

# Obrada otpadne vode iz konzerviranja ribe - učinak slanosti na aktivnost adaptiranog aktivnog mulja

---

**Ugrina, Marina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:398049>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



*Repository / Repozitorij:*

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



**Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Biotehnologija**

**Marina Ugrina**

7440/BT

**OBRADA OTPADNE VODE IZ KONZERVIRANJA RIBE –  
UČINAK SLANOSTI NA AKTIVNOST ADAPTIRANOG  
AKTIVNOG MULJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet:** Biološka razgradnja organskih spojeva

**Mentor:** prof. dr. sc. *Tibela Landeka Dragičević*

**Zagreb, 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo

Laboratorij za biološku obradu otpadnih voda

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

### Obrada otpadne vode iz konzerviranja ribe – učinak slanosti na aktivnost adaptiranog aktivnog mulja

Marina Ugrina, 0058211015

**Sažetak:** Učinak soli na učinkovitost uklanjanja organskih i anorganskih sastojaka iz otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe istražen je u SBR-u procesom nitritacije/denitritacije pomoću aktivnog mulja adaptiranog na slanost. U pokusu obrade sintetske otpadne vode u kojem nije dodana sol postignuta je učinkovitost uklanjanja KPK 96%,  $\text{NH}_4\text{-N}$  99% i  $\text{PO}_4\text{-P}$  97%. S povećanjem slanosti narušava se kakvoća obrađene otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe, u smislu uklanjanja C i N, te značajno u smislu uklanjanja P. Slanost se nije odražavala na proces denitritacije. U pokusima obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe uz postupno povećanje slanosti od 15 g NaCl/L do 30 g NaCl/L uz povećanje slanosti od 2,5 g NaCl/L aktivni mulj je održavao stabilno visoku učinkovitost uklanjanja  $\text{KPK} > 96\%$  i  $\text{NH}_4\text{-N}$  98% (<20 g NaCl/L), odnosno 70% uklanjanje KPK i 64% uklanjanje  $\text{NH}_4\text{-N}$  (20 g NaCl/L), a daljnje povećanje slanosti je imalo učinak na smanjenje učinkovitosti uklanjanja i KPK i  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Postignuto je 63% uklanjanje  $\text{PO}_4\text{-P}$  pri 15 g NaCl/L, odnosno 25% uklanjanja  $\text{PO}_4\text{-P}$  pri 20 g NaCl/L, dok pri koncentraciji soli od  $\geq 22,5$  g NaCl/L do 30 g NaCl/L gotovo potpuno je narušeno uklanjanje  $\text{PO}_4\text{-P}$ .

**Ključne riječi:** otpadna voda iz procesa konzerviranja ribe, salinitet, uklanjanje C i N, nitritacija/denitritacija

**Rad sadrži:** 30 stranica, 7 slika, 3 tablice, 43 literaturna 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:** prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević

**Datum obrane:** 10. srpnja 2020.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
University undergraduate study Biotechnology

Department of Food Engineering  
Laboratory for the Biological Waste Water Treatment

Scientific area: Biotechnical Sciences  
Scientific field: Biotechnology

**Fishcanning wastewater treatment – the effect of salinity on activity of adapted activated sludge**

**Marina Ugrina, 0058211015**

**Abstract:** The effect of salt on the efficiency of organic and inorganic compound removal from fish canning wastewater was investigated in SBR by the nitrification/denitrification process using activated sludge adapted to salinity. In the synthetic wastewater treatment experiment with no salt added, a removal efficiency of COD 96%, NH<sub>4</sub>-N 99% and PO<sub>4</sub>-P 97% was achieved. The quality of treated fish canning wastewater is disrupted, in terms of C and N removal, and significantly in term of P removal, with salinity increasing. Salinity was not affected in the denitrification process. Fish canning wastewater treatment with a gradual increasing of salinity (2,5 g NaCl/L) from 15 g NaCl/L to 30 g NaCl/L resulted in stable efficiency removal of > 96% COD and 98% NH<sub>4</sub>-N (< 20 g NaCl/L), and 70% COD and 64% NH<sub>4</sub>-N removal at 20 g NaCl/L, and a further increase in salinity had the effect of reducing both COD and NH<sub>4</sub>-N removal efficiency. Results for PO<sub>4</sub>-P removal was 63% PO<sub>4</sub>-P removal at 15 g NaCl/L, 25% PO<sub>4</sub>-P removal at 20 g NaCl/L, while at a salt concentration of ≥ 22,5 g NaCl/L to 30 g NaCl/L the removal of PO<sub>4</sub>-P is disrupted almost completely.

**Keywords:** fish canning wastewater, salinity, C and N removal, nitrification/denitrification

**Thesis contains:** 30 pages, 7 figures, 3 tables, 43 references

**Original in:** Croatian

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

**Mentor:** PhD Tibela Landeka Dragičević, Full Professor

**Defence date:** July 10th 2020

## SADRŽAJ:

	str.
<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. ULAZNI I IZLAZNI TOKOVI VODE U PROCESU KONZERVIRANJA RIBE .....	2
2.2. OTPADNA VODA IZ KONZERVIRANJA RIBE .....	3
2.2.1. pH .....	4
2.2.2. Temperatura .....	5
2.2.3. TSS .....	5
2.2.4. Organski sadržaj .....	5
2.2.5. FOG .....	6
2.2.6. Anorganske tvari (nitrati, nitriti, amonijevi ioni) .....	6
2.2.7. Salinitet .....	7
2.3. GRANIČNE VRIJEDNOSTI OPASNIH I DRUGIH TVARI U OTPADNIM VODAMA .....	7
2.4. OBRADA OTPADNE VODE IZ KONZERVIRANJA RIBE .....	8
2.5. PRIMARNA OBRADA .....	9
2.5.1. Ujednačavanje .....	9
2.5.2. Sedimentacija .....	9
2.5.3. Koagulacija/flokulacija .....	9
2.5.4. DAF (engl. Dissolved Air Flotation) .....	10
2.6. SEKUNDARNA OBRADA .....	11
2.6.1. Aerobni procesi .....	11
2.6.1.1. Postupak s aktivnim muljem .....	11
2.6.1.2. SBR .....	13
2.6.2. Anaerobni procesi .....	15
2.6.2.1. Anaerobni biofilter .....	16
2.6.2.2. UASB .....	16
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	20
3.1. MATERIJALI I METODE .....	20
3.1.1. Aktivni mulj .....	20
3.1.2. Otpadna voda iz procesa konzerviranja ribe .....	20
3.1.3. Dizajn pokusa .....	20
3.1.4. Fizikalne i kemijske analize .....	20
<b>4. REZULTATI</b> .....	21
<b>5. RASPRAVA</b> .....	23
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	26
<b>7. LITERATURA</b> .....	27

## 1. UVOD

Industrijska postrojenja za konzerviranje ribe troše velike količine vode u pojedinim fazama procesa konzerviranja i stvaraju otpadnu vodu koju karakterizira velika varijacija u sastavu ovisno o vrsti ribe koja se prerađuje i postupku koji se primjenjuje.

Otpadnu vodu koja nastaje konzerviranjem ribe karakterizira visoko organsko opterećenje (izraženo kao kemijska potrošnja kisika, KPK, do 90 000 mg/L), velike koncentracije suspendirane tvari (do 5000 mg/L), velika koncentracija spojeva s dušikom (ukupni dušik do 3000 mg/L) i fosforom (ukupni fosfor do 44,2 mg/L), značajna koncentracija ulja i masti, te visoka slanost (većinski kloridi) (Chowdhury i sur., 2010).

Visoka slanost otpadnih voda iz procesa konzerviranja ribe značajno utječe na biološku obradu s obzirom da djeluje inhibitorno na bakterijski metabolizam te uzrokuje smanjenje učinkovitosti uklanjanja organskih i dušičnih spojeva koji predstavljaju glavninu onečišćenja (Chen i sur., 2018). Također, visoke koncentracije soli mogu uzrokovati staničnu plazmolizu te gubitak aktivnosti organizama što posljedično rezultira povećanjem KPK (Uygur i Kargi, 2004).

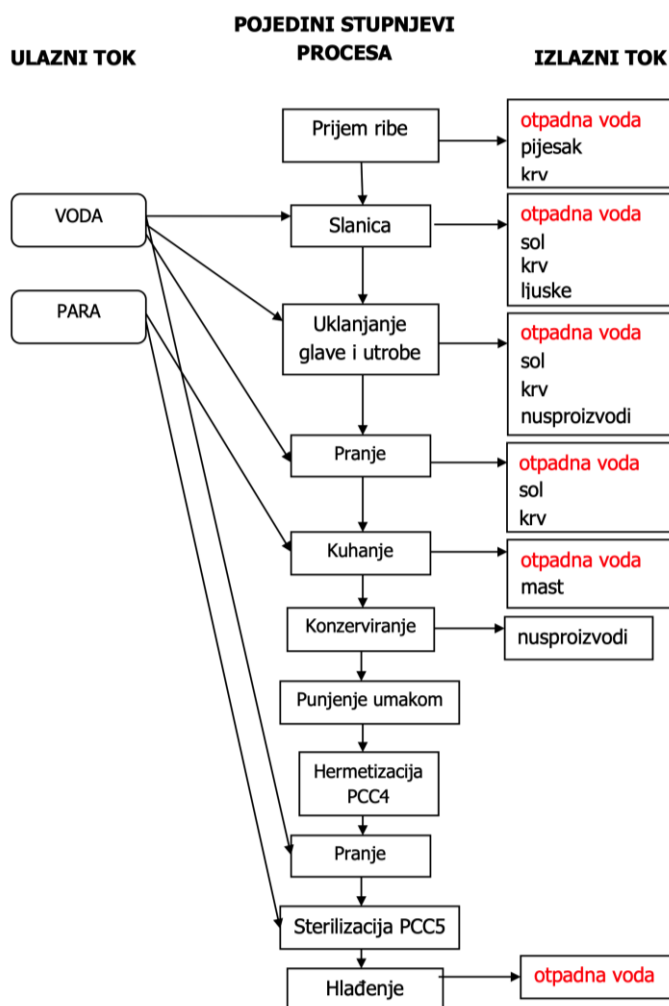
Biološki tretman otpadne vode iz konzerviranja ribe zahtijeva ili (i) dug proces prilagodbe nehalofilne biomase na djelovanje u uvjetima visoke slanosti pri čemu se proces prilagodbe provodi postupnim povećanjem koncentracije soli, ili (ii) primjenu halofilnih organizama koji su otporni na visoke koncentracije soli (Corsino i sur., 2016). Primjenom granulirane biomase potrebno je osigurati i raspoloživu koncentraciju otopljenog kisika (DO, engl. *Dissolved Oxygen*), do vrijednosti i 7 mg/L (Wang i sur., 2017).

