su oni koji koriste dielektrično barijerno pražnjenje. Ovaj princip generatora sastoji se od ćelije i izvora struje. U samoj ćeliji nalazi se dvije paralelne elektrode među kojima je prostor od dielektričnog materijala, a jedna od elektroda je uzemljena dok je druga dielektrična. Dovođenjem visokog napona dolazi do stvaranja električnog polja kroz koje prolaskom osušenog i očišćenog zraka ili kisika dolazi do pucanja veza u molekuli kisika te reakcijom s drugom molekulom kisika što na kraju rezultira formiranjem ozona (Salam i sur., 2013). Proizvodnja ozona varira ovisno o naponu,

frekvenciji struje, svojstvu i debljini dielektričnog materijala, pražnom rasporu i apsolutnom tlaku unutar pražnjenja. Ako se zrak propusti kroz generator kao plin za proizvodnju ozona, može se proizvesti 1-4% ozona. Međutim, korištenje čistog kisika omogućuje da prinosi dosegnu 6 do 14% ozona (Nath i sur., 2014). Pozitivne strane ove metode su visoke koncentracije nastalog ozona, pogodna je za primjenu ozona u vodenoj fazi i dugotrajnost opreme. Negativna strana korištenja ovih generatora je pretvorba električne energije u



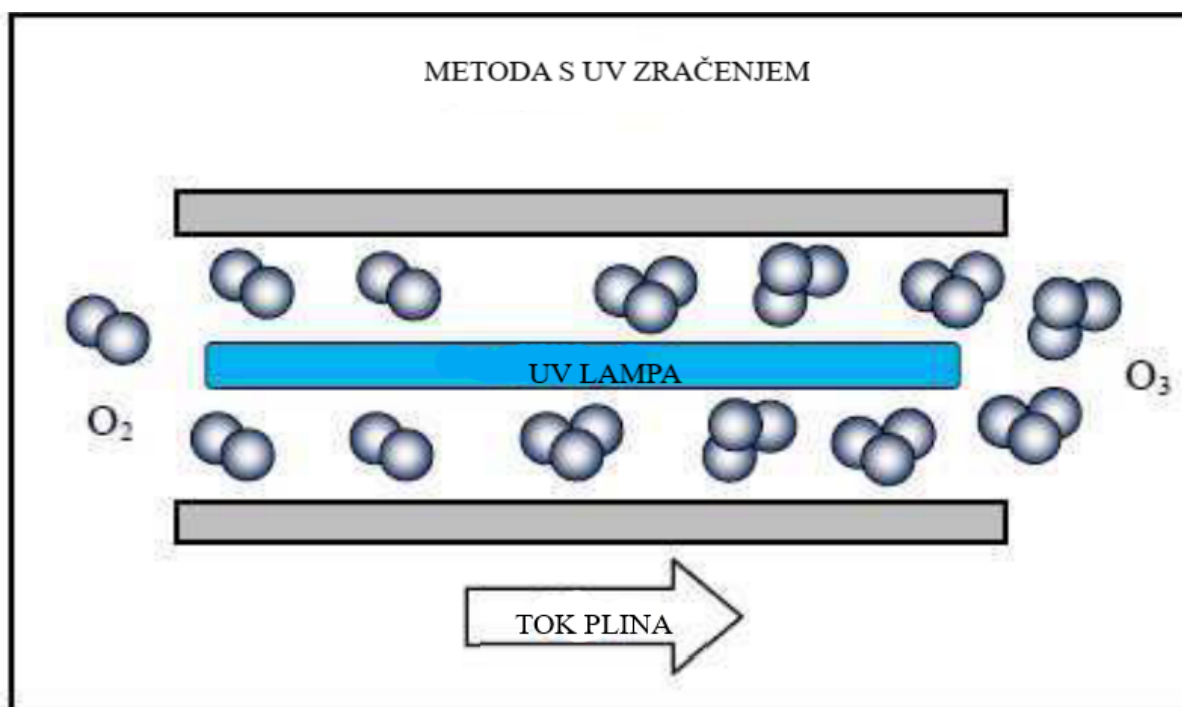
Slika 2. Shematski prikaz generacije ozona električnim (koronarnim) pražnjenjem (Nath i sur., 2014)

toplinsku kada se elektrode zagriju iznad dopuštene temperature. Ova negativna posljedica se regulira korištenjem sustava za hlađenje elektroda. Kako bi izbjeglo korodiranje metalne opreme preporučeno je korištenje osušenog zraka.

2.2.2. Metoda ultraljubičastog (UV) zračenja

Metoda se temelji na pretvorbi kisika u molekule ozona pomoću ultraljubičastog svjetla (valna duljina od 188 nm). Ipak, proizvodnja ozona je niskog intenziteta. Na niskim temperaturama, proces ozonske ventilacije se izvodi s većom lakoćom (Nath i sur., 2014).

Ovo zračenje utječe na molekulu kisika tako što je dovodi do cijepanja molekule i odvajanja slobodnog atoma kisika. Nakon toga dolazi do sudara slobodnog atoma kisika i molekule kisika što rezultira molekulom ozona. Generator koji funkcionira na ovom principu sadrži UV lampu tako da plin može proći pokraj nje direktno ili je moguće zaštititi lampu kvarcom te onda plin prolazi indirektno pored nje. Za razliku od električnog (koronarnog) pražnjenja nema razlike u povećanju koncentracije prilikom korištenja čistog kisika, te se kod primjene ove metode uvijek koristi zrak zbog smanjenja troškova. Pozitivne strane ove metode su

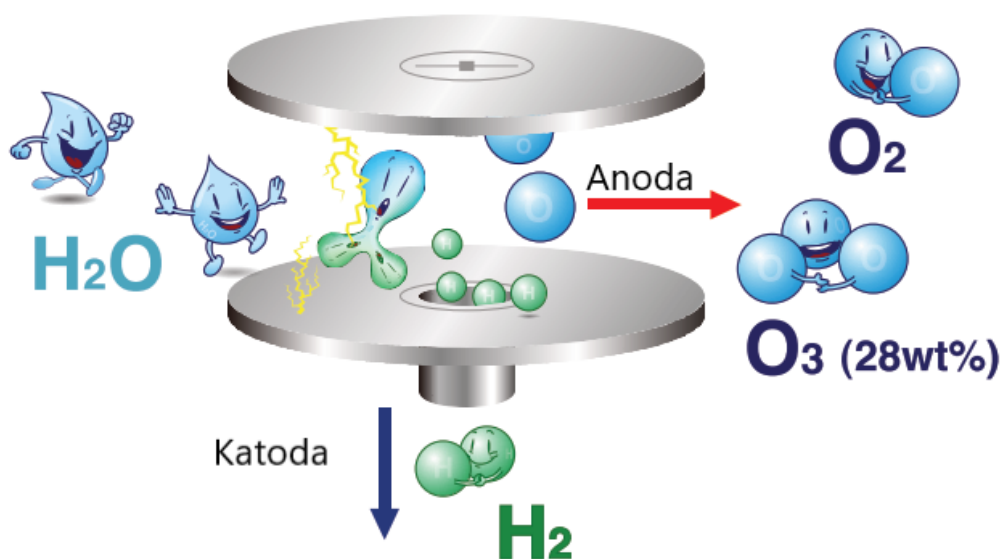


Slika 3. Shematski prikaz generacije ozona primjenom ultraljubičastog zračenja (Nath i sur., 2014)

niska cijena proizvodnje ozona, jednostavna izrada samog generatora, smanjen utjecaj vlažnosti na iskorištenje metode i smanjen nastanak nusprodukata. Ipak ovom metodom koncentracije dobivenog ozona su značajno smanjene i zbog toga se uglavnom u industriji ipak generiranje ozona provodi električnim (koronarnim) pražnjenjem (Nath i sur., 2014).

