

Novonastali onečišćivači u otpadnoj vodi - pojavnost, zakonodavstvo i održive tehnologije obrade

Ivek, Anita

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:159:592154>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Prijediplomski studij Prehrambena tehnologija

Anita Ivek
0058218495

**Novonastali onečišćivači u otpadnoj vodi – pojavnost, zakonodavstvo i
održive tehnologije obrade**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Biotehnologija u zaštiti okoliša

Mentor: prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević

Zagreb, 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Prijediplomski sveučilišni studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za biološku obradu otpadnih voda

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

**Novonastali onečišćivači u otpadnoj vodi – pojavnost, zakonodavstvo i održive
tehnologije obrade
Anita Ivek, 0050218495**

Sažetak:

Sveprisutnost novonastalih onečišćivača (ECs, engl. *Emerging contaminants*), kao što su farmaceutski aktivni spojevi (PhACs, engl. *Pharmaceutically active compounds*), proizvodi za osobnu njegu (PCPs, engl. *Personal care products*), kemikalije koje remete rad endokrinog sustava (EDCs, engl. *endocrine-disrupting chemicals*) i dr. u vodenom okolišu te njihov negativan utjecaj na biosferu predstavlja velik izvor zabrinutosti. Također, njihova postojanost u vodenim sustavima i problematika uklanjanja zbog nedostatka toksikoloških podataka, područje je koje zahtjeva posebnu pažnju. Ovaj rad predstavlja pregled izvora, pojavnosti i ekotoksikoloških učinaka različitih ECs kao i održive tehnologije obrade i uklanjanja istih. Cilj dosadašnjih istraživanja je uklanjanje ili snižavanje koncentracije ECs na razine koje ne predstavljaju rizik za okoliš i ljude. S obzirom na ograničenja konvencionalnih bioloških metoda obrade, mnogi ECs i njihovi razgradni produkti dopijevaju u efluent sustava za obradu otpadnih voda. Iz tog su razloga, kao obećavajuća opcija, razvijene brojne napredne metode obrade koje uključuju kombinaciju bioloških, fizikalnih i kemijskih procesa. Ukratko su opisani načini izvedbe različitih bioloških procesa kao i hibridnih sustava obrade, naglašavajući prednosti i nedostatke, mehanizme uklanjanja i učinkovitost tehnika hibridizacije na poboljšanje uklanjanja odabranih ECs. Također, istaknuti su važeći zakonski propisi kojima se regulira prisutnost ECs i način njihova uklanjanja iz vodenih sustava te usklađenost hrvatskih zakona i pravilnika sa direktivama Europske Unije.

Ključne riječi: novonastali onečišćivači, metode obrade, otpadna voda

Rad sadrži: 35 stranica, 3 slike, 3 tablice, 42 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

Pomoć pri izradi: prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević

Datum obrane: 8. rujna 2023.

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 biological treatment of wastewater

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food technology

Emerging contaminants in wastewater – occurrence, regulations and sustainable treatment methods

Anita Ivek, 0058218495

Abstract:

The ubiquity of emerging contaminants (ECs), such as pharmaceutically active compounds (PhACs), personal care products (PCPs), endocrine-disrupting chemicals (EDCs) and others in the aquatic environment and their negative impact on the biosphere remains a major source of concern. Also, their persistence in water systems and the problem of removal due to the lack of toxicological data, is an area that requires special attention. This work presents an overview of the sources, occurrence and eco-toxicological effects of various ECs as well as sustainable technologies of processing and removal thereof. The aim of the previous studies is to remove or lower the concentration of present ECs to levels that do not pose a risk to the environment and humans. Given the limitations of conventional biological treatment methods, many ECs and their degradation products make their way into effluent wastewater treatment systems. For this reason, as a promising option, a number of advanced processing methods have been developed that include a combination of biological, physical and chemical processes. Here are briefly described ways of performing various biological processes as well as hybrid processing systems, emphasizing the advantages and disadvantages, removal mechanisms and efficiency of hybridization techniques to improve the removal of selected ECs. Also, this paper lists the current legal regulations governing the presence of ECs and the manner of their removal from water systems and compliance of Croatian laws and regulations with EU directives.

Keywords: emerging contaminants, treatment methods, wastewater

Thesis contains: 35 pages, 3 figure, 3 tables, 42 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: Tibela Landeka Dragičević, PhD, Full Professor

Technical support and assistance: Tibela Landeka Dragičević, PhD, Full Professor

Thesis defended: september, 2023

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Izvori ECS-a i pojavnost na sustavima za obradu otpadnih voda.....	2
2.1. Farmaceutski aktivni spojevi (lijekovi).....	3
2.2. Proizvodi za osobnu njegu.....	3
2.3. Kemikalije koje remete rad endokrinog sustava.....	4
2.4. Novoregistrirani pesticidi.....	4
2.5. Umjetni zaslađivači.....	5
2.6. Ostali izvori novonastalih onečišćivača.....	5
3. Učinak ECs-a na okoliš i zdravlje ljudi.....	6
4. Metode obrade ECs-a iz otpadne vode.....	9
4.1. Fizikalni postupci obrade otpadne vode.....	10
4.1.1. Adsorpcija.....	10
4.1.2. Membranski procesi.....	10
4.2. Biološki postupci obrade otpadne vode.....	12
4.2.1. Proces s aktivnim muljem.....	12
4.2.2. Reaktor s pokretnim slojem biofilma.....	13
4.2.3. Prokapni filter.....	13
4.2.4. Izgrađena močvarna područja.....	14
4.2.5. Membranski bioreaktor.....	14
4.3. Kemijski procesi obrade otpadne vode.....	15
4.3.1. Konvencionalni oksidacijski procesi.....	15
4.3.1.1. Fotoliza.....	15
4.3.1.2. Ozonizacija.....	16
4.3.1.3. Fenton-ov proces.....	16
4.3.2. Napredni oksidacijski procesi.....	16
4.3.2.1. Foto-Fenton-ov proces.....	17
4.3.2.2. Fotokataliza.....	17
4.4. Hibridne metode obrade ECs-a.....	17
4.4.1. Hibridni biološko-fizikalni procesi.....	18
4.4.2. Hibridni biološko-kemijski procesi.....	19
4.4.3. Hibridni biološko-fizikalno-kemijski procesi.....	21
5. Zakonodavstvo u području ECs-a.....	22
6. Zaključak.....	25
7. Literatura.....	26

1. Uvod

Novonastali onečišćivači u otpadnoj vodi (ECs, engl. *Emerging contaminants*), zbog postojane prirode i nepoželjnih učinaka na žive organizme predstavljaju prijetnju vodenom okolišu (Parida i sur., 2021).

Tijekom posljednjeg desetljeća u vodenom okolišu sve se više otkriva prisustvo farmaceutski aktivnih spojeva (PhAC, engl. *Pharmaceutically active compounds*), proizvoda za osobnu njegu (PCP, engl. *Personal care products*), umjetnih zaslađivača (ASW, engl. *Artificial sweeteners*), kemikalija koje remete rad endokrinog sustava (EDCs, engl. *endocrine-disrupting chemicals*) i drugo (Saidulu i sur., 2021; Wan i sur., 2020). Ovi spojevi su skupno klasificirani kao novonastali onečišćivači (EC, engl. *Emerging contaminants*), zbog nedostatka toksikoloških podataka i značajnih smjernica (Parida i sur., 2021).

U vodeni okoliš ECs mogu dospjeti putem različitih tokova otpadnih voda, putem industrijskih otpadnih voda, nedovoljno obrađenih otpadnih voda sustava za obradu otpadnih voda (WWTP, engl. *Wastewater treatment plant*), bolničkih otpadnih voda, poljoprivrednih otpadnih voda, i drugo (Dolar i sur., 2012; Parida i sur., 2021; Pena-Pereira i sur., 2021; Saidulu i sur., 2021).

Istraživanje i razumijevanje mogućnosti različitih tehnologija obrade u snižavanju vrijednosti ECs u vodi na netoksične razine je područje koje zahtijeva posebnu pažnju.

ECs su prisutni u vodi u niskoj koncentraciji, u rasponu od ng/L do µg/L, ali dugotrajna izloženost može uzrokovati nepovoljne učinke na zdravlje i održivost ekosustava i značajan rizik za vodeni ekosustav (Barbosa i sur., 2016).