Cilj ovog rada je istražiti biološku obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe aerobnim procesom s aktivnim muljem koji je adaptiran na visoku slanost otpadne vode u sekvencijskom šaržnom reaktoru (SBR, engl. *Sequencing Batch Reactor*). Naglasak je stavljen na istraživanje učinka postupnog povećanja slanosti od 2,5 mg NaCl/L na učinkovitost aktivnog mulja adaptiranog na slanost za uklanjanje organskih spojeva i spojeva s dušikom procesom nitritacije/denitritacije u obradi otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe s koncentracijom soli od 15 g NaCl/L do 30 g NaCl/L.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. ULAZNI I IZLAZNI TOKOVI VODE U PROCESU KONZERVIRANJA RIBE**

Proces konzerviranja zahtijeva velike količine vode tijekom svih proizvodnih faza što rezultira velikom količinom otpadne vode (Guimarães i sur., 2018). Proces konzerviranja započinje s prijemom svježe ribe (Corsino i sur., 2016). Za prijenos ribe u postrojenje najčešće se koriste metode transporta s morskom vodom koja se odvoji cijedenjem, a svježa riba se pohranjuje u spremnike sa slanom vodom. Također, morska voda se često koristi za transport unutar samog postrojenja. Otpadna voda dobivena tokom faze transporta i pohrane sadrži krv i pijesak iz spremnika za vodu ribarskih brodova. Glavni tok otpadne vode ove faze rezultat je korištenja vode za pohranu ribe u brodovima i transport u postrojenje, ali i unutar samog postrojenja. Zatim se riba stavlja u slanicu (visoko koncentrirana otopina soli u vodi) čime nastaje otpadna voda bogata solju, ljuskama i krvlju. Slijedi postupak uklanjanja neželjenih dijelova ribe: uklanjanje glave i utrobe gdje je također potrebna uporaba vode. Otpadna voda koja pri tome nastane većinski je kontaminirana solju, krvi i ribljim otpadom čija uporabu u prehrambenoj industriji nije moguća (Cristóvão i sur., 2012). Nastali efluent, dobiven procesiranjem svježe ribe, karakterizira visoka koncentracija tvari organskog podrijetla, visoka koncentracija suspendiranih čestica i visoka koncentracija soli (do 300 g NaCl/L) (Corsino i sur., 2016). Zatim riba prelazi u dio postrojenja za konzerviranje gdje se pere. Iako je glavna karakteristika tokova otpada za pranje niska razina kontaminacije u odnosu na ostale tokove, s obzirom na veliku količinu vode koja se troši, ona čini veliki dio ukupnog volumena otpadne vode postrojenja. Otpadna voda dobivena nakon procesa pranja sadrži uglavnom krv, sol i riblje tkivo. Slijedi proces kuhanja ribe pomoću dotoka pare pri čemu se proizvedena voda odvodi, a riba se hladi prskanjem (obično morskom vodom). Ovim procesima nastaje otpadna voda iz kuhanja koju karakterizira visoka koncentracija organskog materijala i masti te otpadna voda nakon hlađenja koja ima nisko organsko opterećenje, ali visoku koncentraciju soli. Riba se zatim konzervira, a konzerve se prije punjenja ispiru vodom te dobivena otpadna voda u osnovi sadrži riblju mast. Na kraju se provodi sterilizacija konzervi pomoću pare, a hlađenje se odvija pomoću vode koja također pridonosi ukupnom volumenu otpadne vode. Uz navedene tokove otpadne vode iz samog procesa konzerviranja, ukupnom volumenu otpadne vode pribraja se također voda koja se koristi za čišćenje postrojenja i opreme (Cristóvão i sur., 2012). Mjesta nastajanja otpadne vode u procesu konzerviranja ribe prikazana su slikom 1. Ovisno o pojedinačnoj operaciji, razina onečišćenja može biti mala (npr. proces pranja), blaga (npr. filetiranje ribe) ili velika (npr. ispiranje krvi iz spremnika za pohranu ribe). Ukupni volumen otpadne vode sastoji se od onečišćenja koja predstavljaju nedefiniranu smjesu organskih sastojaka (Chowdhury i sur., 2010).



Slika 1. Procesna shema ulaznih i izlaznih tokova vode tokom procesa konzerviranja ribe (Cristóvão i sur., 2012)

## 2.2. OTPADNA VODA IZ KONZERVIRANJA RIBE

Otpadna voda koja nastane konzerviranjem ribe može imati vrlo različite fizikalno-kemijske karakteristike ovisno o vrsti svježe ribe koja se konzervira, dodatcima koji se koriste, izvoru vode koja se koristi u postrojenju i ovisno o jedinicama unutar postrojenja za procesiranje (Chowdhury i sur., 2010). Otpadne vode karakterizira velika koncentracija organskih sastojaka zahvaljujući spojevima bogatim ugljikom i dušikom (proteini, lipidi i hlapivi amini). Također, otpadna voda sadrži suspendirane i otopljene tvari, te mikroorganizme. Visoka slanost otpadne vode posljedica je velike koncentracije kloridnih, natrijevih i sulfatnih iona (Ching i Redzwan, 2017). Koncentracije pojedinih komponenata otpadne vode dobivene u postrojenju za konzerviranje ribe mogu jako varirati ovisno o vrsti ribe koja se prerađuje i ovisno o pojedinim proizvodnim tokovima. Karakterizacija dobivenog efluenta je ključan



faktor za odabir adekvatne metode obrade otpadne vode i također polazište za proces minimiziranja nastalog otpada (Cristóvão i sur., 2015).

Otpadna voda može se karakterizirati na temelju fizikalno-kemijskih pokazatelja kao što su pH, temperatura i ukupne suspendirane tvari (TSS, engl. *Total Suspended Solids*), organskih pokazatelja kao što su koncentracija ukupne organske tvari (TOC, engl. *Total Organic Content*), kemijska potrošnja kisika tj. KPK, biokemijska potrošnja kisika tj. BPK<sub>5</sub> (BOD<sub>5</sub>, engl. *Biochemical Oxygen Demand*) te masti, ulja i masnoće (FOG, engl. *Fat, Oil, Grease*) i na temelju anorganskih pokazatelja kao što su sadržaj klorida, ukupnog fosfora (TP, engl. *Total Phosphorus*) i amonijakalnog dušika (N-NH<sub>3</sub>) (APHA, 2005).

Neki od fizikalno-kemijskih karakteristika otpadnih voda iz procesa konzerviranja ribe prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike otpadne vode iz procesa prerade ribe

PARAMETRI	Cristóvão i sur., 2012 *	Muthukumaran i Baskaran, 2013 *	Zhao i sur., 2016 **	Corsino i sur., 2016*	Corsino i sur., 2017 **	Ching i Redzwan, 2017 *	Capodici i sur., 2018 **	Grgas i sur., 2020. **
pH	7,5±0,3	7,0	7,3±0,2	-	-	6,65	-	7,1±0,1
Temperatura, °C	17,3±0,3	-	27±1	-	-	30±0,4	-	20±2
TSS, mg/L	394±34	703	550-580	4621	-	5530	500	-
KPK, mg/L	-	3325	1000	16,984	-	30,0		1380
BPK <sub>5</sub> , mg/L	-	3163	500	7060	786±91	18,419	2100	-
TOC, mg/L	-	-	-	2108	-	-	-	-
FOG, mg/L	759±327	316	-	-	-	-	-	-
Salinitet, g NaCl/L	-	-	-	152	30-50	-	30	30
NH <sub>4</sub> -N, mg/L	-	-	50	288	-	504	135	72
TN, mg/L	-	410	-	1152	146±18	-	235	-
P, mg/L	-	363	25	-	-	95.5	-	32

\* otpadna voda bez razrjeđenja

\*\* razrijeđena otpadna voda

### 2.2.1. pH

Otpadna voda dobivena procesiranjem ribe najčešće ima neutralni pH. Vrijednost varira između 5,7 i 7,4, s prosječnim pH od 6,48 (Technical Report Series FREMP, 1994). pH vrijednost ima značajan utjecaj na pročišćavanje otpadne vode. Analiza pH vrijednosti tijekom obrade otpadne vode provodi se kako bi se ustanovilo odgovara li vrijednost optimalnoj vrijednosti pH za rast biomase mikroorganizama (Ching i Redzwan, 2017; Tchobanoglous i sur., 2014).

### 2.2.2. Temperatura

Temperatura je jedan od glavnih faktora koji utječu na biološku obradu otpadne vode i utječe na aktivnost mikroorganizama (APHA, 2005; Tchobanoglous G. i sur., 2014).

### 2.2.3. Ukupne suspendirane tvari (TSS)

U otpadnoj vodi iz prerade ribe konzerviranjem, količina ukupnih suspendiranih čestica je obično vrlo velika zbog visoke koncentracije proteina i lipida (Palenzuela-Rollon i sur., 2002). Ukupne suspendirane čestice čine između 10 i 30% ukupne krute tvari (TS, engl. *Total Solid*) (Technical Report Series FREMP, 1994). U istraživanju Muthukumaran i Baskaran (2013) prosječna koncentracija TSS je iznosila 635 mg/L (raspon: 615-660 mg/L), a u istraživanju Corsino i sur. (2016) čak 4621 mg/L što potvrđuje činjenicu da koncentracija TSS varira s obzirom na vrstu procesiranja ribe, sastav svježe ribe, izvor vode koja se koristi te uporabu aditiva. TSS mogu stvarati na površini vode nepropustan sloj koji smanjuje količinu svjetlosti koja prodire te se tako smanjuje mogućnost apsorpcije kisika iz atmosfere što posljedično negativno utječe na vodeni život zbog čega je uklanjanje dijela TSS vrlo važno (Chowdhury i sur., 2010)

### 2.2.4. Organski sadržaj

Otpadnu vodu iz procesiranja ribe karakterizira visoka koncentracija biokemijske (BPK<sub>5</sub>) i kemijske potrošnje kisika (KPK), što ukazuje na veliko organsko onečišćenje otpadne vode (Chowdhury i sur., 2010). Koncentracija organskog onečišćenja može dostizati vrijednosti između 10 000-50 000 mg/L (Mendez i sur., 1995), a visoka koncentracija BPK<sub>5</sub> primarno potječe iz ugljikovih spojeva i spojeva bogatih dušikom (Chowdhury i sur., 2010). KPK se koristi kao mjera za ekvivalent udjela kisika u uzorku organske tvari koji je osjetljiv na oksidaciju jakim kemijskim oksidansom pri čemu se količina upotrebljenog oksidansa izražava kao ekvivalent kisika. KPK test se koristi za određivanje stupnja organskog onečišćenja otpadne vode, pri čemu veća vrijednost KPK u principu znači veće onečišćenje (APHA, 2005). Omjer BPK<sub>5</sub>/KPK u efluentu može iznositi 1, kao u slučaju istraživanja Muthukumaran i Baskaran (2013) što bi značilo da se sav organski materijal prisutan u efluent može biološki razgraditi, ali najčešće je koncentracija BPK<sub>5</sub> znatno niža od koncentracije KPK tj. omjer može varirati do 1:3 (Technical Report Series FREMP, 1994). S obzirom na visoko onečišćenje koje je posljedica visokog udjela organske tvari, otpadna voda dobivena procesiranjem ribe se najčešće prije zbrinjavanja razrjeđuje kao što je to slučaj kod Capodici i sur. (2018), Ching i Redzwan (2017) te Zhao i sur. (2016). Omjer procesne vode i proizvoda, uz vrstu i kvalitetu sirovina, značajan je faktor koji utječe na sadržaj organske

tvori u otpadnoj vodi te kao posljedicu može imati široki raspon podataka o organskom sadržaju efluenata (Chowdhury i sur., 2010) dobivenih u različitim postrojenjima (Tablica 1).