2.2.3. Metoda elektrolitičkog generiranja ozona

Elektrolitičko generiranje ozona je nova tehnologija koja proizvodi čisti ozon iz vode umjesto plinovitog zraka ili kisika. Uz napajanje električnom strujom, unutar elektrolitičke ćelije ozon se stvara elektrokemijski na temelju reakcije anodne oksidacije vode. Tehnologija je širom svijeta prepoznata kao jednostavna i daleko učinkovitija metoda proizvodnje visoke koncentracije ozona bez nedostataka povezanih s konvencionalnim procesima u malim do srednjim komercijalnim primjenama (BES Group, 2022). Neke od prednosti ove metode su što nema pripreme ulaznog plina jer se ne koristi plin za proizvodnju ozona. Osim toga, količina proizvedenog ozona ne ovisi o promjenama u kvaliteti ili toku plina što je do sad bio dosta čest problem u industriji. Ovaj uređaj koristi niskonaponsku struju što dovodi do uštede i količina ozona koje se postižu primjenom ove metode uvjerljivo su veće, te se kreću između 20-25% iskorištene mase vode.



Slika 4. Shematski prikaz proizvodnje ozona primjenom elektrolitičkog generiranja (BES Group, 2022).

2.3. Ozon kao dezinficijens

Primjena ozona u prehrambenoj industriji je raznovrsna. Može se koristiti za produljenje roka trajanja i očuvanje hrane, ali kao i dezinfekcijsko sredstvo. Kao dezinfekcijsko sredstvo ozon se koristi za dezinfekciju uređaja, radnih površina i sterilizaciju opreme. Nakon što ga je Američka agencija za hranu i lijekove 2001. godine proglasila sigurnim dezinficijensom u prehrambenoj industriji pokreće se niz istraživanja orijentiranih na antimikrobnu učinkovitost ozona. Kako ozon djeluje na sve vrste mikroorganizama njegova primjena brzo je implementirana u sve grane industrije. Veliku prednost ispred drugih kemijskih dezinficijensa stekao je zbog svog kratkog vremena poluraspada. Na taj način proizvođač je osigurao da hrana koja se plasira na tržište neće sadržavati otrovne kemijske spojeve. Osim toga krajnji potrošač neće osjetiti negativne organoleptičke karakteristike prilikom konzumacije proizvoda. Druga kemijska sredstva kao što su klor i formaldehid znaju imati negativan učinak na ljudsko zdravlje kojeg nema prilikom korištenja ozona. Ozon je sposoban uništiti bakterije, bakterijske spore, plijesni, kvasce, protozojske ciste i viruse pri relativno niskoj koncentraciji i kratkom vremenu izlaganja kada se nanese na čiste stanične suspenzije (Kim i sur., 2003).

Ne samo da deaktivira mikrobne kontaminante, već je također potencijalno koristan u smanjenju razine pesticida na svježim proizvodima, što je direktan benefit za zdravlje potrošača. Štoviše, brza razgradnja do kisika i nedostatak otrovnih ostataka čine ozon

pogodnim dezinfekcijskim sredstvom za okoliš i zbog toga se smatra "zelenim" dezinficijansom (Pandiselvam i sur., 2019). Dodatni razlog za korištenje ozona ispred drugih kemijskih sredstava, ali i tradicionalnih metoda produljenja roka namirnica je što ne mijenja okus, miris i boju namjernica te čuva njihovu nutritivnu vrijednost. Ipak do ovih negativnih promjena može doći prilikom nepravilnog doziranja koncentracija ozona. Primjenom prevelikih koncentracija ove promjene se ne mogu izbjeći, ali zato je ključno poznavati namirnicu koja se tretira te znati njenu potrebu za ozonom. Učinkovitost ozona ovisi o različitim parametrima kao što su temperatura, pH, količina spojeva s kojima ulazi u reakciju i relativna vlažnost. Viša temperatura i pH povećavaju reaktivnost ozona, jer dolazi do bržeg raspada na atomski radikal i molekulu kisika. Radikal je dio koji nosi ključnu ulogu brzog ulaska u reakcije i antimikrobnog djelovanja. Stopa uništavanja mikroba je veća kad se ozon nalazi u atmosferi koja ima viši udio relativne vlage (Nath i sur., 2014). Bitan nedostatak još uvijek je cijena upotrebe u industriji jer je značajno veća nego ona primjene klora, ali i korodiranje opreme koja dolazi u kontakt s ozonom.

2.4. Primjena ozona u prehrambenoj industriji

Primjena ozona u industriji je poprilično široka te ga možemo naći u svakoj grani prehrambene industrije. To je rezultat lake implementacije pogona za generiranje ozona i široke palete namirnica na kojima se može primijeniti. Najčešća primjena u samom postrojenju je za uklanjanje mikrobnog kvarenja kod voća i povrća, mesa, ribe, mliječnih proizvoda, no ipak ozon se najduže koristi za uklanjanje patogenih, ali i nepatogenih mikroorganizama iz vodovodne vode. Mikroorganizmi poput bakterija, virusa, protozoa, bakterijskih spora u vodi mogu se učinkovito inaktivirati ozonom u svrhu dezinfekcije. Ukupni mehanizam dezinfekcije ostvaruje se uništenjem stanica kao rezultat reakcija s molekulom ozona ili radikalima koji sadrže kisik (Wei i sur., 2017). Osim ovoga pogodan je i za održavanje postrojenja čistim kako ne bi nastali problemi sa kontaminacijom površina, a zatim i samih prehrambenih sirovina te namirnica. Danas se upotrebom ozona postepeno zamjenjuju konvencionalne sanitarne tehnike kao što su klor, para ili vruća voda. Ozon sve više dobiva na zamahu u industriji prerade hrane kao najsigurniji, najisplativiji i najčišći (ne ostavlja rezidual) način rješavanja pitanja sigurnosti hrane (Nath i sur., 2014).

2.4.1. Primjena ozona u tehnologiji vode

Voda je nezaobilazan dio prehrambene industrije, kositi se u većini tehnoloških procesa i njezina uloga je nezamjenjiva u njima. Osim toga, voda za ljudsku potrošnju je i sama

produkt prehrambene industrije te zbog nezamjenjive uloge u čovjekovom životu ona mora biti mikrobiološki sigurna. Budući da je ozon snažan oksidans te zato što se mnogi kontaminanti u opskrbi vodom, ozon se može koristiti za mnogo specifičnih aplikacija. Iako je dezinfekcija bila prevladavajuća i prva uporaba ozona u tretiranju vode za ljudsku potrošnju, sada su u tijeku i oksidativne primjene čija upotreba doživljava sve veći zamah (Rice i sur., 1981). Dezinfekcijski procesi kao što su napredne oksidacijske tehnologije i mikrobna obrada temeljena na UV zračenju redovito se koristi u kombinaciji s ozonom za postizanje učinkovite dezinfekcije, a dezinfekcija klorom se izbjegava zbog nedostataka povezanih s tom metodom (Pandiselvam i sur., 2019). Korisna strana ozoniranja vode je uklanjanje štetnih spojeva kao što je 1,4-dioksan, ali i oksidira metale (npr. Fe i Mn) kako bi njihovo izdvajanje bilo olakšano. No prije samog tretmana bitno je poduzeti postupke koji će poboljšati njegovu učinkovitost. Prethodno filtriranje vode bitno je za učinkoviti tretman ozonom jer poboljšava otapanje ozona, uklanja suspendirane tvari, spojeve i omogućava optimalno smanjenje mikrobnog opterećenja. (Pandiselvam i sur., 2019). Kako bi tretman bio uspješan potrebno je postići dovoljno dug kontakt ozona i vode (4-5 minuta) pri minimalnoj koncentraciji od $0,4 \text{ mgL}^{-1}$ (Rice i sur., 1981). Takvi uvjeti nam osiguravaju da su iz vode uklonjene i najtvrdokornije bakterije. Jedine mane ovog tretmana su cjenovna nepristupačnost za upotrebu u svim postrojenjima i brzi raspad ozona ne osigurava kvalitetu vode ukoliko dođe do kasnije kontaminacije.