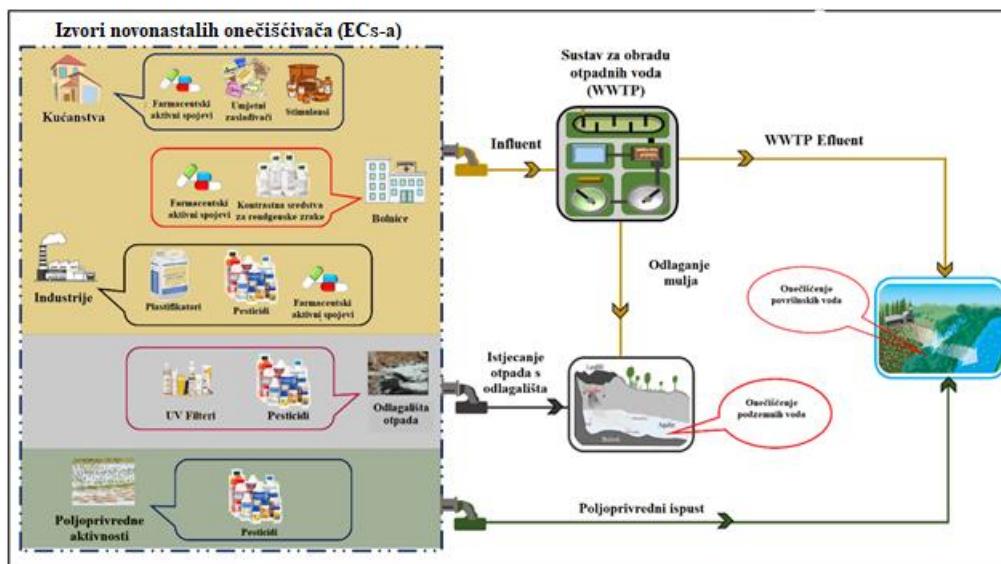
Biološki postupci obrade nisu učinkoviti u obradi ECs, zbog njihove složene strukture i toksičnog učinka na mikroorganizme, a kao rezultat toga razni ECs i produkti njihovih transformacija završavaju u efluentima sustava za obradu otpadne vode (Villarín i Merel, 2020; Majumder i sur., 2019).

Poboljšanje uklanjanja ECs postiže se primjenom različitih kombinacija postupaka obrade, poput biološke obrade s naprednim oksidacijskim procesima (pr. membranski bioreaktor–ozonizacija, membranski bioreaktor–reverzna osmoza, sekvencijalni biološki reaktor–nanofiltracija, i drugo (Rathi i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

Ovaj rad daje pregled recentne relevantne literature iz područja procjene pojave, ekotoksikoloških učinaka i metoda obrade ECs.

2. Izvori ECS-a i pojavnost na sustavima za obradu otpadnih voda

Većina novonastalih onečišćivača kao što su farmaceutski aktivni spojevi (PhAC, *engl. Pharmaceutically active compounds*), proizvodi za osobnu njegu (PCP, *engl. Personal care products*), umjetni zaslađivači (ASW, *engl. Artificial sweeteners*), kemikalije koje remete rad endokrinog sustava (EDCs, *engl. endocrine-disrupting chemicals*), površinski aktivne tvari, novoregistrirani pesticidi, nusproizvodi dezinfekcije vode i drugi, prvenstveno potječu iz industrijskih otpadnih voda, bolničkog tekućeg otpada, procjednih voda odlagališta otpada, poljoprivrednih otpadnih voda kao i otpadnih voda kućanstva odnosno kanalizacijskih sustava. Glavni izvori i putevi novonastalih onečišćivača u vodenom okolišu su prikazani na slici 1.



Slika 1. Izvori i putevi dospijevanja različitih novonastalih onečišćivača u vodeni okoliš (prilagođeno prema Parida i sur., 2021)

Otpadne vode kućanstva sadrže metabolizirane i ne metabolizirane farmaceutski aktivne spojeve izlučene putem urina i sekreta od ljudi, umjetne zaslađivače i stimulanse koji kanalizacijskim sustavom dospijevaju u vodeni okoliš. Septičke jame i odlagališta otpada koje karakterizira visoko koncentrirani eluat (procjedna voda) i dalje ostaju značajni izvori novonastalih onečišćivača u podzemnim vodama. Nadalje, primjena gnojiva i drugih agrokemikalija u poljoprivrednoj industriji odgovorna je ne samo za onečišćenje podzemnih već i površinskih voda novonastalim onečišćivačima (Saidulu i sur., 2021).

2.1. Farmaceutski aktivni spojevi (lijekovi)

Novonastali onečišćivači koji izazivaju sve veću zabrinutost su farmaceutski aktivni spojevi (PhAC, *engl. Pharmaceutically active compounds*), odnosno lijekovi, pronađeni u tragovima u brojnim vodenim sustavima diljem svijeta. Lijekovi su skupina antropogenih kemijskih spojeva koji uključuju između ostalog, lijekove protiv bolova i upala, antibiotike, antidepresive, sredstva za snižavanje lipida, antihistaminike i druge. Osim u vodenim sustavima, lijekovi su otkriveni i u drugim odjeljcima okoliša, kao što su tla, u znatno manjoj koncentraciji nego u vodenim resursima. Iako su lijekovi općenito prisutni u nižim koncentracijama u okolišu, u rasponu od nekoliko ng/L do µg/L, njihovo kontinuirano ispuštanje u okoliš može dovesti do onečišćenja svježe vode te negativno utjecati na biološku raznolikost i ljude, što ih čini ključnim novonastalim onečišćivačima otpadnih voda (Pena-Pereira i sur., 2021; Rathi i sur., 2021).

Prevladavajući putovi kojim farmaceutski aktivni spojevi dospijevaju u otpadne vode su odlaganje preostalih lijekova te ljudski sekret koji se putem kanalizacijskih sustava ispušta u vodeni okoliš. Većina PhAC-a pokazuje nizak koeficijent razdjeljenja oktanol i vode ($\log K_{ow} < 1$) što ukazuje na njihovu veliku polarnost i topljivost u vodi. Ovo im svojstvo omogućuje zadržavanje u ekološkom sustavu duže vrijeme (Parida i sur., 2021).

2.2. Proizvodi za osobnu njegu

Proizvodi za osobnu njegu (PCP, *engl. Personal care products*), su proizvodi različitog kemijskog sastava, koji se koriste u kućanstvu za čišćenje, ljepotu i brigu o zdravlju, kao što su razni mirisi, omekšivači, UV filteri i konzervansi. Kao posljedica njihovog svakodnevnog korištenja, velike količine novonastalih onečišćivača oslobođenih u atmosferu raste svakim danom. Većina ovih spojeva je bioaktivna i svrstavaju se prema sposobnosti zadržavanja i bioakumulacije, predstavljajući veliku opasnost za okoliš i zdravlje ljudi (Rathi i sur., 2021).

Najvjerojatniji novonastali onečišćivači pronađeni u proizvodima za osobnu njegu su: polidimetilsiloksan, titanijev dioksid, butilirani hidroksianizol, UV filteri, mikroplastika, butilirani hidroksitoulen, zagađivači iz dezinfekcijskih sredstava poput triklozana i triklokarbana, mirisni zagađivači kao što su galaksolid i tonalid te konzervansi kao što su nanočestice cinkova klorida, benzofenon, butilparaben i drugi. Maksimalne dozvoljene koncentracije novonastalih onečišćivača pronađene su u kozmetičkim proizvodima kao i titanijev dioksid (TiO_2) i nanočestice cinkova oksida (ZnO), koji postaju vodeći potencijalni onečišćivači. UV filteri imaju jedinstvena svojstva jer mogu apsorbirati, reflektirati i/ili širiti UV zračenje, štiteći tako kožu i zdravlje ljudi. No, njihovo otkrivanje u vodenom okolišu posljedica je njihove visoke kemijske stabilnosti i postojanosti što stvara veliku zabrinutost.

Zbog visoke lipofilnosti i relativne stabilnosti biorazgradnje, istraživanja su pokazala da se UV filteri nakupljaju u suspendiranim česticama koje se nalaze u vodi, sedimentima, mulju, te prehrambenom lancu. Štoviše, mogu dovesti do promjena endokrinog sustava vodenog okoliša (Pena-Pereira i sur., 2021; Rathi i sur., 2021).