#### 2.2.5. Masti, ulja i masnoće

Otprilike 60% masti, ulja i masnoće (FOG) nastaje u procesu klanja ribe, a ostatak nastaje prilikom konzerviranja ribe (Chowdhury i sur., 2010). Masti, ulja i masnoće u vodi onemogućavaju prijenos i otapanje kisika u vodi. Pri niskim temperaturama ulje i masnoće imaju tendenciju skrućivanja. Čvrste se masti talože na stijenkama cijevi, pumpi i drugih uređaja što može uzrokovati operativne probleme kao što je začepijavanje. Također, kao posljedica kemijskih i bioloških reakcija dolazi do razgradnje masti i ulja do korozivnih masnih kiselina koje, osim što imaju neugodan miris, mogu dovesti do korozije cjevovoda ili ostalih uređaja u postrojenju (Alexandre i sur., 2011). Potrebno je primijeniti adekvatni primarni tretman za uklanjanje FOG, prije biološke obrade, jer FOG sprječava izmjenu kisika i smanjuje djelotvornost biološke obrade otpadne vode (Muthukumaran i Baskaran, 2013).

#### 2.2.6. Anorganske tvari

Povećana koncentracija hranjivih tvari (N i P), odnosno anorganskih oblika dušika (nitratni, nitritni i amonijevi ioni) i anorganskog fosfora može uzrokovati eutrofikaciju, što negativno utječe na vodene organizme (Chowdhury i sur., 2010).

Iako je uobičajeno koncentracija dušika u otpadnoj vodi dobivenoj procesiranjem ribe relativno niska, može varirati ovisno o vrsti i kvaliteti ribe koja se prerađuje (Muthukumaran i Baskaran, 2013). Visoka koncentracija dušika može biti posljedica visokog udjela proteina u ribi, a visoka koncentracija amonijevih iona posljedica visokog sadržaja krvi i sluzi u otpadnoj vodi. Koncentracija amonijaka može varirati od 0,7 mg/L do čak 69,7 mg/L. Također, visoka koncentracija  $BPK_5$  se može dovesti u korelaciju s visokom koncentracijom amonijevih iona (Technical Report Series FREMP, 1994).

Kako bi se osigurao optimalan rast biomase mikroorganizama koji se koriste za biološku obradu, omjer N:P bi trebao iznositi 5:1 (Tchobanoglous i sur., 2014). Fosfor dijelom potječe iz ribe, ali većinski je posljedica uporabe sredstava za preradu i čišćenje kao što su primjerice otopine za omekšavanje ribe koje sadrže 60% fosfatnih soli. Fosfor koji se pojavljuje u otpadnim vodama pridonosi koncentraciji ukupnih otopljenih krutih tvari (TDS, engl. *Total Dissolved Solids*) i predstavlja veliki problem za uklanjanje (Muthukumaran i Baskaran, 2013).

### 2.2.7. Salinitet

Otpadna voda dobivena konzerviranjem ribe je karakterizirana viskom koncentracijom soli, uglavnom natrijeva klorida (Corsino i sur., 2016). Prisutnost visoke koncentracije soli u otpadnoj vodi zahtjeva, za biološku obradu otpadne vode, uporabu halofilnih mikroorganizma koji imaju sposobnost toleriranja visoke koncentracije soli budući da visoka koncentracija soli može uzrokovati smrt stanice pucanjem stanične membrane tj. plazmolizom. Do plazmolize dolazi kada je koncentracija otopljene tvari u citoplazmi veća od koncentracije u okruženju kao što je slučaj kada je vodena okolina hipertonična naspram citoplazme (Dinçer i Kargi, 2001). Mikroorganizmi koji se postepeno prilagode preživljavanju u visokoj koncentraciji soli, iako takvi uvjeti nisu tipični za njihov rast, se nazivaju halo-tolerantni. Takvi mikroorganizmi imaju veliki potencijal za korištenje u biološkoj obradi otpadne vode (Chen i sur., 2018). S obzirom da visoka koncentracija soli značajno smanjuje uspješnost uklanjanja suspendiranih tvari, organskog i anorganskog sadržaja u otpadnoj vodi (Ching i Redzwan, 2017), potrebno je smanjiti udio soli zbog čega se otpadna voda prije obrade razrjeđuje.

## **2.3. GRANIČNE VRIJEDNOSTI OPASNIH I DRUGIH TVARI U OTPADNIM VODAMA**

Granične vrijednosti opasnih i toksičnih spojeva u efluentu koji se ispušta u sustav javne odvodnje ili u površinske vode za pojedine industrije definirane su zakonskim propisima. U Republici Hrvatskoj, Državna uprava za vode donijela je Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) kojim su određene granične vrijednosti emisije otpadnih voda iz objekata i postrojenja za preradu i uskladištenje proizvoda ribarstva. Prije ispuštanja iz tvorničkog postrojenja za obradu ribe, potrebno je ukloniti većinu topljivih i krutih čestica organskog podrijetla iz efluenta kako bi se zadovoljile zakonski propisane dopuštene koncentracije. Karakteristike otpadne vode iz procesiranja ribe ovise o sastavu i vrsti sirove ribe, stupnju procesiranja, izvoru vode koja se koristila za procesiranje i dodatku aditiva kao što je primjerice uporaba rasola i ulja kod procesa konzerviranja ribe (Chowdhury i sur., 2010). Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) određene su granične vrijednosti za fizikalno-kemijske pokazatelje (pH, temperaturu i suspendirane tvari), organske pokazatelje ( $BPK_5$ ,  $KPK_{Cr}$  i ukupna ulja i masti) te za anorganske pokazatelje (otopljeni kloridi, ukupni dušik i ukupni fosfor), prikazano u tablici 2. Pravilnikom je također definirana specifična potrošnja vode u tehnološkim procesima obrade, filetiranja, smržavanja, mariniranja, soljenja i proizvodnje ribljih konzervi, prikazano tablicom 3.

Tablica 2. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnoj vodi iz postrojenja za preradu i uskladištenje proizvoda ribarstva (NN 80/13)

<b>POKAZATELJI</b>	<b>IZRAŽENI KAO</b>	<b>JEDINICA</b>	<b>POVRŠINSKE VODE</b>	<b>SUSTAV JAVNE ODVODNJE</b>
<b>FIZIKALNO-KEMIJSKI POKAZATELJI</b>				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH		pH	5.5-9.0	6.0-9.5
3. Suspendiranje tvari		kg/t sirove ribe	0.5	ne smije smetati sustavu
<b>ORGANSKI POKAZATELJI</b>				
4. BPK <sub>5</sub>		kg/t sirove ribe	2.0	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
5. KPK <sub>Cr</sub>		kg/t sirove ribe	3.2	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
6. Ukupna ulja i masti		mg/L	20	100
<b>ANORGANSKI POKAZATELJI</b>				
7. Kloridi otopljeni	Cl <sup>-</sup>	mg/L	-	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
8. Ukupni dušik*	N	mg/L	15	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
9. Ukupni fosfor*	P	mg/L	2	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika

\* primjenjuje se kod ulaznih opterećenja jednakih ili većih od 10.000 ES za ispuštanje otpadnih voda u osjetljivom području.

Tablica 3. Specifična potrošnja vode u tehnološkim procesima prerade proizvoda ribarstva (NN 80/13)

<b>TEHNOLOŠKI PROCES</b>	<b>IZRAŽENI KAO</b>	<b>SPECIFIČNA POTROŠNJA</b>
Obrada	m <sup>3</sup> /t sirove ribe	3
Filetiranje	m <sup>3</sup> /t sirove ribe	10
Smrzavanje	m <sup>3</sup> /t sirove ribe	1
Mariniranje	m <sup>3</sup> /t sirove ribe	10
Soljenje	m <sup>3</sup> /t sirove ribe	2
Proizvodnja ribljih konzervi	m <sup>3</sup> /t sirove ribe	15

## 2.4. OBRADA OTPADNE VODE IZ KONZERVIRANJA RIBE

Otpadnu vodu iz procesa konzerviranja ribe karakterizira veliki postotak organskog onečišćenja koje je potrebno ukloniti kako bi se zadovoljile zakonom propisane granične vrijednosti spojeva prije ispuštanja u sustav javne odvodnje ili u površinske vode. Zbog visokih razina KPK, BPK<sub>5</sub>, TSS, FOG, ukupnog dušika i fosfora potrebno je razmotriti primjenu fizikalno-kemijskih, prije bioloških metoda (Muthukumaran i Baskaran, 2013). Ovakav

dvostupanjski sustav pročišćavanja otpadnih voda iz konzerviranja ribe obično daje najbolje rezultate na najekonomičniji način (Tomczak-Wandzel i sur., 2015).

## **2.5. PRIMARNA OBRADA**

Primarnu obradu čine procesi ujednačavanja, sedimentacije, podešavanja pH tj. neutralizacija, flokulacija, flotacija i mikrofiltracija. Metodama primarne obrade moguće je ukloniti suspendirane i koloidne krute tvari koje je moguće istaložiti. Cilj je uklanjanje krutih tvari iz otpadne vode da bi se izbjeglo otapanje ulja i organskih tvari u vodi (Tomczak-Wandzel i sur., 2015). Fizikalno-kemijske metode koje se koriste imaju potencijal uklanjanja većine suspendiranih čestica, a time mogu ukloniti i do 40% KPK (Muthukumaran i Baskaran, 2013).

### **2.5.1. Ujednačavanje**

S obzirom da tijekom prerade ribe sastav, količina i koncentracija onečišćenja varira procesom ujednačavanja moguće je postizanje stalnog i homogenog protoka u postrojenju za pročišćavanje. Također, ujednačavanjem se može poboljšati učinkovitost procesa koagulacije/flokulacije (Tomczak-Wandzel i sur., 2015).

### **2.5.2. Sedimentacija**

Sedimentacija ili taloženje je učestala metoda primarne obrade koja samostalno ne omogućava željene rezultate obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe (Muthukumaran i Baskaran, 2013) zbog čega se najčešće primjenjuje prije procesa koagulacije/flokulacije (Cristóvão i sur., 2015). Kako navode Cristóvão i sur. (2015) provodi se dvosatna sedimentacija koja rezultira redukcijom koncentracije TSS za 36% i FOG za 54%. Međutim, sedimentacijom ne dolazi do izdvajanja koloidnih i topivih organskih tvari tj. ukupne organske tvari (TOC). Redukcija TOC iznosi 0%.

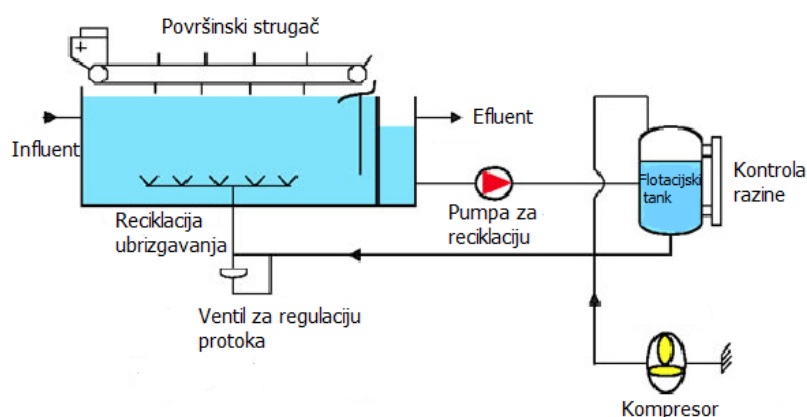
### **2.5.3. Koagulacija/flokulacija**

Koagulacija/flokulacija je metoda za djelotvorno uklanjanje ulja, masti i masnoća te suspendiranih i koloidnih tvari iz otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe. Nakon podešavanja pH slijedi postupak koagulacije i flokulacije. Dodavanje suprotno nabijenih iona ili molekula s ciljem neutralizacije površinskog naboja i destabilizacije koloidnih suspenzija se zove koagulacija, a flokulacija je proces stvaranja stabilnih nakupina koje se nazivaju flokule dodatkom reagensa tj. flokulanata (Tomczak-Wandzel i sur., 2015). Kao sredstva za koagulaciju/flokulaciju se najčešće koriste organski koagulant/flokulanti. U istraživanju Cristóvão i sur. (2012) proces koagulacije/flokulacije proveden je uporabom koagulanata RIPOL 070 i RIFLOC 1815. Rezultati su pokazali da je najveće smanjenje TSS postignuto

prilikom dodavanja 400 mg/L RIPOL 070 i 150 mg/L RIFLOC 1815, a iznosi 53% i 79%. Kod iste količine koagulanata, uklanjanje FOG iznosilo je 99% uz RIFLOC 1815 i 88% uz RIPOL 070. Koagulant RIFLOC 1815 se pokazao kao bolje sredstvo za koagulaciju/flokulaciju što može biti posljedica njegovog sastava, točnije sadrži 18% anorganske soli (aluminijev poliklorid).