2.4.2. Primjena ozona u tehnologiji bezalkoholnih pića

Bezalkoholna pića, prvenstveno voćni sokovi, pogodan su medij za razvoj mikroorganizama, najčešće kvasaca i bakterija. Iako se pasterizacijom uklanja većina mikroorganizama odgovornih za kvarenje, sama termička obrada utječe negativno na funkcionalne spojeve, aromu i boju sokova. Kako bi se izbjegle ove neželjena pojave prehrambena industrija se još jednom okrenula prema tretiranju namirnica ozonom. Ovo je bilo dobro rješenje jer ozoniranje utječe na redukciju populacije patogena kao što su *E. coli*, *Listeria monocytogens* i *Salmonella* (Pandiselvam i sur., 2019). Iako ozon sam ne reagira negativno s kemijskim spojevima zaduženim za karakterističan miris i okus soka može doći do negativnih senzorskih primjena zbog enzimskog djelovanja ili neenzimskih reakcija. Najčešće se ovo negativno djelovanje vidi u obliku posmeđivanja. Zato tretiranje sastojaka ozonom umjesto konačnih sokova može smanjiti upotrebu ozona i minimizirati oštećenje senzorske kvalitete konačnog proizvoda (Khadre i sur., 2001). Osim što se ozon može koristiti kao predtretman u proizvodnji soka, smanjenje negativnih strana njegove primjene može se postići primjenom

optimalnih doza ozona. Optimalne doze se u industriji najčešće određuju metodom pokušaja i pogreško do postizanja zadovoljavajući rezultata. Učinkovitost ozoniranja za inaktivaciju mikroorganizama u voćnom soku ovisi o pH, aditivima (površinski aktivnim tvarima i šećerima), temperaturi, koncentraciji, brzini protoka ozona, sadržaju organskih tvari i sadržaju krutih tvari (Choi i sur., 2012). Potrebno je odraditi još određen broj istraživanja kako bi se za svaki sok odredio najoptimalniji postupak primjene ozona, kako bi konačni proizvod imao što bolja senzorska svojstva.

2.4.3. Primjena ozona u tehnologiji voća i povrća

Voće i povrće kao i sokovi koji se proizvode od njih lako su kvarljive namirnice. Njihov rok trajanja u pravilu je kratak ukoliko se sama namirnica ne podvrgne metodi kojom joj se produžava rok. Česte metode tretiranja ovih raznovrsnih, ali često i osjetljivih namirnica su konzerviranje, smrzavanje, sušenje, kiseljenje i slično. Kako se velik broj mikroorganizama nalazi na samoj površini voća i povrća u industriji se kao prvi korak smanjenja kontaminanata i patogenih mikroorganizama primjenjuje se pranje tih namirnica. Ozonom se sve češće obogaćuje voda jer se postiže bolji efekt uklanjanja i inaktivacije patogena. Primjena ozona i ovdje se pokazala uspješnom, te se posebno pribjegava ovoj metodi pri radu s osjetljivim i lako kvarljivim namirnicama (bobičasto voće, jagode, grožđe). Prerada ozonom u prehrambenoj industriji za svježe voće i povrće provodi se ili obradom plinom ili pranjem ozoniranom vodom. Koriste se dvije vrste sustava za pranja: sprej i isparavanje mogu se koristiti za smanjenje broja mikroba na površini proizvoda, a kontroliranjem mikrobne populacije može se produžiti i sam rok trajanja namirnica (Nath i sur., 2014). Istraživanja pokazuju se da je učinkovitost ozona veća od one prijavljene za druge kemikalije za dezinfekciju. A i antimikrobni učinak ozonirane vode je veći na površini tkiva nego u maceratu, što ukazuje da je mikrobe unutar tkiva teže kontrolirati. Na učinak ozonirane vode također utječe vrsta i stil svježeg povrća i voća, što je potvrdilo istraživanje o metodama pripreme (rezanje, sjeckanje i ribanje) (Naito i Takahara, 2006). Kao i kod primjene ozona na bezalkoholna pića mnogo faktora utječe na njegovu učinkovitost kao što su koncentracija, pH, temperatura, organske tvari, vrijeme kontakta. Jedna stvar je sigurna, povećanjem doze ozona i vremena kontakta učinkovitost je veća, ali veća je i mogućnost za negativne reakcije (posmeđivanje).

2.4.4. Primjena ozona u tehnologiji mlijeka i mliječnih proizvoda

Prilikom prerade mlijeka i mliječnih proizvoda cilj je produžiti trajnost proizvoda, poboljšati

kvalitetu i smanjiti štetan utjecaj mikroorganizama. Sve veća osviještenost samih potrošača te prehrambene industrije okreće fokus na upotrebu alternativnih i ekološki osviještenih metoda kao što je primjena ozona. Sama mliječna industrija naginje ovim metodama zbog boljeg očuvanja kvalitete i organoleptičkih svojstava namirnica. Poseban negativan utjecaj konvencionalnih metoda vidi se u proizvodnji sira gdje je česta primjena toplinskih procesa. Ove metode utječu negativno na senzorska svojstva, te je ozon našao svoju primjenu u smanjenju potrebe za tim procesima. Ozon se koristi kao alternativno konzerviranje metoda za sireve gdje rast plijesni nepovoljno utječe na njegova senzorna svojstva (Pandiselvam i sur., 2019). Primjena u ovom slučaju najlakše je izvediva ozoniranjem atmosfere u kojem se čuva sir, na taj način prilikom zrenja sira smanjen je negativan utjecaj i sam rast plijesni. Niske koncentracije ozona produžit će rok trajanja siru, a neće utjecati na senzorska svojstva. Još jedna prednost ovog načina ozoniranja je i eliminiranje negativnog mirisa samog sira koji sir dobiva dugim stajanjem u prostorijama za zrenje. Još jedna od primjena ozona je za čišćenje samih mliječnih farmi. Cjevovodi koji prenose mlijeko od pojedinačnih mliječnih stanica do rezervoara moraju se očistiti nakon svake mužnje. Topla voda s kemikalijama općenito se koristi u procesima čišćenja i dezinfekcije pri čemu se troši velika količina energije i kemikalija. Korištenje ozona može značajno smanjiti troškove kemikalija i potpuno eliminirati troškove tople vode na farmama mlijeka (Varga i Szigeti, 2016). Problem stvaraju jedino mikroorganizmi koji su se zalijepili za površine u kontaktu s mlijekom jer se teško uništavaju i mogu uzrokovati pogoršanje mikrobiološke kvalitete mlijeka i mliječne hrane. Ipak, ozonizacija je moguća alternativa sredstvima za dezinfekciju na bazi klora koja se široko koriste u mliječnoj industriji (Guzel-Seydim i sur., 2004).