2.3. Kemikalije koje remete rad endokrinog sustava

Remetelji rada endokrinog sustava (EDC, *engl. endocrine-disrupting chemicals*), odnosno kemikalije koje remete rad endokrinog sustava su skup kemikalija koje mogu ometati biosintezu hormona i na taj način utjecati na ravnotežu endokrinog sustava divljih životinja i ljudi već i u vrlo niskim koncentracijama. Široko su primjenjivi u industrijama, poljoprivredi ali i u domaćinstvu. Pojavnost takvih kemikalija u otpadnim vodama ovisi prvenstveno o blizini i uskoj povezanosti gradova s poljoprivrednim i industrijskim područjima kao i s postrojenjima za obradu otpadnih voda (WWTPs, *engl. Wastewater treatment plants*), koja predstavljaju značajan izvor endokrinih kemikalija (Pena-Pereira i sur., 2021).

U prirodi su uglavnom prisutni u plinovitoj fazi i dobro su topivi u vodi. U nekim slučajevima, mogu uzajamno djelovati sa sedimentiranom hidrofobnom frakcijom podrijetlom iz sustava za obradu otpadnih voda, gdje se iz tog razloga mogu naći u znatno većim koncentracijama nego u ostalim izvorima. Također, izravno se mogu prenijeti u tlo putem krutog organskog gnojiva, navodnjavanjem obnovljenom vodom ili otpadnom vodom sa sustava za obradu otpadnih voda. Biljke koje se nalaze na takvom tlu mogu apsorbirati navedene kemikalije i tijekom njihovog kružnog procesa u okolišu, određene kemikalije mogu dospjeti u prehrambeni lanac i stvoriti potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi (Pena-Pereira i sur., 2021).

2.4. Novoregistrirani pesticidi

Pesticidi su tvari specifičnih fizikalnih i kemijskih svojstava, koje se koriste prvenstveno u poljoprivredi za ograničavanje ili sprječavanje širenja opasnih insekata, korova ili mikroorganizama kao što su gljivice i bakterije, s ciljem smanjenja poljoprivrednih gubitaka. Svrstavaju se u četiri kategorije, prema vrsti organizama na koje djeluju: insekticidi, fungicidi, herbicidi i baktericidi (Rathi i sur., 2021).

Pesticidi koji su dostupni na tržištu najprije moraju biti registrirani te se mora procijeniti njihov potencijalno štetni učinak na okoliš i zdravlje ljudi. Novoregistrirani pesticidi obuhvaćaju brojne nove kemikalije pesticida ili različite primjene već postojećih kemikalija. Osim toga, već registrirani pesticidi moraju se tijekom određenog vremenskog perioda ponovno procjenjivati,

kako bi se potvrdila njihova sigurnost za korištenje. Jedan od primjera novoregistriranih pesticida su neonikotinoidi (NNIs, *engl. neonicotinoids*). Odobreni su u EU 2005. godine i od tada su postali jedni od najčešće korištenih pesticida širom Europe i svijeta. Njihova pojavnost u tlu usko je povezana sa njihovom širokom primjenom u poljoprivredi. Naime, dobro su topivi u vodi, a njihovi ostaci mogu se iz tla prenijeti u površinske vode ili pak isprati u podzemne vode pa ih se često nalazi u otpadnim vodama sustava za obradu otpadnih voda ili u vodi iz kućanstva. Osim u tlo, vrlo lako mogu ući u atmosferu preko sjemena koje je tretirano pesticidima tijekom sadnje, obrade tla ili tijekom erozije tla uzrokovane vjetrom. Općenito, korištenje takvih kemikalija dovodi do gubitka biološke raznolikosti i smanjenja broja insekata što posebno utječe na određene vrste oprašivača. Iz tog je razloga 2018. godine Europska Unija zabranila bilo kakvu upotrebu neonikotionida na otvorenom. Potrebno je kontinuirano praćenje podataka kvalitete potencijalnih novonastalih onečišćivača kako bi se procijenila njihova pojavnost i utjecaj na okoliš (Pena-Pereira i sur., 2021).

2.5. Umjetni zaslađivači

Umjetne zaslađivače kao što su sukraloza, acesulfam, saharin i drugi, nazivamo tzv. nisko kaloričnim zaslađivačima koji se uglavnom koriste kao zamjene za šećer u dijetetskim proizvodima i proizvodima za prehranu životinja, a često su otkriveni u raznim vodenim okruženjima (Parida i sur., 2021).

2.6. Ostali izvori novonastalih onečišćivača

Površinski aktivne tvari svrstavaju se u grupu kemikalija koje pokazuju dobru topljivost u polarnim i ne polarnim otopinama, sposobnost stvaranja micela i adsorpciju na granici faza. To su sintetski spojevi proizvedeni i korišteni u velikim količinama prvenstveno kao glavni sastojci detergenata i sredstva za čišćenje te veliku primjenu nalaze u industriji. Pojavnost u okolišu kao i na sustavima za obradu otpadnih voda posljedica je njihove razgradnje pomoću mikroorganizama, koji ih ili mogu upotrijebiti kao supstrate za dobivanje hranjivih tvari i energije, ili metabolizirati putem mikrobnih metaboličkih reakcija. Iz tog je razloga vrlo važno pratiti njihovu rasprostranjenost, ponašanje i u konačnici sudbinu u vodenom okolišu (Pena-Pereira i sur., 2021).

Dezinfekcija vode je postupak obrade vode koji se provodi s ciljem inaktivacije patogenih mikroorganizama prisutnih u vodenim sustavima, s naglaskom na spriječavanje širenja bolesti koje se prenose vodom i povećanja kvalitete vode za piće. Usprkos tome, dezinfekcija vode

može uzrokovati nenamjernu pojavu potencijalno štetnih spojeva koji nastaju reakcijama sredstava za dezinfekciju (npr. klor, kloramin, klorov dioksid, ozon i UV zračenje) sa prirodnim organskim tvarima, halogenidima i drugim antropogenim spojevima (npr. pesticidima, farmaceutskim proizvodima, površinski aktivnim tvarima i dr.). Vrlo mali broj takvih spojeva reguliran je maksimalnom dozvoljenom koncentracijom, a znatno se razlikuje između zemalja. Neregulirani spojevi za dezinfekciju kao što su haloacetonitrili, haloketoni i halonitrometani su široko rasprostranjeni u vodi za piće diljem svijeta, u koncentracijama koje se znatno razlikuju. Većina studija koja se bavi proučavanjem halogeniranih spojeva za dezinfekciju usredotočena je na spojeve koji sadrže klor, iako bromidni i jodni derivati dezinfekcijskih proizvoda često pokazuju veći štetni učinak nego njihovi kloridni analozi (Pena-Pereira i sur., 2021).

Uobičajene nedopuštene droge i njihovi razgradni produkti uključuju, između ostalog, kokain, benzoilekgonin, morfij, kodein, 6-acetilmorfin, metadon, amfetamin, metamfetamin i 3,4-metilendioksiamfetamin. U okoliš dospijevaju u obliku razgradnih produkata koji nastaju razgradnjom u ljudskom tijelu ili direktno odlaganjem. Samim time, predstavljaju potencijalno visok rizik toksičnosti za vodeni okoliš. Do sada, mnogo nedopuštenih droga otkriveno u okolišnim vodama, mulju pročišćenih voda i zraku, pokazatelj je njihove široke rasprostranjenosti i uporabe diljem svijeta. Također, niska učinkovitost uklanjanja navedenih spojeva na sustavima za obradu otpadnih voda drugi je važan uzrok široke pojavnosti nedopuštenih droga i njihovih razgradnih produkata u okolišu (Pena-Pereira i sur., 2021).

3. Učinak ECs-a na okoliš i zdravlje ljudi

Teško je predvidjeti učinak EC na okoliš i zdravlje ljudi ovisno o njihovoj pojavnosti u vodenim ekosustavima, budući da su uobičajene koncentracije koje se nalaze u okolišu niže od onih koje mogu uzrokovati izravne negativne posljedice. Glavni problem vezan uz učestalost pojavljivanja ECs u vodenom okolišu je njihova istovremena prisutnost u obliku kompleksnih spojeva i dugotrajna izloženost. Njihovi stalni, ali neprimjetni učinci mogu se postupno akumulirati, što naposljetku dovodi do nepovratnih promjena te kroničnih učinaka kako na vodenu floru i faunu tako i na ljude (Barbosa i sur., 2016).