#### 2.5.4. DAF flotacija

Flotacija je jedan od najuspješnijih sustava za uklanjanje suspenzija koje sadrže masti, ulja i masnoće pomiješane s organskim suspendiranim čvrstim tvarima niske gustoće kao što je to slučaj kod otpadne vode dobivene konzerviranjem ribe (Muthukumaran i Baskaran, 2013). Suspendirane čestice uklanjaju se u flotatorima prirodnim ili stimuliranim isplivavanjem. Kada su čestice kontaminacije niže gustoće od vode one se prirodno izdvajaju na površini vode, a stimulirano izdvajanje ostvaruje se upuhivanjem komprimiranog zraka (DAF, engl. *Dissolved Air Flotation*). Jedan ili više pojedinih sastojaka suspenzije (čestice veće gustoće od vode) pričvršćuje se na plinske mjehuriće zraka što omogućava odvajanje od vode. Izvojeni sloj se s površine vode automatski uklanja pomoću strugača. Shematski prikaz DAF sustava nalazi se na slici 2. DAF sustavi koje se koriste za obradu otpadne vode djeluju pri pH 5 kako bi se postiglo smanjenje topljivosti proteina. Korištenjem DAF uređaja, bez dodatka koagulanata/flokulanata, može se postići uklanjanje TSS od 50% te FOG od 80%. Smanjenje KPK i BPK<sub>5</sub> se kreće između 15 i 65%, a ovisi većinski o početnoj količini otopljenih organskih tvari (Tomczak-Wandze i sur., 2015). Uporaba DAF zahtjeva dugoročne operativne i kapitalne troškove što ga čini manje ekonomski povoljnom solucijom za obradu otpadne vode (Muthukumaran i Baskaran, 2013).



Slika 2. Shematski prikaz DAF sustava (web WATER ICON)

## 2.6. SEKUNDARNA ILI BIOLOŠKA OBRADA

Sekundarna ili biološka obrada otpadnih voda podrazumijeva postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljene organske i anorganske tvari, te zaostale suspendirane čestice iz prethodnih procesa obrade (Chowdhur i sur., 2010). Mikroorganizmi razgrađuju organsko onečišćenje dobiveno procesom konzerviranja ribe, a koje može biti u obliku tekućine, mulja i krutih tvari (Parvathy i sur., 2017). Biološkom obradom KPK i BPK<sub>5</sub> se značajno smanjuju, kao rezultat mikrobiološke aktivnosti (Cristóvão i sur., 2012). Biološke metode se smatraju isplativijima od fizikalno-kemijskih metoda jer su ekološki održivije. Efluent dobiven nakon biološke obrade ima veliku mogućnost ponovne uporabe u poljoprivredi budući da su glavni sastojci organske i hranjive tvari koje mogu poticati rast biljaka, a efluent ne sadrži toksične ili kancerogene spojeve (Ching i Redzwan, 2017).

Podjela bioloških metoda obrade na aerobne i anaerobne se temelji na odnosu mikroorganizama prema otopljenom kisiku, točnije zahtijevaju li kisik za rast i razmnožavanje. S obzirom da mikroorganizmi prisutni u sustavima za obradu kao izvor energije koriste organske spojeve klasificiraju se kao heterotrofni organizmi s prehrambenog gledišta. Mikrobiološke kulture aktivne u biološkom pročišćavanju su mješovite, složene i međusobno povezane (Parvathy i sur., 2017).

### 2.6.1. Aerobni procesi

Proces aerobne obrade otpadne vode podrazumijeva pružanje pogodnog okruženja bogatog kisikom mikroorganizmima koji svojim djelovanjem reduciraju topljivi i koloidni organski dio onečišćenja pretvarajući ga u biomasu koja se naknadno uklanja taloženjem ili mehaničkim uklanjanjem. Posljedično dolazi do smanjenja koncentracije KPK i BPK<sub>5</sub> u otpadnoj vodi (USEPA, 2000).

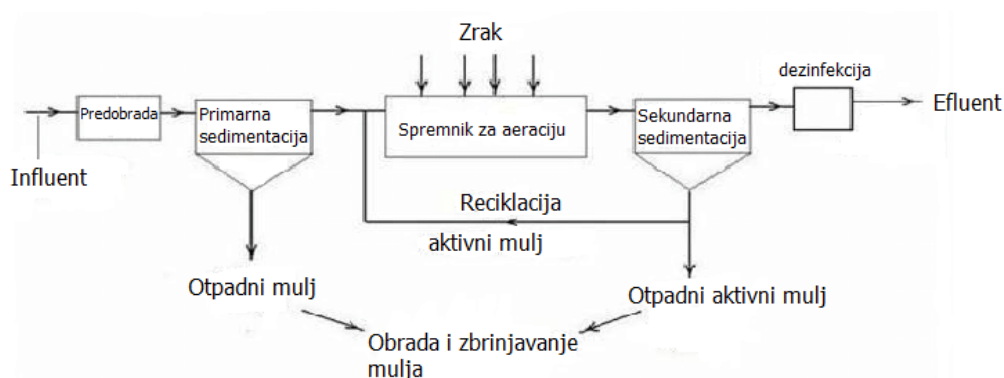
Najčešće korišteni aerobni procesi obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe su konvencionalni postupak s aktivnim muljem, sekvencijski šaržni reaktor SBR, šaržni reaktor s aerobnim granulama (GSBR, engl. *Granular Sludge Batch Reactor*), lagune (oksidacijski bazeni), rotacijski biološki kontaktor ili rotirajući biodisk (RBC, engl. *Rotating Biological Contractor*) i filteri za pročišćavanje otpadne vode.

#### 2.6.1.1. Postupak s aktivnim muljem

Postupak s aktivnim muljem je biološki postupak obrade otpadne vode u kojem aerobni mikroorganizmi združeni u mješovitu mikrobnu kulturu nazvanu aktivni mulj koriste organske sastojke iz otpadne vode uz kisik koji se u sustav unosi prozračivanjem s atmosferskim zrakom. Glavni produkti ovog procesa su nove stanice (biomasa), ugljikov dioksid i voda (Perez i sur., 2010). Prethodno obrađena otpadna voda se nakon sedimentacije uvodi u



aerirani spremnik koji sadrži aktivni mulj. Proračivanje se provodi pomoću uronjenog difuzora ili se provodi na površini mehanički, a često se koristi kombinacija oba sustava kako bi se aktivni mulj održao u suspenziji. Nakon razdoblja kontakta između otpadne vode i aktivnog mulja, procesom sedimentacije se odvaja obrađena voda od istaložene biomase. Biomasa se zatim djelomično reciklira u bioaeracijski bazen, a obrađena voda se obično nakon dezinfekcije ispušta (Parvathy i sur., 2017). Shematski prikaz sustava s aktivnim muljem dan je slikom 3. Reciklaža biomase omogućava održavanje ustaljenog stanja uklanjanja organskog opterećenja iz otpadne vode (Parvathy i sur., 2017).



Slika 3. Shematski prikaz procesa s aktivnim muljem (Sastry i sur., 2013)

S obzirom da je otpadna voda iz konzerviranja ribe bogata otopljenim organskim i anorganskim sastojcima koje mikroorganizmi aktivnog mulja koriste kao izvor ugljika (energije) i hranjiva (dušika i fosfora) za svoj rast i razmnožavanje, postupak s aktivnim muljem je dominantna metoda za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe (Chowdhury i sur., 2010).

U industriji prerade ribe se najčešće koriste sustavi s produženim tipom aeracije budući da je za stabilizaciju otpadne vode iz procesiranja ribe potrebna puno veća dostupnost kisika u odnosu na druge industrijske otpadne vode. Dugo vrijeme proračivanja se postiže primjenom niskog organskog opterećenja te vremenom zadržavanje od 1 do 2 dana. Temperatura također ima značajan utjecaj na produženi tip aeracije tj. hladni uvjeti rada mogu smanjiti učinkovitost sustava i gubitak biološke aktivnosti. Starost mulja se mora zadržati na 18-20 dana (Carawan i sur., 1979). Aerobna biološka obrada otpadne vode s aktivnim muljem dovodi do velikog smanjenja ukupnog organskog sadržaja (TOC) te se postiže učinkovitost uklanjanja BPK<sub>5</sub> i TSS od 70-90% (USEPA, 2000).

U istraživanju Cristóvão i sur. (2012) obrada otpadne vode iz konzerviranja ribe je provedena prvo procesom sedimentacije i kemijske koagulacije/flokulacije, a zatim je provedena

biološka obrada aktivnim muljem. Aerobna biološka obrada je rezultirala s učinkovitosti uklanjanja TOC od 96%.

Cilj istraživanja Cristóvão i sur. (2015) bio je ispitati učinkovitost biološke obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe pomoću aktivnog mulja. Rezultati su pokazali smanjenje organskog sadržaja u otpadnoj vodi za 88% što čini biološku obradu aktivni muljem uspješnom metodom za obradu industrijske otpadne vode iz konzerviranja ribe.

Postupak aerobne obrade aktivnim muljem s biološkom nitrifikacijom/denitrifikacijom popularna je tehnologija za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe koja zadovoljava postizanje zakonski propisanih graničnih vrijednosti spojeva u efluentu (Chowdhury i sur., 2010).

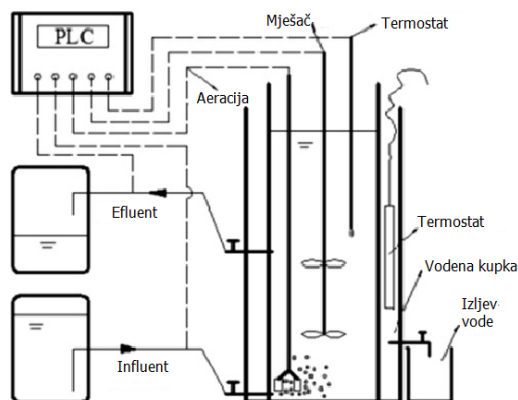
#### 2.6.1.2. SBR

SBR sustav obrade otpadne vode predstavlja modificiranu verziju konvencionalnog postupka obrade s aktivnim muljem na principu šaržnog punjenja bioreaktora. Za razliku od postupka obrade s aktivnim muljem, SBR omogućava ujednačavanje sastava, biološku obradu i pročišćavanje te odvajanje mikrobne biomase od pročišćene otpadne vode (taloženjem) u jednom spremniku, zahvaljujući automatiziranom sustavu upravljanja. U konvencionalnom postupku s aktivnim muljem bi za to bilo potrebno više reaktora (EPA, 1999.)