2.4.5. Primjena ozona u tehnologiji mesa i ribe

Meso zbog nutritivnog sastava i velikog udjela vode predstavlja plodno tlo za rast patogenih bakterija kao što su *Campylobacter*, *E.coli*, *Listeria* i *Salmonella*, osim bakterija koje ugrožavaju ljudski život na mesu se nalaze i brojne bakterije koje su odgovorne za kvarenje same namirnice. Brojnost i raznolikost mikrobne populacije diktira rok trajanja sirove peradi i mesa. Svježe meso, koje sadrži visok udio masnoće, na primjer, zahtijeva više ozona nego voće i povrće, koje sadrži malo masti i mnogo ugljikohidrata (Kim i sur., 2003). Obrada mesa ozonom zahtijeva veću potrošnju ozona, budući da površina mesa ima pukotine i dolazi do kontakta ozona i organskih tvari kao što su masti i proteini. Do kontaminacije mesa mikroorganizmima može doći u više koraka duž prehrambenog lanca uključujući klanje, rukovanje, skladištenje i distribuciju, te je bitno da se te kontaminacije smanje na minimalnu

razinu, a i da se uspori kvarenja na gotovoj namirnici. Primjena ozona u dozama koje su dovoljno velike za učinkovitu dekontaminaciju može promijeniti senzorske kvalitete ovih proizvoda. Osim toga, mikroorganizmi ugrađeni u površine proizvoda otporniji su na ozon od onih koji su lako izloženi dezinficijensu kao što su namirnice glatke površine (voće i povrće). Metode primjene, međutim, moraju osigurati izravan kontakt ozona s ciljnim mikrobnim stanicama. Da bi se to postiglo, korištene su različite metode, uključujući miješanje, pumpanje, mljevenje, stvaranje mjehurića, abraziju i pranje pod pritiskom (Khadre i sur., 2001).

Konzerviranje ribe različitim kemijskim i fizikalnim metodama produljuje rok trajanja morskih proizvoda. Iako se sušenom i soljenom ribom trguje na međunarodnoj razini, konzumacija ribe bila je lokalizirana blizu područja njezina ulova. Razvoj tehnologije morskih plodova, posebice zamrzavanje i obrada ozonom, pružio je sredstva za prevladavanje problema kvarljivosti ribe i morskih proizvoda, tako da su ti proizvodi sada uobičajeni predmeti međunarodne trgovine i konzumiraju se u kopnenim područjima udaljenim od morskih obala (Naito, 2012). Zbog velikog broja različitih lovišta i uzgajališta ribe teško je održavati kvalitetu samog proizvoda, a s time i mikrobiološku sigurnost namirnica. Riba i morski plodovi u internacionalnoj trgovini često se smatraju žarištima širenja mikroorganizama kvarenja. Najbolji primjer za to su tuna i škampi, čija kvaliteta varira od vrhunske do one opasne po život, a sve ovisi o higijenskim uvjetima rukovanja s tim namirnicama, ali i same kvalitete namirnica. Školjke zbog svog načina prehrane filtriranjem vode su posebno opasne za konzumaciju ukoliko je njihovo stanište onečišćeno. Ako se školjke iz onečišćenog staništa konzumiraju sirove ili nedovoljno toplinski tretirane s njima se unosi i velik broj potencijalno patogenih bakterija i virusa. Kod svježih ribe i školjaka, primjena ozona potiskuje karakteristike mirisa, koji ponekad mogu biti neugodni, poboljšavajući senzorska svojstva ovih proizvoda. Vrijedno je napomenuti da se ozon, u ovom slučaju, ne koristi za prikrivanje niske kvalitete, čime se izbjegava ekonomska prijevara. Metoda ozoniranja vode može se uspješno koristiti kao antimikrobno sredstvo u preradi plodova mora za produljenje roka trajanja i kvalitete, pogotovo u ovim trenucima kad se ulažu napore da se eliminira upotreba uobičajeno korištenog klora zbog njegove sposobnosti stvaranja potencijalnih karcinogena u reakciji s organskom tvari (Kim i sur., 2003). Za poboljšanje učinkovitosti tretmana ozonom, svježju ribu treba tretirati ozoniranom vodom jer dolazi do prodora bakterija kroz kožu ribe tijekom vremena (Pandiselvam i sur., 2019). Zbog toga se u ovoj grani industrije najčešće primjenjuje tehnika uranjanja namirnica

u ozoniranu vodu kako bi ozon i mikroorganizmi bili u izravnom kontaktu, ali kako bi i vrijeme kontakta bilo zadovoljavajuće za djelovanje ozona.

2.5. Primjena ozona u obradi otpadnih voda prehrambene industrije

Ciljevi tretmana površinskih voda, podzemnih voda i otpadnih voda na bazi ozona su dezinfekcija i uklanjanje otopljenih organskih tvari, a novi trendovi u prehrambenoj industriji su orijentirani na recikliranje i smanjenje otpada. Tako i sama otpadna voda podliježe recikliranju i čišćenju kako bi se vratila u pogon te ponovo iskoristila. Ipak se prvenstveno treba uzeti u obzir sigurnost i kvaliteta gotovih proizvoda, kako ne bi nastali problemi sa kontaminacijom. Otpadne vode tvornica za preradu mliječnih proizvoda, mesa, peradi i plodova mora mogu uzrokovati značajno onečišćenje vode zbog velike količine složenih organskih molekula, te je potpuna razgradnja tih otpadnih voda složena baš zbog velikog broja različitih organski i anorganskih molekula. Ovakve otpadne vode najčešće idu na obradu biološkim metodama. Kod bioloških metoda za razgradnju složenih molekula organskih tvari koriste se mikroorganizmi koji koriste te organske tvari kao hranu. Mikroorganizmi se stoga brzo razmnožavaju i posljedično uzrokuju smanjenje količine otopljenog kisika u vodi jer se u ovakvim otpadnim vodama nalaze u izobilju hrane. Vrijednosti biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) i kemijske potrošnje kisika (KPK) vrlo su važne jer preko njih dobivamo informacije o kvaliteti otpadne vode. Ozonskim tretmanom uzoraka umjetnog mliječnog otpada smanjila se BPK₅mliječnog otpada za 15% (Guzel-Seydim i sur., 2004). Ozon oksidira organski materijal tako da je lakši za biorazgradnju. Uz smanjene potrebe za dodatnom obradom, potrebni kapaciteti za obradu otpadnih voda te dodatni troškovi mogli bi se smanjiti. Ozon se može smatrati kao obećavajuće sredstvo za čišćenje i obradu otpada u prehrambenoj industriji.

Organski spojevi otopljeni u vodi mogu predstavljati veliku varijabilnost u omjeru i prirodi zagađivača ovisno o njihovom izvoru. Tehnologije koje se temelje na ozonu za obradu prirodnih voda i otpadnih voda moraju osiguravati radne uvjete koji pogoduju izravnim ili radikalnim reakcijama ozona. Ozon se može koristiti kao jedina tehnologija ili u kombinaciji s drugim procesima s ciljem poboljšanja koagulacije-flokulacije ili biorazgradljivosti, za uklanjanje zagađivača u prirodnoj obradi vode. A kod otpadnih voda kao dio tercijarne obrade u kombinaciji s biološkom obradom. Studije pokazuju da tretmani ozonom mogu smanjiti

KPK, BPK, pH, boju, zamućenost, SS i ukupni organski ugljik, kao i aromatske spojeve, nezasićene masne kiseline, anionske deterdžente, aminokiseline i polisaharide (Martínez i sur., 2011). No ozon je još uvijek skup oksidans i potrebne doze u obradi otpadnih voda veće su nego u vodi za ljudsku potrošnju, čime se povećavaju operativni troškovi, a to je jedan od glavnih razloga zašto metoda ozoniranja nije prisutna u svim pogonima za obradu otpadnih voda. Međutim, sposobnost ozona da oksidira organsku tvar, sam ili u kombinaciji s drugim oksidansima kao što je vodikov peroksid, čini ga posebno privlačnim za razvoj novih postupaka i procesa obrade. Učinkovito korištenje ozona zahtijeva nove generatore ozona kao i nove modele primjene ozoniranja gdje će biti bolje optimirana doza ozona. Korištenjem optimalne doze ozona smanjit će se operativni troškovi, a i mogućnost nastanka toksičnih nusprodukata (Rodríguez i sur., 2008). Osim primjene ozona uz vodikov peroksid, primjena UV lampi pogoduje oksidaciji otpadnih voda kompleksnog organskog sastava. Ozoniranje u obradi otpadnih voda u ostalim industrijama koristi se pri uklanjanju cijanida iz industrijskih voda, obradi goleme količine otpadnih voda u elektroničkoj industriji, smanjenja onečišćenja bojom u rezidualnim vodama iz tekstilne industrije, uništavanja fenola i ugljikovodika u rafinerijama nafte, i uklanjanje KPK iz procjednih voda s odlagališta i/ili otpadnih voda povezanih s kemijskom industrijom (Rice 1997).