Glavnu ulogu u hranidbenom lancu vodenog ekosustava imaju alge i fotosintetske bakterije, a već male promjene u uobičajenoj funkciji fotoautotrofnih bakterija mogu uzrokovati veliki učinak na brojne druge vodene organizme. U dosadašnjim istraživanjima, prikupljeni su različiti podaci o toksičnosti ECs za razne vrste vodenih organizama kao što su alge, ribe, rakovi i dr. U tu se svrhu koristi RQ parametar, kao učinkovit parametar koji opisuje potencijalno štetni

učinak novonastalih onečišćivača na vodeni okoliš. RQ je omjer između izmjerene koncentracije ECs u okolišu (MEC, *engl. measured environmental concentration*) i predviđene koncentracije koja nema učinka na vodene organizme (PNEC_{aq}, *engl. predicted no-effect concentration of aquatic species*) (Parida i sur., 2021). Zabilježeno je da među odabranim vrstama novonastalih onečišćivača najvišu vrijednost RQ ima bisfenol-A. Bisfenol-A spada u grupu najčešće korištenih plastifikatora u industriji polimera, diljem svijeta. To je kemijski aktivan spoj koji doprinosi mnogim endokrinim poremećajima u različitim organizmima, uključujući poremećaje žlijezda slinovnica, štitne žlijezde i muških spolnih žlijezda. Njegovo djelovanje izaziva utjecaj hormona koji povećavaju rizik od nastanka raka kod ljudi. Analogno tome, utvrđena ekotoksičnost farmaceutski aktivnih spojeva i proizvoda za osobnu njegu na vodene organizme, pokazala je da izračunavajući RQ vrijednost, najveći potencijalni rizik predstavljaju eritromicin, ciprofloksacin, triklozan i diklofenak (RQ>10). Također, jedan od velikih rizika zabrinutosti su ostaci antibiotika čija česta pojavnost u vodenim sustavima može uzrokovati razvitak gena otpornih na antibiotike u bakterijama, čime se smanjuje djelovanje antibiotika na ljudske i životinjske patogene mikroorganizme (Parida i sur., 2021; Rathi i sur., 2021).

PCPs u vodenim sustavima utječu na kvalitetu vode, prvenstveno na izvore pitke vode kao i na ljudsko zdravlje te ekosustav općenito. Triklozan, kao jedan od najčešće pronađenih spojeva u proizvodima za osobnu njegu, također pokazuje izrazito štetan učinak na neke vodene organizme. Njegov utjecaj prepoznatljiv je kao zagađenje biološke raznolikosti vodenog svijeta, a njegovi razgradni produkti, kao što je metil triklozan, pronađeni su uglavnom u masnim stanicama riba (Rathi i sur., 2021).

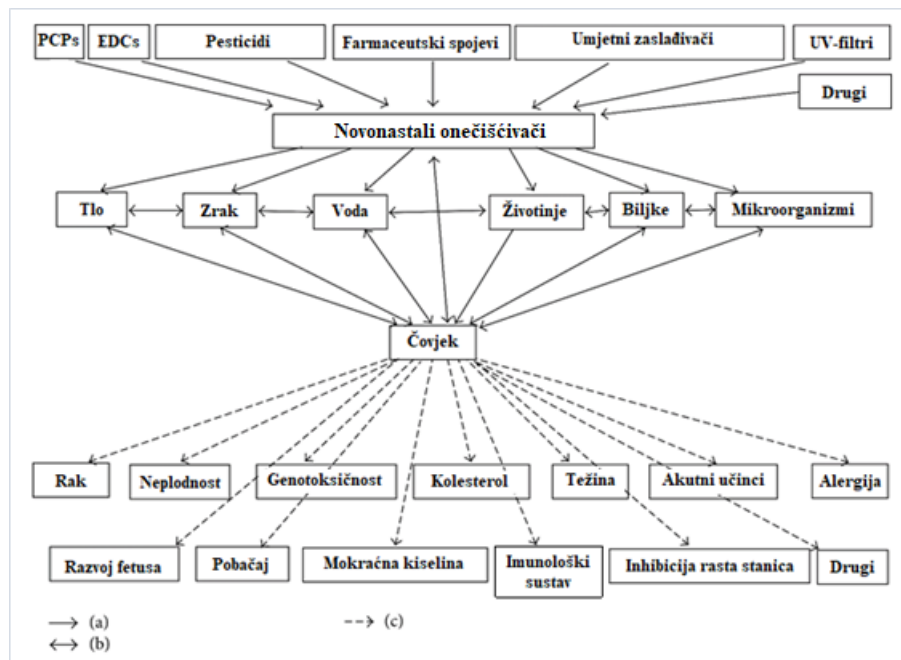
Kao posljedica remećenja rada endokrinog sustava, EDCs dovode do nekoliko nepovoljnih učinaka na zdravlje cijelog organizma ili njegova potomstva. Njihov akutni i kronični učinak uključuje komplikacije reproduktivnog sustava kod riba, ptica i kornjača kao i kod ljudi te poremećaje strukture i funkcije imunološkog sustava vodenih životinja (Rathi i sur., 2021).

Novoregistrirani pesticidi pokazuju štetan učinak specifično na ciklus endokrinog sustava. Dugotrajna izloženost pesticidima povezana je s neurotoksičnošću, genotoksičnošću, citogenetskim poremećajima i kancerogenošću te mikrobiološkom indukcijom. Kemijski pesticidi prisutni u vodenim sustavima mogu potaknuti imunološki odgovor organizama kao što su ribe i sisavci te imaju sposobnost modifikacije hematopoetskog tkiva bubrega (Rathi i sur., 2021).

Umjetni zaslađivači, kao što su saharin i sukraloza, mogu ometati rad bakterija iz probavnog sustava i rad probavnih enzima, tako što mogu dovesti do upalnih bolesti crijeva u organizmu

čovjeka. Neka istraživanja pokazala su da ti onečišćivači mogu uzrokovati inhibiciju rasta stanica i sinteze proteina te tako dovesti do zaustavljanja staničnog ciklusa. Unatoč tome, većina takvih istraživanja je ograničena pa je nemoguće dobiti pravi uvid u njihov toksikološki utjecaj (Parida i sur., 2021).

Vrste novonastalih onečišćivača i interakcija sa okolišem kao i učinci na zdravlje istaknuti su u slici 2.



Slika 2. Neki od istaknutijih novonastalih onečišćivača te njihov utjecaj na različite aspekte okoliša i ljudsko zdravlje (prilagođeno prema Lei i sur., 2015)

- (a) – neki od novonastalih onečišćivača
- (b) – interakcija između pojedinih aspekata okoliša i novonastalih onečišćivača
- (c) – negativan učinak novonastalih onečišćivača na ljudsko zdravlje

S obzirom na navedene posljedice štetnog utjecaja novonastalih onečišćivača na okoliš i zdravlje ljudi, razvijene su brojne kombinacije postupaka obrade otpadnih voda koje na učinkovit način uklanjaju ili smanjuju koncentracije ECs prisutnih u vodenim ekosustavima.

4. Metode obrade ECs-a iz otpadne vode

Jedan od izazova u području određivanja novonastalih onečišćenja u otpadnoj vodi je razvoj učinkovitih i potvrđenih kvantitativnih metoda za utvrđivanje i uklanjanje novonastalih onečišćivača.

Učinkovitost različitih metoda obrade određena je na temelju njihove mogućnosti snižavanja koncentracije ECs ispod propisane zakonske granice, a uspješnost njihova uklanjanja iz otpadne vode znatno varira ovisno o karakteristikama njihovog kemijskog sastava. Za razliku od većine konvencionalnih metoda obrade, mnoge napredne hibridne metode obrade mogu smanjiti koncentracije ECs ispod propisane vrijednosti. Tehnologije koje uključuju membranske bioreaktore u kombinaciji sa reverznom osmozom, ozonizacijom i membranskom destilacijom, pokazale su se vrlo učinkovitim sa postotkom uklanjanja većim od 90% (Parida i sur., 2021; Rathi i sur., 2021; Bolong i sur., 2009).

Analiza novonastalih onečišćivača provodi se metodama koje su usmjerene pretežito na kromatografsku segregaciju i masenu spektroskopiju, a zatim slijedi primjena određene tehnike uklanjanja. Svaka analiza zahtjeva pripremu i predtretman uzoraka te instrumentalnu analizu (Rathi i sur., 2021).