SBR je sustav s aktivnim muljem koji radi na principu ciklusa punjenja i pražnjenja reaktora, odnosno radi u ciklusima pri čemu svaka pojedina faza unutar ciklusa ima određeno vremensko trajanje. Jedan ciklus sastoji se od 5 faza: 1. punjenje, 2. reakcija (biomasa koristi supstrat za rast), 3. taloženje (zaustavljanje miješanja i aeracije te odvajanje biomase od tekućine), 4. pražnjenje – dekantiranje (tekućina se uklanja iz bioreaktora) i 5. prazni hod (vrijeme između ciklusa, odmaranje), od čega 5. faza nije obavezna (Poltak, 2005). Prva faza je punjenje SBR bioreaktora prethodno tretiranom otpadnom vodom (primarna obrada). Tijekom punjenja odmah započinju reakcije koje se nastavljaju tijekom faze reakcije. Kako bi se adekvatno proveo proces pročišćavanja otpadne vode potrebno je osigurati određeno vrijeme tijekom kojeg će biomasa provoditi reakciju i pretvarati organske tvari u biomasu i metabolite. U fazi reakcije se odvija miješanje i aeracija. Miješanjem se osigurava bolji kontakt između aktivnog mulja i onečišćenja (organske i anorganske tvari) iz otpadne vode. Aeracije se provodi pomoću aeratora i omogućava odvijanje procesa nitrifikacije kojim se amonijak ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) kao osnovni sastojak s dušikom u otpadnoj vodi prevodi u nitritni ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) i nitratni ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) oblik dušika (EPA, 1999). U 4. se fazi aktivni mulj odvajava od pročišćene otpadne vode taloženjem pri čemu su miješanje i aeracija zaustavljeni (Poltak, 2005). Zatim se pročišćena otpadna voda dekantira (ispušta iz sustava), a višak mulja se izdvaja za daljnju

obradu. Prije početka sljedećeg ciklusa tj. ponovne faze punjenja, može uslijediti faza praznog hoda (EPA, 1999).

Zhao i sur. (2016) su motrili promjene i učinak mikrobne zajednice aktivnog mulja, koja se koristi za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe, u laboratorijskom SBR reaktoru volumena 10 L, promjenom masenog udjela soli od 0% do 3%. SBR reaktor je bio reguliran automatskim sustavom kontrole vođenja (PLC, engl. *Programmable Logic Controller*), a aeracija je provođena pomoću zračne pumpe (Slika 4).



Slika 4. Procesna shema laboratorijskog SBR bioreaktora (10 L) za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe (Zhao i sur., 2016)

Tijekom procesa motrena je koncentracija KPK, BPK<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>-N i P, te temperatura i pH. Povećanjem masenog udjela soli s 0% na 1% učinkovitost uklanjanja KPK je iznosila 76%, a BPK<sub>5</sub> 78%, a nakon što su mikroorganizmi prošli vrijeme prilagodbe na novu okolinu učinkovitost uklanjanja iznosila je 97% KPK i 98% BPK<sub>5</sub>. Rezultati zabilježeni kod masenog udjela soli od 1,5% i 2% su bili slični kao kod masenog udjela 1%. Kada se maseni udio soli povećao na 2,5% došlo je do značajnog pada učinkovitosti uklanjanja, te se vrijeme prilagodbe mikroorganizama produžilo. Nakon stabilizacije, pri masenom udjelu soli 3% učinkovitost uklanjanja KPK i BPK<sub>5</sub> iznosi približno 80%. Povećanje slanosti je također uzrokovalo smanjenje učinkovitosti uklanjanja dušika (NH<sub>4</sub>-N) i fosfora. Kod masenog udjela soli 2% učinkovitost uklanjanja dušika i fosfora je iznosila oko 95%, a s povećanjem na 2,5% učinkovitost uklanjanja dušika i fosfora je iznosila 65% odnosno 75%. Pri masenoj koncentraciji soli od 3% zabilježen je najveći pad učinkovitosti uklanjanja dušika i fosfora, koja je iznosila samo 56% odnosno 70%.

Osim aktivnog mulja, u SBR sustavu se za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe mogu primijeniti i aerobne granule. Korištenje aerobnih granula, formiranih u SBR reaktoru za obradu visoko organski opterećene slane otpadne vode iz konzerviranja ribe, istraženo je u radu Corsino i sur. (2016). Istražili su uklanjanje dušika procesom nitrifikacije/denitrifikacije pri različitim koncentracijama soli. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da je 50 g NaCl/L maksimalna koncentracija soli pri kojoj aerobne granule mogu djelovati bez značajnog gubitka učinkovitosti. Pri koncentraciji od 50 g NaCl/L uklanjanje dušikovih spojeva je iznosilo 98%, a pri višim koncentracijama učinkovitost uklanjanja je opadala zbog inhibicije autotrofnih bakterija. Smanjenje KPK i BPK<sub>5</sub> nije ovisilo o koncentraciji soli te je bilo veće od 90%. Gusta i čvrsta mikrobna struktura, dobra svojstva taloženja, dobro zadržavanje biomase te sposobnost da izdrže veliku količinu organskog opterećenja i visok salinitet su se pokazali kao glavne prednosti aerobnih granula formiranih u SBR reaktoru u usporedbi s konvencionalnim aktivnim muljem.

## **2.6.2. ANAEROBNI PROCESI**

Anaerobni procesi obrade otpadne vode su biokemijski procesi u kojima mikroorganizmi združeni u mješovitu mikrobnu kulturu nazvanu aktivni mulj bez prisutnosti kisika pretvaraju organska onečišćenja (KPK i BPK<sub>5</sub>) u malu količinu mulja (biomase) i veliku količinu bioplina (metan i ugljikov dioksid) (Chowdhury i sur., 2010). Značajne prednosti anaerobnog sustava su manja količina proizvedenog mulja zbog sporijeg rasta mikroorganizama, manja uporaba prostora (zatvoreni sustav), nastajanje vrijednog bioplina iz kojeg se sagorijevanjem dobiva energija i niski operativni troškovi.

Anaerobni procesi su prikladni za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe jer mogu postići visoki stupanj uklanjanja BPK<sub>5</sub> uz znatno niže operativne troškove u usporedbi s aerobnim procesima. Također, provođenjem anaerobnih procesa nastaje manja količina mulja koju je kasnije lakše zbrinuti (Johns, 1995). Anaerobno pročišćavanje otpadne vode osjetljivo je na visoku koncentraciju natrija i/ili klorida što predstavlja veliki problem za obradu otpadnih voda iz procesa konzerviranja s obzirom da je takva voda bogata organskim tvarima, dušikom i solima (uglavnom NaCl). Također, koncentracija amonijaka u otpadnoj vodi iz konzerviranja ribe može iznositi i do 2000 mg N/L, a pH vrijednost od 9 do 10, što predstavlja problem pošto optimalna pH vrijednost za proces metanogeneze iznosi 6,7-7,4 (Chowdhury i sur., 2010).

Anaerobna obrada je rezultat nekoliko reakcija: organsko onečišćenje prisutno u otpadnoj vodi prvo se pretvara u topljivi organski materijal koji bakterije koriste pri čemu nastaju hlapive masne kiseline, ugljikov dioksid i voda. Metanogene bakterije nastalu smjesu koriste

za proizvodnju bioplina koji se sastoji od ugljikova dioksida (30-40%), metana (60-70%), sumporovodika u tragovima i ostalih plinova (Tchobanoglous i sur., 2014).

Od anaerobnih procesa u obradi otpadne vode iz konzerviranja ribe istraživana je primjena anaerobnih biofiltera, protustrujnih anaerobnih reaktora s lebdećim slojem (UASB, engl. *Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor*) i anaerobnih kontaktnih sustava (Chowdhury i sur., 2010).

#### 2.6.2.1 Anaerobni biofilter

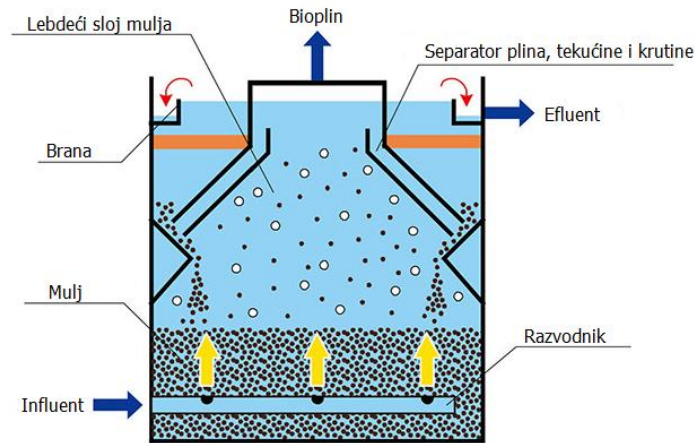
Anaerobni biofilter se koristi u raznim industrijskim postrojenjima za obradu otpadne vode koja sadrži visoke koncentracije BPK<sub>5</sub> i KPK. Biofilter omogućava obradu otpadne vode čije su koncentracije BPK<sub>5</sub> i KPK između 2000 i 5000 mg/L što ga čini primjenjivim za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe koja ima veliku koncentraciju organskog onečišćenja. Glavna prednost anaerobnog biofiltra je nisko retencijsko vrijeme zadržavanja za postizanje željene kvalitete otpadne vode što ujedno znači da može podnijeti veliki protok koji se generira u postrojenju za preradu ribe. Također, s obzirom da se radi o zatvorenom sustavu smanjuje se problem ispuštanja neugodnih mirisa, te ako je sustav pravilno pokriven ne dopire sunčeva svjetlost što sprječava rast algi (Muthukumaran i Baskaran, 2013).

#### 2.6.2.2. UASB

Protustrujni anaerobni reaktor s lebdećim slojem (UASB) ima široku primjenu za obradu industrijskih otpadnih voda koje sadrže inhibitorne spojeve i toksična onečišćenja (Weiland i Rozzi, 1991). Kako bi se postigli učinkoviti rezultati obrade, otpadna voda koja se pročišćava mora imati mali protok i visoko retencijsko vrijeme zadržavanja u reaktoru. Također, poželjno je da početna koncentracija BPK<sub>5</sub> i KPK u otpadnoj vodi bude u rasponu od 10 000 do 20 000 mg/L (Muthukumaran i Baskaran, 2013). Shematski prikaz UASB reaktora dan je na slici 5.

Palenzuela-Rollon i sur. (2002) su koristili dvostupanjski UASB reaktor za obradu otpadne vode iz postrojenja za preradu tuna i sardina koja je sadržavala različite količine lipida. Nakon procesa obrade, kod niže koncentracije lipida (203–261 mg/L tj. 9% ukupne KPK) postignuto je smanjenje KPK od 78±8% i konverzija u metan od 61±17%. Pri višoj koncentraciji lipida koja je iznosila 47% od ukupnog KPK postignuto je smanjenje KPK za 92% te je konverzija u metan iznosila 47%.

U istraživanju Muthukumaran i Baskaran (2013) otpadna voda iz industrijskog postrojenja za procesiranje ribe je imala previsok protok što zahtjeva reaktor s većim volumenom kako bi se postigli zadovoljavajući rezultati obrade. Također, otpadna voda je imala niske koncentracije KPK i BPK<sub>5</sub> te su zaključili da bi uporaba UASB reaktora bila neprimjerena za konkretno industrijsko postrojenje.