2.5.1. Primjer konvencionalne obrade otpadne vode industrije prerade ribe

Primjena ozona u obradi otpadnih voda nije novitet, ali ta primjena još uvijek nije postala standardna procedura u procesu obrade. Kako bi se pokazali standardni procesi obrade otpadne vode za primjer će se uzeti industrija prerade ribe. Otpadne vode industrije prerade riba predstavljaju veliki ekološki problem te se bez prethodne obrade ne smiju ispuštati u okoliš. Visoke vrijednosti organskog onečišćenja, prisutnost toksičnih i inhibitornih tvari te sezonalnost i dnevna varijacija prerade riba zahtijevaju kombinaciju različitih postupaka obrade kako bi se ove vode učinile neškodljivim te zadovoljili zakonski kriteriji za njihov ispušt u okoliš ili sustav javne odvodnje (Zrnčević, 2019). Sami procesi obrade se mogu podijeliti na preliminarnu, primarnu, sekundarnu i tercijarnu.

Preliminarna faza obrade uključuje prolaz vode kroz rešetke, sita i taložne spremnike kako bi se uklonile krupnije plivajuće tvari, ulja i masti, pijesak, šljunak te kako bi se izjednačio sastav otpadne vode. Ova faza je nužna zbog zaštite opreme i samog pogona jer nečistoće koje se uklanjaju u ovoj fazi mogu oštetiti opremu i ometati sam rad postrojenja. Proces koji

se koriste u preliminarnoj fazi su rešetanje, gdje se izdvajaju veće nečistoće na rešetkama, pjeskolovi, koji služe za uklanjanje pijeska i šljunka iz otpadne vode, flotacija, kojom se izdvajaju suspendirane tvari tako što isplivaju na površinu, i ujednačavanje, korištenjem bazena s viškovima postiže se konstantnost sastava i protoka.

U primarnoj fazi iz otpadne vode uklanjaju se ulje, masti, suspendirane, samotaložive čestice i koloidne disperzije pomoću fizikalno-kemijskih postupaka. Postupci koji su ključni za ovu fazu su taloženje, koagulacija i flokulacija te flotacija. Talozjenje je nužan postupak jer uklanja većinu suspendiranih tvari, no ipak ne može ukloniti koloidne sustave i otopljene organske tvari. Zbog toga se nakon taloženja provodi koagulacija i flokulacija kako bi se izdvojile zaostale suspendirane tvari, ali i koloidne čestice. U otpadnu vodu dodaje se koagulant koji potiče koagulaciju čestice, te nakon samog sjedinjavanja čestica dolazi do isplivavanja na površinu gdje ih je onda lako ukloniti.

Sekundarna obrada naziva se još i biološkom obradom jer se koriste mikroorganizmi koji razgrađuju otopljenje organske i anorganske tvari. Proces koji provode mikroorganizmi su biooksidacija, metanska fermentacija, nitrifikacija, denitrifikacija te biološko uklanjanje fosfora (Zrnčević, 2019). Djelovanje mikroorganizama možemo podijeliti na aerobne i anaerobne procese. Aerobni procesi uključuju razgradnju organske tvari uz pomoć aktivnog mulja i nastanak kisika, a anaerobni procesi su biokemijski procesi razgradnje organskih tvari bez prisutnosti kisika. Oba procesa su ključna za sekundarnu obradu i bitno je da se provedu ovim redoslijedom, te da se u otpadu vodu nacijspe odgovarajući rodovi bakterija jer će samo tako obrada biti optimalno provedena.

Tercijarna faza kao konačna faza obrade otpadne vode služi za krajnje uklanjanje nečistoća (suspendirane tvari, organske tvari, teški metali, patogeni organizmi) ali i za izdvajanje korisnih sastojaka kao što su proteini, pigmenti i enzimi. U ovoj fazi otpadna voda se filtrira te se provode ionska izmjena, adsorpcija, elektrodijaliza i UV dezinfekcija. Otpadna voda nakon što prođe sve ove korake može se ponovo vratiti u industriju i koristiti gdje god je to moguće bez negativnih učinaka na proizvodnju (Pravilnik, 2020). Primjena ozona u obradu otpadnih voda ove industrije bi mogla ući točno u ovoj fazi kao dezinfekcijsko sredstvo umjesto upotrebe UV lampi.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Uzorci

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog završnog rada pripremljeno i analizirano je 9 uzoraka vode uzetih nakon obrade ribe vodom različitih koncentracija i vremena izlaganja. Uzorci vode koji su analizirani u ovom radu su uzeti nakon potapanja ribe u vodi gdje je otopljen ozon. U vodovodnoj vodi otopljen je ozon koncentracije od 1, 3 i 5 mg ozona po litri vode te je u 1 kg tako pripremljene vode uronjeno 1 kg ribe. Korištena je riba srdela (*Sardina pilchardus*). Od svake doze ozona uzet je uzorak u tri različita vremenska intervala izlaganja ribe od 5, 10 i 15 minuta. U uzorcima vode nakon potapanja ribe napravljene su fizikalno-kemijske analize vode te su dobiveni rezultati uspoređeni sa vrijednostima iz Pravilnika (Pravilnik, 2020) .

3.1.2. Kemikalije

- Demineralizirana voda ($c < 10 \mu\text{Scm}^{-1}$), PBF
 - Demineralizirana voda ($c = 0,5 \mu\text{Scm}^{-1}$) (Za ionsku kromatografiju), PBF
 - Sintetski zrak, Messer 2.6, Hrvatska
 - Kisik, Messer 2.6, Hrvatska
 - Kivetni test LCK 514, Hach Lange, SAD
 - Kivetni test LCW 510, Hach Lange, SAD
 - Natrijev hidroksid, T.T.T.doo, Hrvatska

3.1.3. Pribor i uređaji

- generator ozona "Pacific ozone G-10", A2Z Ozone, SAD
- Višeparametarski ručni uređaj Liquiline mobile CML18 s digitalnim pH senzorom Memosens CPL51E, Endress+Hauser, Švicarska
- Instrument pH/Cond – meter inoLab 720, WTW, Njemačka
- Automatske pipete s nastavcima, Eppendorf, Njemačka
- Spektrofotometar DR3900, Hach Lange, SAD
 - Spektrofotometar DR6000, Hach Lange, SAD

- HT 200s termoreaktor, Hach Lange, SAD
- Laboratorijsko posuđe (čaše, menzure, kivete, epruvete, boce za BPK, boca za odsisavanje, lijevak za filtraciju)
- Filter papir
- OxiTop BPK mikoprocessori, WTW, Njemačka

3.2. Metode

Metode korištene u izvođenju eksperimentalnog rada možemo podijeliti na metode pripreme vode prije uranjanja ribe, čime se simulira dobivanje otpadne vode u industriji pranjem ribe, te na metode analize dobivene otpadne vode.