Priprema i predtretman uzorka podrazumijeva različite postupke koji dovode do porasta koncentracije koja se određuje, koristeći instrumentalne tehnike. Većina tehnika uključuje ekstrakciju tekuće-tekuće i ekstrakciju čvrstom fazom kako bi se postigla ekstrakcija određenih ciljanih tvari iz uzorka, a često se koristi i za bolje pročišćavanje samog uzorka. S obzirom da se novonastali onečišćivači u otpadnim vodama nalaze u vrlo niskim koncentracijama, instrumentalnim metodama moguće je detektirati i analizirati navedene spojeve, što omogućuje daljnji razvoj strategije praćenja učinka i upravljanja tim spojevima. Najraširenija je primjena tekućinske i plinske kromatografije koja se koristi za identifikaciju novonastalih onečišćivača na temelju razlike u njihovoj polarnosti, nepostojanosti i toplinskim svojstvima (Rathi i sur., 2021; Lebedev i sur., 2020).

Jedinične operacije i procesi obrade otpadne vode kombinirani su kako bi se osigurala provedba primarnih postupaka obrade, sekundarne i tercijarne obrade otpadne vode (Dhangar i Kumar, 2020). Primarna obrada uključuje primjenu fizikalnih i kemijskih postupaka obrade, sekundarna obrada je primjena mikroorganizama – biološki postupci, a tercijarna obrada otpadne vode daje vodu dobre kvalitete za primjenu u različite svrhe (pr. kao voda za piće, u industriji, u medicinske svrhe itd.) (Gupta i sur., 2012; Dhangar i Kumar, 2020).

4.1. Fizikalni postupci obrade otpadne vode

4.1.1. Adsorpcija

Adsorpcija je fizikalni proces, prijenosa jedne faze u drugu pomoću različitih vrsta adsorbensa, koji ujedno omogućuje obnavljanje, ponovno korištenje i recikliranje sadržaja adsorbensa. Posljednjih desetljeća sve se više razmatra korištenje adsorbensa prirodnog, umjetnog ili otpadnog materijala. S obzirom na veliku specifičnu površinu i poroznost, najčešće korišten adsorbens je aktivni ugljen. Aktivni ugljen pokazuje zadovoljavajući potencijal prema uklanjanju selektivnih novonastalih zagađivača (Dhangar i Kumar, 2020). Međutim, učinkovitost uklanjanja selektivnih ECs značajno ovisi o sirovini iz koje se dobiva aktivni ugljen (Rodriguez-Narvaez i sur., 2017). Na primjer, aktivni ugljen dobiven iz sirovine zeljastog biljnog podrijetla ima postotak uklanjanja farmaceutski aktivnog spoja, acetaminofena (paracetamola), u rasponu od 60-87%, dok se aktivnim ugljenom dobivenim iz drva može postići postotak uklanjanja istog spoja veći od 90% (Ruiz i sur., 2010). Adsorpcija aktivnim ugljenom omogućuje uklanjanje brojnih hidrofobnih i polarnih farmaceutskih spojeva zahvaljujući elektrostatskim silama (Van der Waalove sile) koje tvore čestice spoja sa nabijenim grupama na površini adsorbensa. Osim aktivnog ugljena, često korišteni adsorbensi su zeolit, minerali glina, aluminijevi oksidi, razni nanomaterijali te polimeri. S obzirom na selektivnost dostupnih adsorbensa pri uklanjanju određenih ECs, često se različiti adsorpcijski procesi kombiniraju sa nekim drugim procesima obrade kako bi se postiglo učinkovito uklanjanje velikog raspona ECs (Rathi i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020; Gogoi i sur., 2018).

4.1.2. Membranski procesi

Membranski procesi baziraju se na filtraciji otopine preko membrane zadržavajući pri tome onečišćujuće tvari na njenoj površini. Različiti čimbenici filtracije (veličina pora, hidrofobnost i površinski naboj), iz različitih membrana, određuju tip filtracije i učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari. S obzirom na veličinu pora i tip membrane, membranski procesi mogu se podijeliti na: mikrofiltraciju (MF), nanofiltraciju (NF), ultrafiltraciju (UF), naprednu osmozu (FO) i reverznu osmozu (RO) (Dhangar i Kumar, 2020). Najvažniji parametar membranskih procesa je hidrostatski tlak koji omogućuje prolazak vode i tvari manje molekulske mase kroz membranu uz zadržavanje suspendiranih čestica i topljivih tvari velike molekulske mase na površini membrane. Prednosti i nedostaci različitih tipova fizikalnih procesa obrade otpadnih voda dani su u tablici 1.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci fizikalnih procesa obrade otpadnih voda (Dhangar i Kumar, 2020)

Proces obrade	Prednosti	Nedostaci
Adsorpcija	Širok raspon materijala koji se koriste kao učinkoviti adsorbensi	Problem zbrinjavanja koncentrirane (topive) faze onečišćivača
	Učinkovita metoda za uklanjanje brojnih vrsta onečišćivača	Prisutnost organskih materijala ili suspendiranih čestica koje smanjuju djelovanje adsorbensa
	Otpadni materijali mogu se koristiti kao adsorbensi	
Mikro/Ultrafiltracija	Učinkovita metoda za uklanjanje patogena	Djelomična učinkovitost uklanjanja zbog velike veličine pora membrane
	Prvenstveno prilagođena za uklanjanje teških metala	Visoki procesni troškovi
Nanofiltracija	Učinkovita metoda obrade otpadnih i slanih voda	Visoki energetske zahtjevi, onečišćenje membrane, problem zbrinjavanja iskorištenog materijala
	Mogućnost uklanjanja bojila i pesticida	Manja učinkovitost uklanjanja farmaceutski aktivnih spojeva
Reverzna osmoza	Učinkovita metoda obrade otpadnih i slanih voda	Visoki energetske zahtjevi, onečišćenje membrane, problem zbrinjavanja iskorištenog materijala
	Učinkovita pri uklanjanju proizvoda za osobnu njegu i spojeva koji remete rad endokrinog sustava	Obrađena voda može imati korozivni učinak
		Manja učinkovitost uklanjanja farmaceutski aktivnih spojeva

Pri mikrofiltraciji koristi se atmosferski tlak pa uklanjanje onečišćivača tim postupkom nije učinkovito. Ultrafiltracijska membrana ima manju veličinu pora od membrane za mikrofiltraciju (0,001 – 0,1 μm), pa se koristi za uklanjanje određenih ECs (Dhangar i Kumar, 2020). Prednost nanofiltracije u odnosu na druge membranske procese je manja veličina pora membrane (1-10 nm) i nizak radni tlak, što je od velikog značaja za uklanjanje onečišćivača. Također, kao i kod UF, učinkovitost uklanjanja ECs ovisi o tipu membrane te uvjetima procesa. Nanofiltracijske membrane imaju mogućnost uklanjanja farmaceutski aktivnih spojeva

koristeći 3 tehnike: adsorpciju, elektrostatsko odbijanje i prosijavanje (Rathi i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020; Gogoi i sur., 2018).

S obzirom na gradijent osmotskog tlaka, FO i RO koriste semipermeabilne membrane za odvajanje vode od otopljenih tvari. Lako uklanjanje određenih tvari i koloida veličine čestica do 1 nm daje reverznoj osmozi veću učinkovitost uklanjanja u odnosu na druge membranske procese. Općenito, učinkovitost uklanjanja tvari iz vode raste sa smanjenjem veličine pora membrana (Dhangar i Kumar, 2020).

4.2. Biološki postupci obrade otpadne vode

Biološka obrada otpadne vode ima prednost u odnosu na fizikalne i kemijske postupke zbog nižih investicijskih troškova, troškova rada sustava, kapitala i ekološke prihvatljivosti. Najčešće je korištena metoda za uklanjanje različitih vrsta novonastalih onečišćivača. Mehanizam rada bioloških postupaka bazira se na biorazgradnji – razgradnji molekula većih molekulskih masa na manje molekule pomoću mikroorganizama, poput bakterija, algi i gljiva (Dhangar i Kumar, 2020).

Mikroorganizmi razgrađuju ECs na temelju njihove katalitičke aktivnosti specifičnih enzima ovisno o njihovim genetskim sposobnostima koji znatno ovise o toksičnosti različitih ECs (Rout i sur., 2021).

Osim biorazgradnje, drugi važan mehanizam koji kontrolira sudbinu ECs tijekom obrade otpadne vode je sorpcija ECs na krute tvari mulja (Saidulu i sur., 2021). Sorpciju ECs na krute tvari mulja omogućuju brojni mehanizmi kao što su hidrofobne interakcije, elektrostatsko privlačenje čestica, van der Waalove sile, vodikove veze, difuzija i π - π interakcije (Sophia i Lima, 2018).