Slika 5. Shematski prikaz UASB reaktora (web IRT, 2018)

## 2.7. UČINAK SALINITETA NA UČINKOVITOST BIOLOŠKE OBRADNE OTPADNE VODE IZ KONZERVIRANJA RIBE

Visoka koncentracija soli, velika slanost, može imati negativan učinak na biološku obradu otpadne vode, smanjujući učinkovitost uklanjanja organskih sastojaka i hranjivih tvari, inhibirajući metabolizam bakterija i uzrokujući staničnu plazmolizu (Uygur i Kargi, 2004). U znanstvenim radovima istaknuto je da biološka obrada slanih otpadnih voda zahtijeva duži period aklimatizacije nehalofilnih mikroorganizama na slani okoliš (Grgas i sur., 2020; Lefebvre i Moletta, 2006; Wang i sur., 2017), kao i uspješnu primjenu halofilne biomase uzgojene iz realne otpadne vode (Capodici i sur., 2018; Corsino i sur., 2017).

Istraživanje učinka slanosti na učinkovitost uklanjanja C, N i P provedeno je na sintetskoj i realnoj otpadnoj vodi iz procesa prerade ribe, sa flokuliranim (Grgas i sur., 2020) i granuliranim aktivnim muljem (Wang i sur., 2017).

Učinak povećanja saliniteta, po 2 g NaCl/L, od 30 g NaCl/L do 50 g NaCl/L, na halofilnu biomasu u obliku flokuliranog i granuliranog mulja za obradu otpadne vode iz konzerviranja ribe, fokusirajući se na ponašanje autotrofne biomase, istražili su Corsino i sur. (2017). Uporabili su dva SBR reaktora, jedan s aerobnim granuliranim muljem (GSBR) i drugi sa flokuliranim muljem (SBR), a halofilna biomasa je uzgojena iz realne otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe. Koncentracija otopljenog kisika je održavana blizu vrijednosti saturacije pri okolišnoj temperaturi, no postupno se smanjivala s povećanjem slanosti. Reakcijski ciklus je obuhvaćao 60 min hranjenja (bez aeracije) za oba reaktora, 5 i 20 min taloženja za GSBR i

SBR i 5 min dekantiranja. Reakcija faza je u GSBR puna aeracija, a u SBR 657 min aeracija i 657 min anoksičnog miješanja i još 5 min aeracije.

Porastom saliniteta od 30 g NaCl/L na 40 g NaCl/L brzina uklanjanja  $\text{NH}_4\text{-N}$  se smanjila za 7% u GSBR (od 4,27 mg  $\text{NH}_4\text{-N/gVSSh}$  na 3,97 mg  $\text{NH}_4\text{-N/gVSSh}$ ), i za 28% u SBR (od 4,05 mg  $\text{NH}_4\text{-N/gVSSh}$  na 2,93 mg  $\text{NH}_4\text{-N/gVSSh}$ ). Daljnjim povećanjem saliniteta učinkovitost uklanjanja N se smanjivala u oba reaktora. To se pripisuje starosti mulja, jer je omjer VSS/TSS iznosio 50% i 65% za granule, odnosno flokule, a povećanje granula za 4 mm dogodilo se zbog ugradnje inertnog materijala (soli) unutar granula, a što je imalo za posljedicu limitaciju difuzije kisika kroz granulu. Primijenjeno je smanjenje SRT na 14 dana i rezultiralo je povećanjem brzine uklanjanja  $\text{NH}_4\text{-N}$ , ali samo do 40 g NaCl/L za GSBR, odnosno 46 g NaCl za SBR. Ovim istraživanjem pokazana je velika metabolička aktivnost za uklanjanje  $\text{NH}_4\text{-N}$  u uvjetima ekstremne slanosti.

I autotrofna i heterotrofna biomasa je pokazala veliku biološku aktivnost u istraživanju potencijala autohtonog halofilnog aktivnog mulja u obradi slane otpadne vode u SBR kod Capodici i sur. (2018). Postignut je učinak uklanjanja BPK i TSS više od 90% pri 30 g NaCl/L. Više od 95% dušika je uklonjeno procesom skraćene nitrifikacije-denitrifikacije.

S povećanjem saliniteta od 0 g NaCl/L na 20 g NaCl/L brzina uklanjanja  $\text{NH}_4\text{-N}$ , ukupnog fosfora i KPK se postupno smanjivala od 95,34%, 93,58% i 94,88% (pri 0 g NaCl/L) na 62,98%, 55,64% i 55,78% (pri 20 g NaCl/L) u SBR reaktoru, u istraživanju Chen i sur. (2017). Uporabljena su dva SBR reaktora, SBR1 – kontrolni reaktor bez dodatka NaCl i SBR2 reaktor s postupnim povećanjem od 0 do 20 g NaCl/L, nacijepljena aktivnim muljem. SBR reaktori su radili u 3 ciklusa: punjenje 0,05 h, mirovanje 1 h, aeracija 3,5 h, anoksični period 2 h, taloženje 0,5 h, dekantiranje 0,05 h i period odmaranja 0,9 h. Povećanje saliniteta se reflektiralo na poboljšanje taloživosti aktivnog mulja, ali i smanjenje raznolikosti mikrobne zajednice što je imalo učinak na smanjenje uklanjanja N, KPK i P.

Učinak soli (15 g NaCl/L) na proces formiranja granula i uklanjanja nutrijenata istražili su Wang i sur. (2017). Započeli su sa flokuliranim muljem pri DO 2,5 mg/L (faza I), a daljnji pokusi su provedeni uz postupno povećanje koncentracije soli (2,5 g/L do 15 g NaCl/L) ili povećanje koncentracije otopljenog kisika (DO od 2,5 mg/L do 8 mg/L) započevši proces sa zrelim aerobnim granulama (faza II). Cilj je bio istražiti uklanjanje N i P. U fazi I procesa dodatak soli nije imao učinka na proces granulacije, ali je imao značajni učinak na uklanjanje nutrijenata zbog inhibicije amonijak oksidirajućih vrsta (AOB, engl. *Ammonia Oxidizing Bacteria*) i fosfat akumulirajućih organizama (PAOs, engl. *Polyphosphate Accumulating Organisms*). Povećanjem DO na 8 mg/L ili adaptacijom granula postupnim povećanjem

koncentracije soli minimiziran je negativan učinak slanosti na nitrifikaciju. Ipak, ova strategija nije bila uspješna za biološko uklanjanje fosfora. Također nije se nakupljao nitrit, sugerirajući da to nije razlog inhibicije PAOs.

U radu Wang i sur. (2017) istražen je učinak soli (15 g NaCl/L) na proces formiranja granula i uklanjanja nutrijenata pri DO 2,5 mg/L sa flokuliranim muljem (faza I), i učinak postupnog povećanja koncentracije soli (2,5 g/L do 15 g NaCl/L) ili povećanje koncentracije otopljenog kisika (DO od 2,5 mg/L do 8 mg/L) na uklanjanje nutrijenata sa zrelim aerobnim granulama (faza II). Cilj je bio istražiti uklanjanje N i P. U fazi I procesa dodatak soli nije imao učinka na proces granulacije, ali je imao značajni učinak na uklanjanje nutrijenata zbog inhibicije amonijak oksidirajućih vrsta (AOB) i fosfat akumulirajućih organizama (PAOs). Povećanjem DO na 8 mg/L ili adaptacijom granula postupnim povećanjem koncentracije soli minimiziran je negativan učinak slanosti na nitrifikaciju. Ipak, ova strategija nije bila uspješna za biološko uklanjanje fosfora. Također nije se nakupljao nitrit, sugerirajući da to nije razlog inhibicije PAOs.

Širok raspon slanosti (od 2 do 80 g NaCl/L) istraživani je u AGS sustavu, i općenito slanost stimulira formiranje-lučenje ekstracelularnih polimernih tvari (EPS, engl. *Extracellular Polymeric Substances*) (Corsino i sur., 2016; Wang i sur., 2017). Također, u većini slučajeva kada je reaktor naciepljen flokulama, formirane granule su nepravilnog oblika i nisu glatke u usporedbi s reaktorom naciepljenim zrelim granulama (Figueroa i sur., 2008; van den Akker i sur., 2015).

Također, Bassin i sur. (2011) su istaknuli da PAOs postupno nestaju iz sustava pri visokoj koncentraciji soli (22 i 33 g NaCl/L). Pronk i sur. (2014) su istaknuli da odsustvo nitrita nema značajnog učinka na bio-P uklanjanje sve do koncentracije soli of 22 g NaCl/L, ali značajno su PAOs inhibirani pri 33 g NaCl/L.



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJAL I METODE**

##### **3.1.1. Aktivni mulj**

U obradi otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe uporabljen je aktivni mulj adaptiran na slanost sa sintetskom otpadnom vodom. Adaptacija je provedena u SBR reaktoru sa sintetskom otpadnom vodom priređenom prema Kreuk i sur. (2005) i otopinom elemenata u tragovima prema Vishniac i Santer (1957), uz postupno povećanje slanosti do 30 g NaCl/L.

Aktivni mulj adaptiran na slanost je uporabljen u obradi otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe, uz postupno povećanja slanosti za 2,5 g NaCl/L od 15 g NaCl/L do 30 g NaCl/L.

##### **3.1.2. Otpadna voda iz procesa konzerviranja ribe**

Otpadna voda iz procesa konzerviranja ribe karakterizirana je s prosječnom vrijednosti: KPK 1380 mg/L, NH<sub>4</sub>-N 72 mg/L, PO<sub>4</sub>-P 32 mg/L, pH 7,1 i koncentracija soli 30 g NaCl/L.

##### **3.1.3. Dizajn pokusa**

Obrada otpadne vode iz procesa konzerviranja ribe provedena je u laboratorijskom SBR reaktoru.

Otopljeni kisik je osiguran upuhivanjem zraka iz kompresora putem difuzora (HIBLOW HP 40, Njemačka). U pokusima pH vrijednost nije kontrolirana, DO je održavan na 7 mg/L, pokusi su provedeni pri temperaturi 20±2 °C.

##### **3.1.4. Fizikalne i kemijske analize**

Svi uzorci su filtrirani kroz 0,45 µm filter papir prije analize.

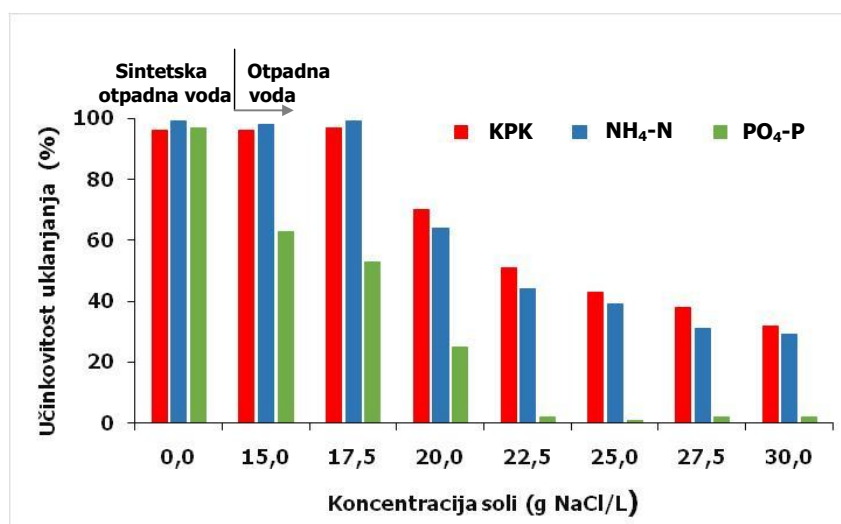
KPK, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N i PO<sub>4</sub>-P su kvantificirani Merck kivetnim testovima (Merck, Njemačka), koji su analogni Standardnim metodama (APHA, 2005).