3.2.1. Generiranje ozona i određivanje koncentracije ozona

Metoda ozoniranja proveden je generatorom ozona koji pretvara sintetski zrak ili kisik u ozon. Mjerač protoka plina spojen je na crijevo kroz koje je upuhivan ozon. Željena



Slika 5. Generator ozona i kolone s vodom koja se ozonira

koncentracija rezidualnog ozona u uzorcima vode podešena je brzinom protoka plina na mjeracu protoka i kontrolom intenziteta proizvodnje ozona na generatoru ozona. Tijekom pokusa 3 L vodovodne vode ozonirano je u plastičnom mjernom cilindru s koncentracijama rezidualnog ozona od 1, 3 i 5 mgL⁻¹. Sve ukupno ozonirano je 9L vodovodne vode u koju je uronjena riba. Protok sintetskog zraka i kisika kroz generator ozona bio je kontinuiran od 4 Lmin⁻¹. Sintetski zrak je korišten za dobivanje prve dvije doze (1 i 3 mgL⁻¹), dok je kisik korišten za treću dozu (5 mgL⁻¹). Temperatura vode kretala se između 4 – 8 °C, a zadržavana je tako niskom dodavanjem usitnjenog leda u samu kolonu. Koncentracija ozona u uzorcima vode određena je kivetnim testom LCW 510 za fotometrijsko određivanje ozona. Na slici 5 prikazan je generator ozona i kolone s vodovodnom vodom prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela završnog rada.

3.2.2. Određivanje pH-vrijednosti i električne provodnosti

Instrument Liquiline mobile CML18 s digitalnim pH senzorom Memosens CPL51E korišten je za određivanje pH vrijednosti, dok je instrument pH/Cond – meter inoLab 720 korišten za određivanje električne provodnosti vode. Oba instrumenta korištena su na isti način, elektroda se uranjala u uzorak i čekalo se do stabilizacije vrijednosti. Elektrodu je prije svakog mjerenja bilo potrebno isprati demineraliziranom vodom i obrisati staničevinom.

3.2.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Za određivanje kemijske potrošnje kisika korišten je kivetni test LCK 514. Područje mjerenja za LCK 514 test je 100 – 2000 mg O₂L⁻¹. Ova metoda bazira se na tome da oksidirajuće tvari reagiraju sa sumpornom kiselinom i kalijevim dikromatom u prisutnosti srebrovog sulfata kao katalizatora, dok je klorid maskiran živinim sulfatom. Smanjenje žutog obojenje je pokazatelj redukcije oksidirajućih tvari, a za žuto obojenje odgovoran je kromov (VI) ion.

U kivetu je automatskom pipetom dodano 2 mL uzorka, kiveta se zatvorila čepom i sadržaj je dobro promiješan. Uzorci su postavljeni u termoreaktor na digestiju na 170 °C 15 minuta. Uzorak je bilo potrebno ohladiti nakon digestije na sobnu temperaturu te se mjerila KPK vrijednost pomoću spektrofotometra pri 590 nm.

3.2.4. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK₅)

BPK₅ vrijednost označava razliku između koncentracije kisika na početku i nakon pet dana inkubacije. Tijekom inkubacije prvo dolazi do razgradnje organskog i biljnog materijala

(biooksidacija), a zatim se preostali kisik troši na razgradnju amonijaka i amonijevih iona u otpadnim vodama (Dobrić, 2016). Za određivanje BPK_5 potrebna je bilo BPK uređaj s integriranim postoljem za boce, 9 boca za BPK_5 , 9 magnetnih štapića za miješanje, 9 Oxitop BPK mikroprocesora i 9 gumenih nastavaka u koje se stavlja par zrnaca natrijevog hidroksida. Volumen uzorka koji koristimo za određivanje BPK_5 određujemo prema očekivanoj BPK_5 vrijednosti. Kako je za ovaj eksperiment očekivana vrijednost bila između $0-2000 \text{ mgL}^{-1}$ uzimao se uzorak od $43,5 \text{ mL}$. Faktor f s kojim će se kasnije množiti dobiveni rezultat za ovaj volumen uzorak je 50 kao što je vidljivo u tablici 2. Nakon što je u bocu stavljen uzorak, magnet i gumeni nastavak s natrijevim hidroksidom, boca se začepi sa Oxitop mikroprocesorom i postavi se na integrirano polje u inkubator. Čeka se 5 dana na očitavanje rezultata.

Tablica 2. Parametri za određivanje koncentracije BPK_5

Očekivana koncentracija $BPK_5 \text{ [mgL}^{-1}\text{]}$	Volumen uzorak [mL]	Faktor f
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

3.2.5. Određivanje koeficijenta spektralne apsorpcije (SAC)

Koeficijent spektralne apsorpcije određuje se pomoću spektrofotometra DR6000. Koristio se program za valnu duljinu od 254 nm . Pomoću ovog programa dobije se količina organskih tvari u uzorku, a izražava se u m^{-1} . Pri valnoj duljini od 254 nm dolazi do detekcije aromatičnih prstenova i nezasićenih veza kod organskih molekula (Wert i sur., 2009). Prilikom određivanja SAC-a uzorci su se morali razrijediti u omjerima 1:9 ili u omjeru 0,5:9,5 (uzorci gdje je koncentracija ozona bila 5 mgL^{-1}).

3.2.6. Određivanje koncentracije suspendiranih tvari

Ukupne suspendirane tvari u uzorcima određivane su filtracijom određenog volumena uzorka (50 mL). Filtriraju se preko filter papira 0,45 μm koji se prethodno filtraciji važe. Uzorci se filtriraju na aparaturi za vakumsku filtraciju. Filter papirići nakon filtracije se suše u sušioniku pri $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase minimalno 1 h, a maksimalno 14-16 sati. Osušeni filter papir s uzorkom se zatim važe. Količinu suspendiranih tvari predstavlja razlika masa filter papira prije i nakon filtracije i sušenja te volumen profiltrirane otopine.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu praćeni su parametri ozonirane vodovodne vode koja je bila u kontaktu sa ribom 5, 10 ili 15 minuta. Ozoniranjem su se postigle tri doze rezidualnog ozona od 1, 3 i 5 mgL^{-1} . Rezultati koji su praćeni kod ovih uzoraka su bili: pH-vrijednost, električna provodnost, kemijska potrošnja kisika, biokemijska potrošnja kisika, koeficijent spektralne apsorpcije i koncentracija suspendiranih stvari. Podaci za svaki parametar biti će uspoređeni s MDK propisanim prema Pravilniku (Pravilnik, 2020).

4.1. Analiza pH-vrijednost i električne provodnost i koeficijenta spektralne apsorpcije

Rezultati pH-vrijednosti, električne provodnosti i koeficijenata spektralne apsorpcije uzoraka prikazani su tablično u tablici 3.

Tablica 3 prikaz pH-vrijednosti, električne provodnosti i koeficijenta spektralne apsorpcije.

Uzorak (vrijeme/doza ozona)	pH	Električna provodnost (μScm^{-1})	SAC (m^{-1})
1 (5 min/1 mgL^{-1})	8,35	1560	109
2 (10 min/1 mgL^{-1})	7,93	1996	185
3 (15 min/1 mgL^{-1})	7,78	2160	187
4 (5min/3 mgL^{-1})	7,88	1500	160
5 (10 min/3 mgL^{-1})	7,67	1750	170
6 (15 min/3 mgL^{-1})	7,51	1783	205
7 (5 min/5 mgL^{-1})	7,87	1204	103,6
8 (10 min/5 mgL^{-1})	7,63	1280	137,8
9 (15 min/5 mgL^{-1})	7,55	1518	160,4

Praćenjem pH-vrijednosti ovih 9 uzoraka raspon se kretao od 7,51 do 8,35, te je najveću pH-vrijednost imao uzorak 1, najmanja izmjerena vrijednost je bila kod uzorka 6. Osim toga na grafičkom prikazu lako je vidljivo da porastom vremena kontakta ribe i ozonirane vode dolazi do pada pH-vrijednosti. Prema Pravilniku dopuštene vrijednosti pH-vrijednosti kreću se između 5,5-9,0 za ispuštanje otpadne vode u površinske vode, a 6,0-9,5 za ispuštanje u sustav javne odvodnje (Pravilnik, 2020). Dobiveni rezultati analize nalaze se u dopuštenim granicama.