Nekolicina široko primjenjivih sustava biološke obrade otpadnih voda kao što su proces s aktivnim muljem (ASP, *engl. Activated sludge process*), reaktor s pokretnim slojem biofilma (MBBR, *engl. Moving bed biofilm reactor*), prokapni filter (TF, *engl. Trickling filter*), izgrađena močvarna područja (CWs, *engl. Constructed wetlands*) i membranski bioreaktor (MBR, *engl. Membrane bioreactor*) su temeljito istraženi za uklanjanje ECs iz otpadnih voda (Falås i sur., 2013; Ávila i sur., 2010).

4.2.1. Proces s aktivnim muljem

Jedan od najčešće korištenih procesa biološke obrade otpadne vode je proces s aktivnim muljem. Ubraja se u konvencionalne metode obrade te pokazuje izrazito visoku učinkovitost

uklanjanja novonastalih zagađivača kao što su EDCs, PCPs, površinski aktivne tvari i farmaceutski aktivni spojevi, a nešto slabiju prema novoregistriranim pesticidima i drugim novonastalim onečišćivačima. Prema istraživanju otpadnih voda sustava za obradu otpadnih voda u Španjolskoj, utvrđeno je da se razgradnjom PhAC (ibuprofen, ketoprofen i dr.) pomoću procesa s aktivnim muljem može postići postotak uklanjanja tih spojeva veći od 80 % (Saidulu i sur., 2021; Martínez-Alcalá i sur., 2017). Uklanjanje EDCs koristeći navedeni proces, istraženo je na sustavu za obradu otpadnih voda u Njemačkoj, gdje je utvrđeno uklanjanje određenih EDCs u postotku većem od 98 % (Saidulu i sur., 2021; Andersen i sur., 2003). Međutim, učinkovitost uklanjanja pesticida i plastifikatora kao što su triklozan i nonilfenol, nije bila zadovoljavajuća (< 50 %) (Behera i sur., 2013; Melo-Guimarães i sur., 2011). Proces razgradnje određenih ECs mehanizmom biodegradacije odvija se u aeracijskom bazenu uz prisutnost otopljenog kisika i zajednice mikroorganizama iz aktivnog mulja (Saidulu i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

4.2.2. Reaktor s pokretnim slojem biofilma

Proces biološke obrade otpadnih voda koji je pokazao dobru učinkovitost uklanjanja određenih onečišćivača, ponajviše farmaceutski aktivnih spojeva, je reaktor s pokretnim slojem biofilma. Sadrži biofilmove koji rastu na malim bio-nosačima (promjera 1-4 cm) koji su suspendirani i pomiješani u reaktoru (Casas i sur., 2015). Prednost takvog reaktora je u njegovoj kompaktnosti i robusnosti metode obrade otpadnih voda gotovo jednakoj kao i kod procesa s aktivnim muljem. Reaktor s pokretnim slojem biofilma pokazao je bolju učinkovitost uklanjanja (veću od 85 %) za ibuprofen, ketoprofen, salicilnu kiselinu i bisfenol-A. Dok je za diklofenak primijećen vrlo nizak postotak uklanjanja (manje od 45 %) (Tang i sur., 2017; Falås i sur., 2013). Varijacije u promatranoj učinkovitosti uklanjanja ECs ovise prvenstveno o elektron donorskoj funkcionalnoj skupini određenih spojeva (Saidulu i sur., 2021).

4.2.3. Prokapni filter

Prokapni filter je nepomičan sustav koji sadrži fiksirani plastični ili neki drugi inertan medij koji daje potporu mikrobnj populaciji. Mehanizam rada bazira se na protjecanju otpadne vode preko fiksiranog medija pri čemu ona polagano kapa što daje vremena mikroorganizmima da provedu razgradnju organskog materijala (Saidulu i sur., 2021). Unatoč brojnim prednostima kao što su lako rukovanje, manja potreba za energijom, mehanizam samopročišćavanja i bolje

zgušnjavanje mulja, pokazuje znatno manju prosječnu učinkovitost uklanjanja od procesa s aktivnim muljem. Sukladno tome, svega nekoliko izvora izvješćuje o primjeni prokapskog filtera za uklanjanje ECs. Na temelju tih izvora uočena je dobra učinkovitost uklanjanja farmaceutski aktivnih spojeva kao što su diklofenak (72 %), ibuprofen (> 84 %) i ketoprofen (70 %), dok je kod proizvoda za osobnu njegu primijećeno gotovo potpuno uklanjanje salicilne kiseline (Saidulu i sur., 2021; K'oreje i sur., 2020; Lin i sur., 2009).

4.2.4. Izgrađena močvarna područja

Izgrađena močvarna područja predstavljaju ekonomičnu alternativu konvencionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih koji ističu procese koji se odvijaju u prirodnim močvarnim okruženjima s ciljem unaprijeđena njihove sposobnosti obrade (Ávila i sur., 2010). Sadrže vodu, supstrate, biljke i mikroorganizme. Prikladni su za uklanjanje novonastalih onečišćivača kao što su farmaceutski aktivni spojevi i proizvodi za osobnu njegu zbog mogućnosti pretvorbe onečišćivača u bezopasne nusproizvode ili esencijalne hranjive tvari. Tako razvijena močvarna područja pokazala su relativno visoku učinkovitost uklanjanja navedenih spojeva (> 80 %) (Ávila i sur., 2015). Pretvorba ciljanih onečišćivača uključuje različite mehanizme, kao što su bidoegradacija, fotodegradacija, isparavanje, adsorpcija supstrata i dr. (Saidulu i sur., 2021). Među parametrima koji utječu na učinkovitost izgrađenih močvarnih područja istraživanja su pokazala da maksimalno uklanjanje niza novonastalih onečišćivača ovisi prvenstveno o raspoloživosti kisika i interakciji između adsorbenata (Rathi i sur., 2021).

4.2.5. Membranski bioreaktor

Membranski bioreaktor je tehnologija biološke obrade otpadnih voda u kojoj je proces s aktivnim muljem kombiniran sa procesom membranske separacije (Grandclement i sur., 2017). Visoka kvaliteta otpadne vode nakon primijenjenog procesa daje mu prednost u odnosu na ostale konvencionalne metode obrade. Osnovni mehanizmi uklanjanja određenih ECs-a su biodegradacija, sorpcija i hlapljivost (isparavanje) (Saidulu i sur., 2021). Različiti izvori pokazuju da se određeni farmaceutski aktivni spojevi kao što su ibuprofen, ketoprofen, atenolol i dr. učinkovito uklanjaju ovom metodom (> 85 %) dok za diklofenak pokazuju nezadovoljavajuće rezultate (Prasertkulsak i sur., 2016; Nguyen i sur., 2013; Sipma i sur., 2010). Visoki postotak uklanjanja primijećen je za EDCs poput nonilfenola i bisfenola-A, dok

je za neke spojeve poput triklozana i salicilne kiseline uočena gotovo potpuna učinkovitost uklanjanja (> 90 %) (Prasertkulsak i sur., 2016). Također, membranski bioreaktor je pogodna metoda za uklanjanje spojeva koji su djelomično uklonjeni već prilikom konvencionalne obrade (mogućnost redukcije mikroonečišćivača čak do 50 %), no za spojeve koji su u potpunosti razgrađeni konvencionalnim metodama ili u slučaju teško razgradivih spojeva, ne pokazuju značajnu učinkovitost (Grandclement i sur., 2017; Hai i sur., 2011).

4.3. Kemijski procesi obrade otpadne vode

Kemijski procesi obrade koriste razna kemijska sredstva (ozon, vodikov peroksid, klor), metalne okside i katalizatore na bazi prijelaznih metala u svrhu pretvorbe onečišćivača u manje štetne i kontrolirane ili lakše biorazgradive spojeve (Dhangar i Kumar, 2020). U nekim slučajevima mehaničke i biološke metode obrade nisu dostatne da omogućе ispuštanje obrađene vode u vodene sustave pa tada kemijske metode postaju izrazito korisne (Ahmed i sur., 2021). Neke od kemijskih metoda obrade su ionska izmjena, kloriranje, ultra ljubičasto zračenje (UV), neutralizacija i dr. (Collivignarelli i sur., 2018).

Osim navedenih kemijskih metoda primjenjuju se i oksidacijske metode obrade. Općenito kemijska oksidacija je proces koji se može koristiti u svrhu razgradnje onečišćivača s ciljem smanjenja njihove koncentracije u otpadnoj vodi (Ahmed i sur., 2021). Oksidacijski procesi klasificirani su u dvije osnovne kategorije: konvencionalni oksidacijski procesi i napredni oksidacijski procesi (AOPs, *engl. Advanced Oxidation Processes*) (Dhangar i Kumar, 2020).