Temperatura, pH i DO su motreni pomoću WTW Multi 3420 SET KS1 (WTW, Njemačka).

#### 4. REZULTATI

Otpadna voda od konzerviranja ribe karakterizirana je velikim varijacijama u sastavu što ovisi o vrsti ribe koja se prerađuje i procesu koji se primjenjuje. Industrija konzerviranja ribe proizvodi velike količine otpadne vode s organskim onečišćenjem, hranjivim tvarima i velikom slanosti (kloridi) (Chowdhury i sur., 2010).

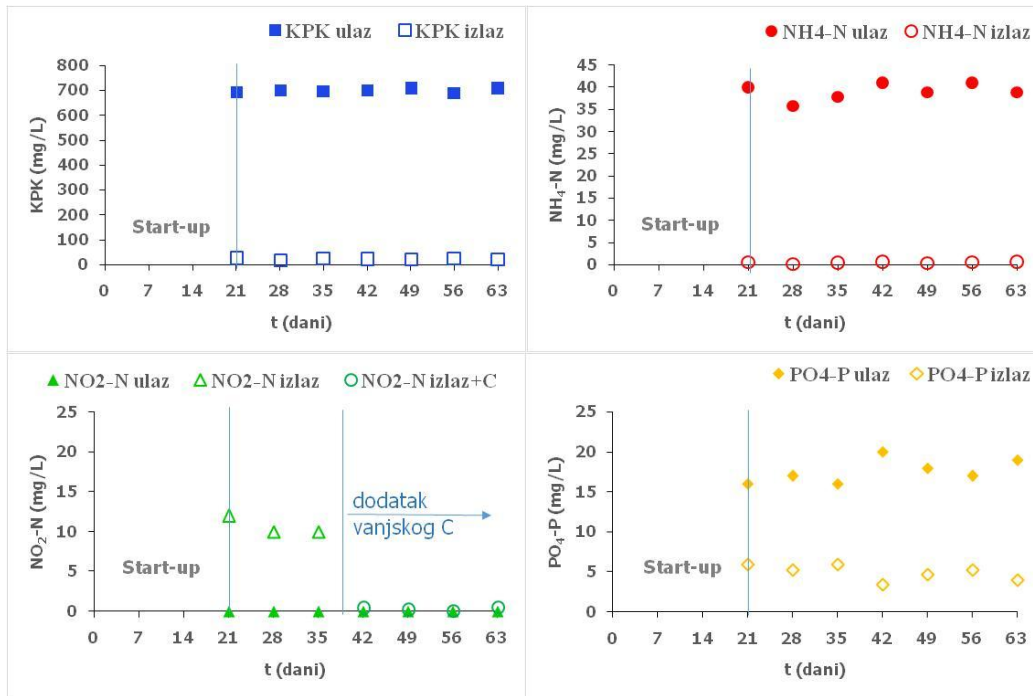
Rezultati istraživanja učinka slanosti na učinkovitost uklanjanja KPK,  $\text{NH}_4\text{-N}$  i  $\text{PO}_4\text{-P}$  iz otpadne vode od konzerviranja ribe, kao i sintetske otpadne vode prikazani su na slici 6.



Slika 6. Učinkovitost uklanjanja KPK,  $\text{NH}_4\text{-N}$  i  $\text{PO}_4\text{-P}$  iz otpadne vode od konzerviranja ribe pri različitim koncentracijama soli, kao i iz sintetske otpadne vode bez dodatka soli.

U pokusima sa sintetskom otpadnom vodom bez dodatka soli postignuto je uklanjanje KPK 96%,  $\text{NH}_4\text{-N}$  99% i  $\text{PO}_4\text{-P}$  97% (Slika 6), a u pokusima s otpadnom vodom povećanjem slanosti smanjuje se učinkovitost uklanjanja C i N i P.

Rezultati istraživanja obrade otpadne vode od konzerviranja ribe s adaptiranim aktivnim muljem na slanost prikazani su ulaznim i izlaznim vrijednostima KPK,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  i  $\text{PO}_4\text{-P}$ , pri obradi otpadne vode s 15 g NaCl/L u SBR, na slici 7.



Slika 7. KPK, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N i PO<sub>4</sub>-P u ulaznoj otpadnoj vodi i izlaznoj obrađenoj otpadnoj vodi tijekom biorazgradnje otpadne vode iz konzerviranja ribe s 15 g NaCl/L, s adaptiranim aktivnim muljem na slanost

## 5. RASPRAVA

Prije provođenja eksperimenata s realnom otpadnom vodom iz konzerviranja ribe, aktivni mulj je adaptiran na slanost u procesu obrade sintetske otpadne vode, uz postupno povećanje slanosti od 0 do 30 g NaCl/L. Značaj i važnost adaptacije mulja na slanost su istaknuli Lefebvre i Moletta (2005). Također, neki autori naglašavaju da nema značajnog učinka adaptacije aktivnog mulja na slanost pri izloženosti aktivnog mulja kratkotrajnom i dugotrajnom stresnom slanom okolišu (Moussa i sur., 2006), dok drugi naglašavaju da brze promjene u koncentraciji soli imaju značajnije negativan učinak od postupnog povećanja koncentracije soli (Lefebvre i Moletta, 2005).

Aktivni mulj u pokusima sa sintetskom otpadnom vodom je pokazao visoku metaboličku aktivnost za uklanjanje organskih sastojaka i dušika pri koncentraciji soli <25 g NaCl/L, dok je uklanjanje PO<sub>4</sub>-P bilo značajno narušeno pri salinitetu 20 g NaCl/L (rezultati nisu prikazani). U pokusu obrade sintetske otpadne vode u kojem nije dodana sol postignuta je učinkovitost uklanjanja KPK 96%, NH<sub>4</sub>-N 99% i PO<sub>4</sub>-P 97% (Slika 6).

O povoljnom učinku visoke koncentracije DO pri obradi slanih otpadnih voda s ciljem da se premoste negativni učinci saliniteta na mikrobnu aktivnost su komentirali brojni autori (Bassin i sur., 2011; Corsino i sur., 2016; Corsino i sur., 2017; Figueroa i sur., 2008; Pronk i sur., 2014; Wang i sur., 2017; Wan i sur., 2014). U ovom radu pokusi su provedeni pri DO oko 7 mg/L, uz postupno povećanje saliniteta (Slika 6).

Rezultati u ovom radu u istraživanju obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe pokazuju da se s povećanjem slanosti narušava kakvoća obrađene otpadne vode, u smislu uklanjanja C i N, te značajno u smislu uklanjanja P (Slika 6).

U pokusima obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe uz postupno povećanje slanosti od 15 g NaCl/L do 30 g NaCl/L uz povećanje od 2,5 g NaCl/L (Slika 6), aktivni mulj je održavao stabilno visoku učinkovitost uklanjanja KPK > 96% i NH<sub>4</sub>-N 98% u pokusima s koncentracijom soli <20 g NaCl/L. Učinak soli od 20 g NaCl/L se odrazio i na uklanjanje KPK i NH<sub>4</sub>-N tako da je ostvareno 70% uklanjanje KPK i 64% uklanjanje NH<sub>4</sub>-N, a daljnje povećanje slanosti je imalo učinak na smanjenje učinkovitosti uklanjanja KPK i NH<sub>4</sub>-N. Takav negativan učinak slanosti na uklanjanje organskog C i N su istaknuli i drugi autori u obradi sintetske otpadne vode (Chen i sur., 2018; Zhao i sur., 2016).

U pokusima obrade otpadne vode s koncentracijom soli 15 g NaCl/L (Slika 7) tijekom aerobnog reakcijskog stupnja izlazna kakvoća obrađene otpadne vode je s vrijednostima koncentracije organskih sastojaka izraženih kao KPK ispod 30 mg/L. Također, zbivala se

potpuna oksidacija  $\text{NH}_4\text{-N}$  uz provođenje procesa nitritacije uz nakupljanje  $\text{NO}_2\text{-N}$ , što sugerira da se zbivala inhibicija drugog stupnja nitrifikacije (nitratacija) odnosno nitrit oksidirajućih bakterija. U ustaljenom stanju vođenja procesa postignuto je uklanjanje KPK 96% i 98%  $\text{NH}_4\text{-N}$ .

Denitritacija (redukcija  $\text{NO}_2\text{-N}$ ) se provodila na kraju ciklusa u anoksičnim uvjetima, ali ne potpuna zbog nedovoljno raspoložive količine organskih spojeva kao donora elektrona koji su utrošeni u aerobnoj reakciji. Potpuna denitritacija se dogodila samo uz dodatak odgovarajuće količine vanjskog izvora ugljika, dodanog u obliku natrijeva acetata na početku anoksične faze procesa, što je doprinijelo ukupnom uklanjanju N. Slanost se nije odražavala na narušavanje procesa denitrifikacije (uklanjanje nitrita).

Proces parcijalne nitrifikacije, odnosno provođenje samo prvog stupnja nitrifikacije (nitritacije) je energetski jeftin u usporedbi s potpunom nitrifikacijom. O većoj osjetljivosti nitrit oksidirajućih vrsta negoli amonijak oksidirajućih vrsta na slanost pisali su brojni autori (Bassin i sur., 2011; Corsino i sur., 2016; Corsino i sur., 2017; Pronk i sur., 2014; She i sur., 2016; Wan i sur., 2014).

U istraživanju uklanjanja N iz visoko slanah otpadnih voda od konzerviranja ribe, učinkovitom se pokazala primjena autohtone halofilne mikrobne biomase. Tako, Capodici i sur. (2018) su postigli 95% uklanjanje dušika u obradi realne otpadne vode iz konzerviranja ribe s 30 g NaCl/L primjenom procesa skraćene nitrifikacije-denitrifikacije s autohtonom halofilnom biomasom. Također, Corsino i sur. (2017) su istaknuli da se brzina uklanjanja  $\text{NH}_4\text{-N}$  lagano smanjila pri koncentraciji soli većoj od 46 g NaCl/L, i da brzina redukcije  $\text{NO}_2\text{-N}$  nije u značajnoj sprezi s povećanjem saliniteta.

Osim primjenom autohtone halofilne biomase, dobri rezultati obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe se postižu primjenom aerobnog granuliranog mulja. Figueroa i sur. (2008) su primjenom aerobnog granuliranog mulja u obradi otpadne vode od konzerviranja ribe postigli potpuno uklanjanje organskih sastojaka, ali učinkovitost uklanjanja dušika je bila manja od 40% s povećanjem slanosti do 30 g NaCl/L.

Wang i sur. (2017) su pokazali da u obradi slane vode primjenom aerobnog granuliranog mulja sol ima značajan utjecaj na proces nitrifikacije/denitrifikacije i potencijal uklanjanja fosfata. Proučavali su uklanjanje N i P pri različitim koncentracijama soli (od 0 do 30 g NaCl/L). Dodavanjem 15 g NaCl/L, pri koncentraciji DO od 2,5 mg/L nije utjecalo na granulaciju, ali je značajno utjecalo na uklanjanje amonijaka i fosfora iz otpadne vode zbog inhibicije amonijak oksidirajućih bakterija (AOB) i fosfor akumulirajućih bakterija (PAOs). Povećanjem koncentracije DO do 8 mg/L ili postupnim povećanjem koncentracije soli, s

ciljem postupne prilagodbe zrelih granula, štetni učinak soli na proces nitrifikacije je bio minimiziran. Međutim, navedene strategije nisu dovoljno uspješne za minimizaciju utjecaja soli na uklanjanje fosfora.