Kod električne provodnosti raspon vrijednosti se kretao od 1500-2160 μScm^{-1} , najveću vrijednosti ima je uzorak 3 dok je najmanje vrijednost izmjerena kod uzorka 5. Za razliku od pH-vrijednosti, vrijednost električne provodnosti raste s porastom vremena kontakta ribe i ozonirane vode. Maksimalno dopuštene vrijednosti električne provodnosti nisu raspisane u Pravilniku, pa se dobiveni rezultati ne mogu usporediti s njima.

Koeficijent spektralne apsorpcije pokazuje koncentraciju organskih tvari u uzorcima, raspon vrijednosti koje su očitane je od 109 – 205 m^{-1} , najmanja vrijednost je utvrđena kod uzorka 1, dok je najveća u uzorku 6. Porastom vremena kontakta raste vrijednosti SAC-a kod svake doze, a najnižu srednju vrijednost ima zadnja i najveća doza (5 mgL^{-1}). Manja SAC vrijednost u ovisnosti o dozi ozona je očekivana zbog oksidacije organskih tvari s ozonom, a porast SAC vrijednosti s vremenom kontakta između ozonirane vode i ribe najvjerojatnije se može prepisati difuziji organskih tvari iz ribe u vodu. SAC vrijednost je još jedan od parametara čija maksimalna dopuštena koncentracija nije propisana Pravilnikom. Istraživanje na obradi otpadnih voda pomoću stabilizacijske lagune pokazalo je vrijednost od 16,5 m^{-1} za obrađenu vodu (Musikavong i Wattanachira, 2007). Usporedbom rezultata oba istraživanja vidljivo je da razlika poprilično velika i da je otpadna voda u ovom eksperimentalnom radu bogata organskim tvarima, što je očekivano zbog kontakta sa ribom te predstavlja vodu koja bi se trebala uspješno obrađivati biološkom obradom

4.2. Analiza kemijske potrošnje kisika (KPK), biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) i koncentracije suspendiranih tvari (TSS)

Tablični prikaz rezultata kemijske potrošnje kisika, biokemijske potrošnje kisika i koncentracije suspendiranih tvari nalazi se na tablici 4.

Tablica 4. Prikaz vrijednosti kemijske potrošnje kisika, biokemijske potrošnje kisika i koncentracije suspendiranih tvari

Uzorak (vrijeme (min) /doza ozona (mgL^{-1}))	KPK ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	Srednja vrijednost KPK po dozi ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	BPK ₅ ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	Srednja vrijednost BPK ₅ po dozi ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	TSS (g)
1 (5 min/1 mgL^{-1})	805	1118	10	586,67	0,114
2 (10 min/1 mgL^{-1})	1312		900		0,192
3 (15 min/1 mgL^{-1})	1237		850		0,196
4 (5min/3 mgL^{-1})	1042	1102	700	733,33	0,14
5 (10 min/3 mgL^{-1})	1196		700		0,168
6 (15 min/3 mgL^{-1})	1069		800		0,138
7 (5 min/5 mgL^{-1})	876	1026	600	683,33	0,144
8 (10 min/5 mgL^{-1})	963		600		0,134
9 (15 min/5 mgL^{-1})	1239		850		0,168

Vrijednosti KPK-a kreću se u rasponu od 805 - 1312 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$). Najveća vrijednost zabilježena je kod uzorka 2, a najmanja kod uzorka 1. Kad se rezultati uspoređuju s obzirom na dozu ozona, zapaža se da je uvijek kod najkraćeg vremena kontakta najmanja vrijednost KPK. Kod doza 1 i 3 mgL^{-1} najveća vrijednost se postiže u 10 minuti kontakta, dok u 15 vidimo da je vrijednost pala. Kod treće doze od 5 mgL^{-1} najveća vrijednost KPK je u 15 minuti. Grupiranjem rezultata dobiva se srednja vrijednost doze prikazana u tablici 4. Rezultati srednjih vrijednosti doza upućuju kako se KPK vrijednost smanjuje povećanjem doze ozona u tretiranju ribe. Ovakvi rezultati su očekivani ako uzmemo u obzir da ozon oksidira organsku tvar i tako smanjuje broj mogućih kemijskih reakcija koje troše kisik. Prema Pravilniku granična vrijednosti iznosi 3,2 kgT^{-1} prilikom ispuštanja u površinske vode, a 700 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ (Pravilnik, 2020). Usporedbom dobivenih rezultata s onima iz pravilnika vidimo da se dobivena otpadna voda ne smije ispuštati u sustav javne odvodnje bez prethodne obrade. Ipak definirane vrijednosti za ispust u površinske vode ovise o količini obrađene ribe. Kako je u eksperimentalnom dijelu korištena mala količina ribe nije moguće to primijeniti na industrijsku razinu. Ukoliko bi se veća količina ribe obrađivala industrijski na ovakav način dobivene vrijednosti bi zadovoljile postavljene parametre za ispust u

površinske vode.

Rezultati analize vrijednosti BPK_5 kreću se u rasponu od $10 - 900 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Uzorak broj 1 zbog svoje jako male vrijednosti BPK_5 koja iznosi svega $10 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ možemo smatrati pogreškom u analizi jer uvelike odstupa od ostalih rezultata. Najveća vrijednost je zabilježena kod uzorka 2. Kako su uzorak 1 i uzorak 2 isti uzorci vode s različitim vremenom kontakta to samo potvrđuje da je došlo do pogreške prilikom pripremanja i/ili inkubiranja uzorka 1. U ostalim uzorcima vidi se trend rasta vrijednosti BPK_5 s obzirom na vrijeme kontakta ozonirane vode i ribe, što upućuje na migraciju organskih tvari s površine ribe u vodu. Usporedbom rezultata obzirom na dozu vidi se da povećanjem koncentracije ozona pada vrijednost BPK_5 . Prema Pravilniku MDK iznosi $2,0 \text{ kg t}^{-1}$ za ispust u površinske vode, a za ispust u sustav javne odvodnje propisana je na $250 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ (Pravilnik, 2020). Prema tome ovi uzorci ne zadovoljavaju vrijednosti za ispust u sustav javne odvodnje, ali se smiju ispustiti u površinske vode, no ipak u ovom eksperimentu radilo se o obradi male količine ribe. Zbog toga treba uzeti u obzir da prilikom obrade većih količina, pogotovo na industrijskoj razini, postizanjem ovakvih rezultata ispust u površinske vode bi bio dopušten.

Vrijednosti TSS-a kretale su se u rasponu od $0,114 - 0,196 \text{ g}$, najmanja vrijednost zabilježena je kod uzorka 1, a najveću vrijednost imao je uzorak 3. Vrijednosti TSS-a nemaju određeni trend koji prate unutar iste doze ili vremena kontakta. Prema Pravilniku je $0,5 \text{ kg t}^{-1}$ sirove robe prilikom ispusta u površinske vode, a granična vrijednost za ispust u sustav javne odvodnje nije propisana, ali stavljena je napomena kako ispuštena količina ne smije smetati u sustavu (Pravilnik, 2020). Usporedbom propisanih i dobivenih vrijednosti dobivena otpadna voda nalazi se unutar graničnih vrijednosti.

4.3. Karakterizacija otpadne vode

Tablično je prikazan odnos BPK_5/KPK u tablici 5.