4.3.1. Konvencionalni oksidacijski procesi

4.3.1.1. Fotoliza

Tijekom procesa fotolize dolazi do dezintegracije onečišćivača putem svjetlosti (najčešće UV) ili radijacije. U procesu nastaju hidroksilni slobodni radikali kao posljedica razgradnje molekula vode putem elektromagnetskog zračenja. Fotoliza se može provesti na dva načina: direktnom fotolizom (izravna adsorpcija fotona na ECs) ili indirektnom fotolizom (razgradnja u prisutnosti fotosenzibilizatora kao što je vodikov peroksid) (Dhangar i Kumar, 2020). Oba postupka pokazuju dobru učinkovitost uklanjanja različitih ECs-a, a prednost cijele metode očituje se u ne korištenju katalizatora ili drugih oksidirajućih sredstava što smanjuje troškove vezane uz kemijske procese. Unatoč prednostima, u slučaju nekih organskih spojeva koji djeluju kao fotosenzibilizatori, fotoliza se pokazala kao manje učinkoviti proces (Ahmed i sur., 2021).

4.3.1.2. Ozonizacija

Ozonizacija je kompleksan oksidacijski proces koji se koristi u svrhu povećanja biorazgradivosti u sustavima za obradu otpadnih voda (Dhangar i Kumar, 2020). Glavno oksidacijsko sredstvo je ozon, poznat kao jak oksidans koji se može koristiti u brojnim kemijskim reakcijama kako sa organskim tako i anorganskim spojevima (Ahmed i ostali, 2021). Negativne strane primjene ozonizacije su visoka cijena, niska iskoristivost, kraći vijek trajanja te mogućnost nastanka toksičnih nusprodukata. Bez obzira na nedostatke, najnovija istraživanja tvrde da se smanjenjem navedenih posljedica, katalitički ozonizacijski proces može smatrati obećavajućom tehnologijom obrade otpadnih voda (Ahmed i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

4.3.1.3. Fenton-ov proces

Fenton-ov proces je oksidacijski proces u kojem reakcijom između iona željeza i vodikova peroksida (H_2O_2) nastaju hidroksilni radikali. Poznat je kao učinkovit proces uništavanja toksičnih organskih spojeva i smanjenja koncentracije teških metala prisutnih u otpadnim vodama. Također, smatra se održivom metodom obrade otpadne vode obzirom na obilje i netoksičnost željeza kao jednog od reaktanata. Sa ekološkog stajališta, Fenton-ov proces pokazao se i ekološki prihvatljivim procesom u smislu filtracije, odvodnjavanja i poboljšanja svojstava otpadnih voda. Međutim, za razliku od ozonizacije, Fenton-ov proces pokazuje manju učinkovitost uklanjanja ECs-a, neželjeno iskorištenje hidroksilnih iona ($OH\cdot$) te rizičnost i troškove transporta, rukovanja i skladištenja reagenasa. Iz tog su razloga potrebne daljnje izmjene i unaprjeđenja postojećih procesa obrade otpadnih voda (Ahmed i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

4.3.2. Napredni oksidacijski procesi

Obzirom na nedostatke konvencionalnih oksidacijskih procesa, u posljednje vrijeme povećala se potreba za primjenom tzv. naprednih oksidacijskih procesa (AOPs, *engl. Advanced Oxidation Process*) u svrhu poboljšanja obrade otpadne vode koja sadrži nefleksibilne i teško uklonjive organske spojeve. Visoka reaktivnost oksidansa kao što su ozon i radikalne vrste omogućuje pretvorbu onečišćivača, koji nisu uklonjeni konvencionalnim metodama, smanjujući na taj način negativne posljedice njihova ispuštanja u okolišne vode (Ahmed i sur., 2021; Villarín i Merel, 2020).

Foto- Fenton-ov proces, fotokataliza, ultraljubičasto zračenje i drugi, neki su od važnijih naprednih pristupa obrade otpadnih voda (Ahmed i sur., 2021).

4.3.2.1. Foto-Fenton-ov proces

Foto-Fenton-ov proces je proces u kojem kombinacijom Fenton-ovog procesa i ultraljubičastog zračenja ili sunčeve svjetlosti dolazi do nastanka hidroksilnih radikala kao posljedica reakcije vodikova peroksida (H_2O_2) u prisutnosti željeza (Fe). Ovaj proces pokazao se učinkovitim metodom uklanjanja raznih ECs-a osobito farmaceutski aktivnih spojeva, antibiotika i pesticida. Također, foto-Fenton-ov proces može se odvijati pri optimalnim pH uvjetima (kiselu/gotovo neutralno) što omogućuje veću proizvodnju hidroksilnih iona čime se pospješuje razgradnja zagađivača u otpadnoj vodi. Međutim, obzirom da proizvodnja sekundarnih spojeva od klora ovisi o količini dostupnih hidroksilnih radikala, foto-Fenton-ov proces ne smatra se istaknutom metodom pročišćavanja otpadnih voda (Ahmed i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

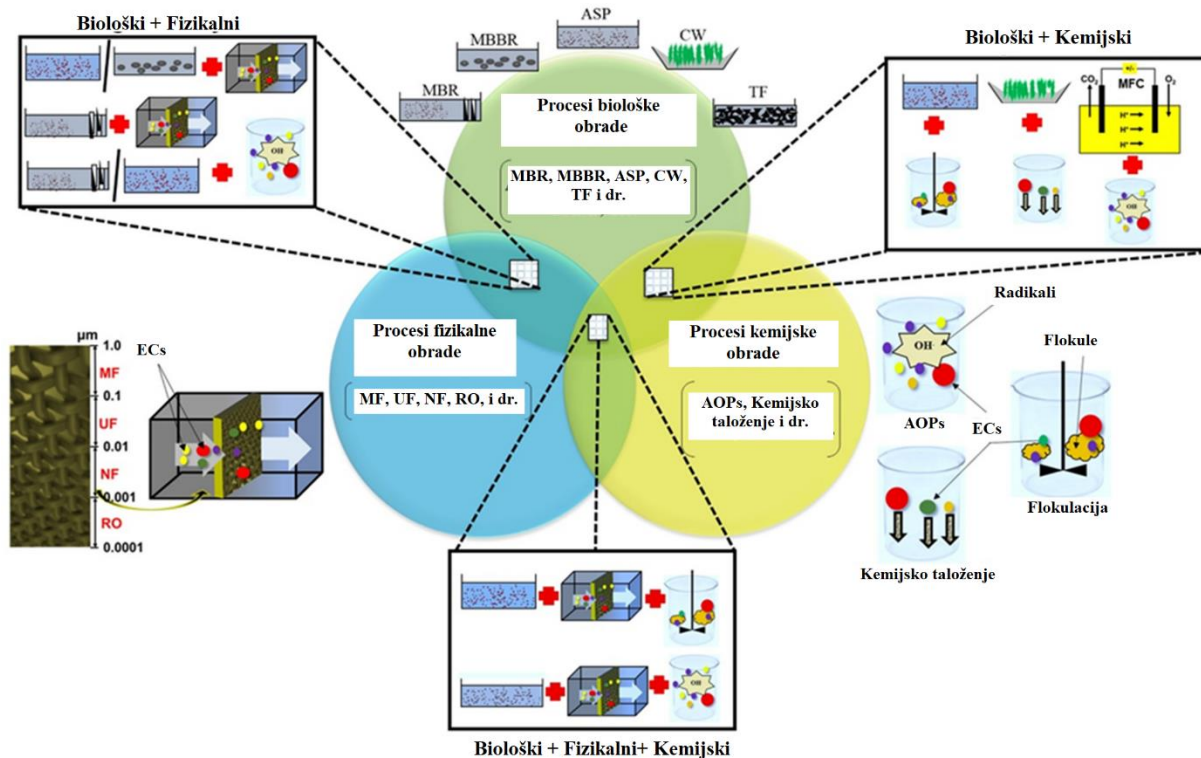
4.3.2.2. Fotokataliza

Kako bi se upotpunili nedostaci i riješio problem spore razgradnje onečišćivača prilikom fotolize, razvijen je proces u kojem do pretvorbe kemijskih spojeva dolazi aktivacijom katalizatora pomoću energije svjetlosti (Dhangar i Kumar, 2020). Taj se proces naziva fotokataliza. Dosadašnja istraživanja pokazala su da fotokataliza uz titanij dioksid (TiO_2) kao katalizator, predstavlja jednu od najistraživanijih naprednih oksidacijskih metoda koja pokazuje sposobnost uklanjanja onečišćivača i mikroorganizama iz otpadnih voda (Ahmed i sur., 2021). Prednost ove metode je niža cijena, mogućnost ponovnog korištenja katalizatora, odvijanje procesa pri nižoj temperaturi od sobne i tlaku i sposobnost ozračivanja katalizatora putem sunčeve svjetlosti. Jedini nedostatak ovog naprednog oksidacijskog procesa je ne mogućnost ravnomjernog zračenja cijele površine katalizatora te proces odvajanja katalizatora nakon njegova iskorištenja radi ponovne upotrebe (Ahmed i sur., 2021).