U ovom istraživanju je pokazano da slanost značajno utječe na uklanjanje fosfata. Postignuti su rezultati uklanjanja fosfora od 63% pri 15 g NaCl/L, odnosno 25% uklanjanja PO<sub>4</sub>-P pri 20 g NaCl/L, dok pri koncentraciji soli od ≥22,5 g NaCl/L do 30 g NaCl/L gotovo potpuno je narušeno uklanjanje PO<sub>4</sub>-P (Slika 6). O sličnom učinku soli na aktivnost PAOs su pisali drugi autori (Bassin i sur., 2011; Pronk i sur., 2014; Wang i sur., 2017), u istraživanju učinka soli na obradu sintetske otpadne vode.

## 6. ZAKLJUČAK

U istraživanju postupnog povećanja slanosti za 2,5 g NaCl/L, od 15 g NaCl/L do 30 g NaCl/L, na učinkovitost obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe primjenom adaptiranog aktivnog mulja na slanost, postignuti rezultati nakon usporedbe s rezultatima sličnih istraživanja, daju zaključke:

- s povećanjem slanosti smanjuje se aktivnost adaptiranog aktivnog mulja u obradi realne otpadne vode iz konzerviranja ribe u smislu uklanjanja C, N i P
- proces obrade otpadne vode iz konzerviranja ribe provodi se kao nitritacija – denitritacija (skraćena nitrifikacija – denitrifikacija, engl. *shortcut nitrification – denitrification*)
- učinak uklanjanja KPK se smanjuje s povećanjem slanosti, od 96% uklanjanja KPK pri <20 g NaCl/L do 70% uklanjanja KPK pri 20 g NaCl/L i daljnje smanjenje učinkovitosti uklanjanja KPK s povećanjem slanosti
- učinak uklanjanja NH<sub>4</sub>-N se smanjuje s povećanjem slanosti, od 98% uklanjanja NH<sub>4</sub>-N pri <20 g NaCl/L do 64% uklanjanja NH<sub>4</sub>-N pri 20 g NaCl/L i daljnje smanjenje učinkovitosti uklanjanja NH<sub>4</sub>-N s povećanjem slanosti
- aktivnost PAOs je ozbiljno narušena u stresnim slanim uvjetima, pri 15 g NaCl/L postignuto je uklanjanje PO<sub>4</sub>-P 63%, pri 20 g NaCl/L postignuto je uklanjanje PO<sub>4</sub>-P 25%, dok pri koncentraciji soli od ≥22,5 g NaCl/L do 30 g NaCl/L gotovo potpuno je narušeno uklanjanje PO<sub>4</sub>-P
- slanost ne utječe na proces redukcije nitrata

## 7. LITERATURA

1. Alexandre V. M. F., Valente A. M., Cammarota M. C., Freire D. M. G. (2011) Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater prehydrolyzed with a solid enzyme pool. *Renewable Energy* **36**: 3439 – 3444.
2. APHA (2005), Standard Methods for Water and Wastewater Examinations, 21st Edition; American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA) Environment Federation, Washington DC.
3. Bassin J. P., Pronk M., Muyzer G., Kleerebezem R., Dezotti M., van Loosdrecht M. C. M. (2011) Effect of elevated salt concentrations on the aerobic granular sludge with microbial community structure. *Applied and Environmental Microbiology* **77**: 7942 – 7953.
4. Capodici M., Corsino S. F., Torregrossa M., Viviani G. (2018) Shortcut nitrification-denitrification by means of autochthonous halophilic biomass in an SBR treating fish-canning wastewater. *Journal of Environmental Management* **208**: 142 – 148.
5. Carawan R. E., Chambers J. V., Zall J. V. (1979) Seafood Water and Wastewater Management. North Carolina Agricultural Extension Services, Raleigh, NC.
6. Chen Y., He H., Liu H., Li H., Zeng G., Xia X., Yang C. (2017) Effect of salinity on removal performance and activated sludge characteristics in sequencing batch reactors. *Bioresource Technology* **249**: 890 – 899.
7. Ching Y. C., Redzwan G. (2017) Biological Treatment of Fish Processing Saline Wastewater for Reuse as Liquid Fertilizer. *Sustainability* **9**: 1 – 26.
8. Chowdhury P., Viraraghavan T., Srinivasan A. (2010) Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. *Bioresource technology* **101**: 439 – 449.
9. Corsino S. F., Capodici M., Morici C., Torregrossa M. (2016) Simultaneous nitritation-denitritation for the treatment of high-strength nitrogen in hypersaline wastewater by aerobic granular sludge. *Water Research* **88**: 329 – 336.
10. Corsino S. F., Capodici M., Torregrossa M., Viviani G. (2017) Biokinetic Behaviour of Autochthonous Halophilic Biomass at Different Salinity: Comparison Between Activated Sludge and Granular Sludge Systems. *Frontiers in Wastewater Treatment and Modeling* **4**: 73 – 78.
11. Cristóvão R. O., Botelho C. M. S., Martins R. J. E., Boaventura R. A. R. (2012) Chemical and Biological Treatment of Fish Canning Wastewaters. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics* **2**: 237 – 242.



12. Cristóvão R. O., Gonçalves C., Botelho C. M., Martins R. J. E., Loureiro J. M., Boaventura R. A. R. (2015) Fish canning wastewater treatment by activated sludge: Application of factorial design optimization. Biological treatment by activated sludge of fish canning wastewater. *Water Resources and Industry* **10**: 29 – 38.
13. de Kreuk M. K., Heijnen J. J., Van Loosdrecht M. C. M. (2005) Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge. *Biotechnology and bioengineering* **90**: 761 – 769.
14. Dinçer A. R., Kargi F. (2001) Performance of rotating biological disc system treating saline wastewater. *Process Biochemistry* **36**: 901 – 906.
15. EPA (1999.) Wastewater Technology Fact Sheet Sequencing Batch Reactors, EPA – 832 – F – 99 – 073, Office of Water, Washington D. C.
16. Figueroa M., Mosquera-Corral A., Campos J. L., Méndez R. (2008) Treatment of saline wastewater in SBR aerobic granular reactors. *Water science and technology* **58**: 479 – 485.
17. Grgas D., Ugrina M., Toromanović M., Ibrahimpašić J., Štefanac T., Landeka Dragičević T. (2020) Fish canning wastewater treatment in sequencing batch reactor with activated sludge. *The Holistic Approach to Environment* **10**: 29 – 34.
18. Guimarães J. T., Souza A. L. M., Brígida A. I. S., Furtado A. A. L., Chicrala P. C. M. S., Santos V. R. V., Alves R. R., Luiz D. B., Mesquita E. F. M. (2018) Quantification and characterization of effluents from the seafood processing industry aiming at water reuse: A pilot study. *Journal of Water Process Engineering* **26**: 138 – 145.
19. ITR (Industrial Technology Research Institute) (2018) <<https://www.itriwater.org.tw/Eng/technology/More?id=96>> Pristupljeno 24. lipnja 2020.
20. Johns M. R. (1995) Developments in wastewater treatment in the meat processing industry: a review. *Bioresource Technology* **54**: 203 – 216.
21. Lefebvre O., Moletta R. (2006) Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water research* **40**: 3671 – 3682.
22. Mendez R., Lema J. M., Soto M. (1995) Treatment of seafood-processing wastewaters in mesophilic and thermophilic anaerobic filters. *Water Environment Research* **67**: 33 – 45.
23. Moussa M. S., Sumanasekera D. U., Ibrahim S. H., Lubberding H. J., Hooijmans C. M., Gijzen H. J., Van Loosdrecht M. C. M. (2006) Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers. *Water research* **40**: 1377 – 1388.

24. Muthukumaran S., Baskaran K. (2013) Organic and nutrient reduction in a fish processing facility – A case study. *International Biodeterioration & Biodegradation* **85**: 563 – 570.
25. Palenzuela-Rollon A., Zeeman G., Lubberding, H. J., Lettinga, G., Alaerts, G. J. (2002) Treatment of fish processing wastewater in a one – or two – step up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Water Science Technology* **45**: 207 – 212.
26. Parvathy U., Rao K. H., Jeyakumari A., Zynudheen A. A. (2017) Biological treatment systems for fish processing wastewater – A review. *Nature Environment and Pollution Technology* **16**: 447 – 453.
27. Perez M. T., Hernandez P. B., Barrera D. C. E., Morales G. R., Natividad R. R. (2010) Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation-activated sludge. *Bioresource Technology* **101**: 7761 – 7766.
28. Poltak, R. F. (2005) Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations, str. 1 – 12.
29. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (2013) Narodne novine 80 (NN 80/13).
30. Pronk M., Bassin J. P., De Kreuk M. K., Kleerebezem R., Van Loosdrecht M. C. M. (2014) Evaluating the main and side effects of high salinity on aerobic granular sludge. *Applied microbiology and biotechnology* **98**: 1339 – 1348.
31. Sastry S. V. A. R., Rao B. S., Nahata K. (2013). Study of parameters before and after treatment of municipal waste water from an urban town. *Global Journal of Applied Enviromental Sciences* **3**: 41– 48.
32. She Z., Zhao L., Zhang X., Jin C., Guo L., Yang S., Zhao Y., Gao M. (2016) Partial nitrification and denitrification in a sequencing batch reactor treating high-salinity wastewater. *Chemical engineering journal* **288**: 207 – 215.
33. Tchobanoglous G., Stensel H., Burton, F. (2014) Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, 5.izd., McGraw – Hill, Metcalf & Eddy Inc., str. 42– 98.
34. Technical Report Series FREMP (1994) WQWM-93-10, DOE FRAP 1993-39. Wastewater Characterization of Fish Processing Plant Effluents. Fraser River Estuary Management Program, New West Minister, B. C.
35. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2000) Decentralized systems technology fact sheet: Aerobic treatment. EPA-832-F-00-033. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C.
36. Uygur A., Kargi F. (2004) Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor. *Enzyme and Microbial Technology* **34**: 313 – 318.

37. van den Akker B., Reid K., Middlemiss K., Krampe J. (2015) Evaluation of granular sludge for secondary treatment of saline municipal sewage. *Journal of Environmental Management* **157**: 139 – 145.
38. Vishniac W., Santer M. (1957) The thiobacilli. *Bacteriological reviews* **21**: 195 – 215.
39. Wan C., Yang X., Lee D. J., Liu X., Sun S., Chen C. (2014) Partial nitrification of wastewaters with high NaCl concentrations by aerobic granules in continuous-flow reactor. *Bioresource technology* **152**: 1 – 6.
40. Wang Z., van Loosdrecht M. C. M., Saikaly P. E. (2017) Gradual adaptation to salt and dissolved oxygen: Strategies to minimize adverse effect of salinity on aerobic granular sludge. *Water Research* **124**: 702 – 712.
41. WATER ICON, Industrial water treatment solutions, <<http://www.watericon.co.za/dissolved-air-flotation-2/>> Pristupljeno 23. lipnja 2020.
42. Weiland P., Rozzi A. (1991) The start-up operation and monitoring of high rate anaerobic treatment systems: discussor's report. *Water Science and Technology* **24**: 257 – 277.
43. Zhao Y., Park H. D., Park J. H., Zhang F., Chen C., Xiangkun L., Zhao D., Zhao F. (2016) Effect of different salinity adaptation on the performance and microbial community in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology* **216**: 808 – 816.

Izjava o izvornosti

*Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.*

Marina Ugrina

Ime i prezime studenta