Tablica 5 prikaz odnosa BPK_5/KPK

Uzorak (vrijeme/doza ozona)	Odnos BPK_5/KPK
1 ($5 \text{ min}/1 \text{ mgL}^{-1}$)	0,01
2 ($10 \text{ min}/1 \text{ mgL}^{-1}$)	0,69
3 ($15 \text{ min}/1 \text{ mgL}^{-1}$)	0,69
4 ($5 \text{ min}/3 \text{ mgL}^{-1}$)	0,67

5 (10 min/3 mgL ⁻¹)	0,59
6 (15 min/3 mgL ⁻¹)	0,75
7 (5 min/5 mgL ⁻¹)	0,68
8 (10 min/5 mgL ⁻¹)	0,62
9 (15 min/5 mgL ⁻¹)	0,69

Odnos BPK₅/KPK pokazuje koliko je otpadna voda biorazgradiva i s tim upućuje kakav će tretman biti optimalan za obradu te vode. Raspon ovog omjera kreće se između 0 i 1, a kod dobivenih rezultata raspon je između 0,01 – 0,75. Biološki lako razgradive vode su one čiji omjer prelazi 0,6. Uzorak broj 1 čija vrijednost iznosi 0,01 neće se uzimati u obzir kao validan jer njegova vrijednost BPK₅ odstupa od ostalih, te iz toga razloga i vrijednost BPK₅/KPK isto odstupa od ostalih. Kod svih ostalih uzoraka vrijednosti nemaju prevelika odstupanja i može se reći kako skoro svi uzorci spadaju u kategoriju lako biološki razgradljivih otpadnih voda. Ako je omjer BPK/KPK između 0,3 i 0,6, tada je potrebno inokulirati mikroorganizme za biološki tretman, inače će proces biti relativno spor, jer je potrebno vrijeme za aklimatizaciju mikroorganizama koji pomažu u procesu razgradnje (Abdalla i Hammam, 2014). Kako se uzorak 5 nalazi na samoj granici ukoliko bi se htjela raditi biološka razgradnja potrebno bi bilo inokulirati mikroorganizme da se sam proces ubrza. Nastale otpadne vode su pogodne za biološku razgradnju zbog povoljnog omjera BPK₅/KPK, te takav način obrade bi bio preporuka za ove uzorke.

5. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata analiza uzoraka otpadne vode (ozonirane vodovodne vode koja je bila u kontaktu sa ribama) možemo zaključiti slijedeće:

- Ni jedan uzorak nije zadovoljio sve analizirane parametre MDK propisane prema prilogu 10. (Prerade i uskladištenja proizvoda ribarstva) Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN26/2020 za ispust u sustave javne odvodnje.
- Svi uzorci su zadovoljili sve analizirane parametre MDK propisane prema Pravilniku za ispust u površinske vode, no vrijednosti KPK i BPK₅ ovise o količini obrađene ribe koje su prilikom eksperimentalnog bile 1 kilograma ribe na 1 kilogram vode.
- Do pada vrijednosti KPK kod analiziranih uzoraka dolazi povećanjem doze ozona zbog oksidacijskih reakcija koje vrši ozon.
- pH-vrijednost, električna provodnost, SAC i TSS kod uzoraka vode nije utvrđena povezanost doze i/ili vremena trajanja na promjenu tih parametara.
- Odnos BPK₅/KPK upućuje da su uzorci vode nakon obrade ribe biološki lako razgradljivima.

6. POPIS LITERATURE

- Abdalla KZ, Hammam G (2014) Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices. *Int J Sci Basic Appleid Res* **13**, 42–48
- Beltran FJ (2004) Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. CRC Press
- BES Group (2022) Providing the right Electolytic ozone cell. 1–4.
- Choi MR, Liu Q, Lee SY, Jin JH, Ryu S, Kang DH (2012) Inactivation of Escherichia coli O157:H7, Salmonella typhimurium and Listeria monocytogenes in apple juice with gaseous ozone. *Food Microbiol* **32**, 191–195. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2012.03.002>
- Crowe KM, Skonberg D, Bushway A, Baxter S (2012) Application of ozone sprays as a strategy to improve the microbial safety and quality of salmon fillets. *Food Control* **25**, 464–468. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.11.021>
- Dobrić M (2016) Određivanje PBK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodom u industrijskim otpadnim vodama. Diplom rad
- Food and Drug Administration (2001) Secondary Direct Food Additives Permitted in Food for Human Consumption. *Rules Regul* **66**, 700–732. <https://doi.org/10.1201/9780203504529-52>
- Guzel-Seydim ZB, Greene AK, Seydim AC (2004) Use of ozone in the food industry. *LWT - Food Sci Technol* **37**, 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.10.014>
- Khadre MA, Yousef AE, Kim JG (2001) Microbiological aspects of ozone applications in food: A review. *J Food Sci* **66**, 1242–1252. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15196.x>
- Kim JG, Yousef AE, Khadre MA (2003) Ozone and its current and future application in the food industry. *Adv Food Nutr Res* **45**, 167–218. [https://doi.org/10.1016/s1043-4526\(03\)45005-5](https://doi.org/10.1016/s1043-4526(03)45005-5)
- Martínez SB, Pérez-Parra J, Suay R (2011) Use of Ozone in Wastewater Treatment to Produce Water Suitable for Irrigation. *Water Resour Manag* **25**, 2109–2124. <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9798-x>
- Megahed A, Aldridge B, Lowe J (2018) The microbial killing capacity of aqueous and gaseous ozone on different surfaces contaminated with dairy cattle manure. *PLoS One* **13**, 1–22. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196555>
- Musikavong C, Wattanachira S (2007) Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC , UV-254 , SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds. *Environ Monit Assess* **134**, 489–497. <https://doi.org/10.1007/s10661->

- Naito S (2012) Ozone in Seafood Processing. *Ozone Food Process* 137–162. <https://doi.org/10.1002/9781118307472.ch9>
- Naito S, Takahara H (2006) Ozone contribution in food industry in Japan. *Ozone Sci Eng* **28**, 425–429. <https://doi.org/10.1080/01919510600987347>
- Nath A, Mukhim K, Swer T, Dutta D, Verma N, Deka BC, i sur. (2014) A Review on Application of Ozone in the Food Processing and Packaging. *J Food Prod Dev Packag | Year-2014 |* **1**, 7–21
- Pandiselvam R, Subhashini S, Banuu Priya EP, Kothakota A, Ramesh S V., Shahir S (2019) Ozone based food preservation: a promising green technology for enhanced food safety. *Ozone Sci Eng* **41**, 17–34. <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1490636>
- Pravilnik (2020) Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Nar. novine. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html
- Rice RG, Robson CM, Miller GW, Hill AG (1981) Uses of ozone in drinking water treatment. *J / Am Water Work Assoc* **73**, 44–57. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1981.tb04637.x>
- Rodríguez A, Rosal R, Perdigón-Melón JA, Mezcuca M, Agüera A, Hernando MD, i sur. (2008) Ozone-based technologies in water and wastewater treatment. *Handb Environ Chem Vol 5 Water Pollut* **5 S2**, 127–175. https://doi.org/10.1007/698_5_103
- Salam Z, Facta M, Amjad M, Buntat Z (2013) Design and implementation of a low cost, high yield dielectric barrier discharge ozone generator based on the single switch resonant converter. *IET Power Electron* **6**, 1583–1591. <https://doi.org/10.1049/iet-pel.2012.0470>
- Varga L, Szigeti J (2016) Use of ozone in the dairy industry: A review. *Int J Dairy Technol* **69**, 157–168. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12302>
- von Sonntag C, von Gunten U (2012) Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment
- Wei C, Zhang F, Hu Y, Feng C, Wu H (2017) Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application. *Rev Chem Eng* **33**, 49–89. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>
- Wert EC, Rosario-ortiz FL, Snyder SA, Nevada S, Authority W, Box PO (2009) Using Ultraviolet Absorbance and Color To Assess Pharmaceutical Oxidation during Ozonation of Wastewater. *Environ Sci Technol* **43**, 4858–4863. <https://doi.org/10.1021/es803524a>
- Zrnčević S (2019) Pročišćavanje otpadnih voda industrije prerade riba. *Hrvat vode* 99–118

Izjava o izvornosti

Ja Barbara Tuzla izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mog rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Vlastoručni potpis