4.4. Hibridne metode obrade ECs-a

Unatoč širokoj primjeni, i konvencionalni i napredni oksidacijski procesi imaju nedostatke – visoki troškovi održavanja i izvođenja procesa te povećani zahtjevi za energijom. Iz tog su razloga proučavani i otkriveni hibridni procesi obrade otpadnih voda u kojima je kombinacijom fizikalnih, bioloških i kemijskih postupaka obrade olakšano učinkovito uklanjanje raznih ECs-a (slika 3). Ti su procesi bazirani na hibridizaciji (križanju) bioloških metoda, a mogu se

podijeliti na: hibridne biološko-fizikalne, biološko-kemijske i biološko-fizikalno-kemijske procese. Također, brojna istraživanja dokazala su da navedeni procesi smanjuju potrošnju energije, pridonose uklanjanju biorazgradivih organskih spojeva iz otpadne vode te pokazuju dobru održivost i učinkovitost odvajanja ECs-a iz otpadnih voda (Ahmed i sur., 2021; Saidulu i sur., 2021).



Slika 3. Vennov dijagram za različite biološke, fizikalne i kemijske metode obrade te hibridizaciju procesa (prilagođeno prema Saidulu i sur., 2021)

4.4.1. Hibridni biološko-fizikalni procesi

Pod pojmom biološko-fizikalni hibridni procesi podrazumijevaju se biološki procesi kao što su proces s aktivnim muljem, membranski bioreaktor, reaktor s pokretnim slojem biofilma i dr., kombinirani sa fizikalnim procesima obrade kao što su reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF) i/ili ultrafiltracija (UF).

Kao što je već istaknuto, membranski bioreaktori pokazuju dobru učinkovitost uklanjanja hidrofилnih i lako razgradivih ECs-a, dok za hidrofobne i biološki postojane spojeve to nije slučaj. Nadalje, ciljani onečišćivači uklanjanju se filtracijskim membranama (NF/UF/RO) koristeći mehanizam začepjenja pora, unutarnjeg taloženja, elektrostatskih privlačenja,

hidrofobne adsorpcije te zadržavanja molekula većih od veličine pora membrana. Prema Saidulu i sur. (2021), kombinacijom MBR i RO učinkovitost uklanjanja onečišćivača znatno je porasla, od 85 % do 100 %, što navedenom procesu daje prednost u odnosu na MBR-NF proces. Također, primijećeno je da su farmaceutski aktivni spojevi poput ibuprofena, diklofenaka i dr. gotovo u potpunosti uklonjeni iz otpadne vode koristeći MBR-RO hibridan proces. Osim iznad navedenih, drugi važniji ECs-i koji pokazuju visok postotak uklanjanja (>98 %) pomoću MBR-RO i MBR-NF hibridnih procesa su pesticidi i EDCs-i, uz iznimku bisfenola-A čiji postotak iznosi manje od 90% (Saidulu i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

Drugi važan biološki proces koji se kombinira sa membranskim procesima je proces s aktivnim muljem. Proces s aktivnim muljem je konvencionalan proces koji se uglavnom koristi zbog sposobnosti mineralizacije spojeva iz različitih otpadnih voda. No, zbog njegova ograničenog kapaciteta razgradnje novonastalih onečišćivača razvijena je alternativna, znatno izglednija metoda (Ahmed i sur., 2021) –hibridna metoda koja uključuje kombinaciju procesa s aktivnim muljem, ultrafiltraciju i flokulaciju. Predstavlja održivu metodu za uklanjanje određenih ECs-a kao što su farmaceutski aktivni spojevi i EDCs-i sa postotkom većim od 98 %, dok za uklanjanje pesticida, kao što je triklozan, nije toliko učinkovita (<77 %) (Melo-Guimarães i sur., 2013). U usporedbi sa konvencionalnim procesom s aktivnim muljem, kombinirane hibridne metode osiguravaju smanjenu potrošnju energije i proizvodnje aktivnog mulja, manji volumen reaktora i veću kakvoću efluenta (Ahmed i sur., 2021; Dhangar i Kumar, 2020).

4.4.2. Hibridni biološko-kemijski procesi

Posljednjih desetljeća razvijeni su i hibridni biološko-kemijskih procesi s ciljem povećanja postotka uklanjanja teško razgradivih ECs-a. Neki od tipova hibridnih biološko-kemijskih procesa pokazani su u tablici 2. Različita karakteristična svojstva naprednih oksidacijskih procesa (Foto-Fentonov proces, ozonizacija, ultrazvučno zračenje i dr.) iskorištena su za poboljšanje učinkovitosti obrade i uklanjanja ECs-a putem bioloških procesa (Dhangar i Kumar, 2020).

Tablica 2. Hibridni sustav s naprednim oksidacijskim procesima (AOPs) (Dhangar i Kumar, 2020; Ensano i sur., 2017; Secondes i sur., 2014; Ibáñez i sur., 2013; Nguyen i sur., 2013; Kimura i sur., 2012)

Proces obrade	Vrsta ECs-a	Izvor ECs-a	Prosječna učinkovitost uklanjanja (%)
MBR + UV oksidacija	Tvari koje remete rad endokrinog sustava	Sintetičke otpadne vode	98,4
	Pesticidi		97,3
	Farmaceutski spojevi		95,3
Elektrokemijski proces + MBR	Farmaceutski spojevi (antibiotici)	Otpadne vode	74
UF + AC + Ultrazvuk	Farmaceutski spojevi (antibiotici)	Sintetičke otpadne vode	99,5
AS + Gama zračenje	Farmaceutski spojevi	Sustavi za obradu otpadnih voda	100
Ozonizacija + Ultrazvuk	Farmaceutski spojevi	Sustavi za obradu otpadnih voda	86
	Droge		100
	Antibiotici		76
	Protuupalni lijekovi		100

Jedan od istraživanih hibridnih procesa je membranski bioreaktor u kombinaciji sa UV oksidacijskim procesom. Membranski bioreaktor ima sposobnost uklanjanja biorazgradivih i hidrofobnih spojeva, dok UV oksidacijski proces pokazuje dobru sposobnost uklanjanja biološki postojećih i hidrofilnih spojeva. Njihovom kombinacijom moguće je ukloniti velik broj tvari koje remete rad endokrinog sustava, pesticide, salicilnu kiselinu i razne farmaceutski aktivne spojeve u postotku većem od 92 % (tablica 2). Osim toga, primjenom UV oksidacijskog procesa, kao koraka poliranja, i zbog propusnosti membranskog bioreaktora moguće je poboljšati učinkovitost svih hibridnih procesa obrade (Dhangar i Kumar, 2020).

Drugi istaknuti hibridni proces je kombinacija ultrazvuka i ozonizacije (O_3) kao predtretman otpadne vode koja ulazi u membranski bioreaktor. Najučinkovitiji je proces za uklanjanje droga i protuupalnih lijekova iz otpadne vode sustava za obradu otpadnih voda sa sposobnošću uklanjanja od 100 % (tablica 2) (Saidulu i sur., 2021; Ibanez i sur., 2013). Tim je postupkom omogućeno poboljšano uklanjanje farmaceutski aktivnih spojeva, smanjuje se koncentracija izvanstaničnih polimernih tvari iz otpadne vode koje prijanjanju za membranski bioreaktor uzrokujući njegovo obrastanje. U ispitivanim radnim uvjetima, cijeli hibridni sustav pokazao je učinkovitost uklanjanja navedenih spojeva u rasponu od 80 % do 90 % (Saidulu i sur., 2021; Ibanez i sur., 2013).

Ostali važni hibridni biološko-kemijski procesi koji pokazuju visok postotak uklanjanja (Tablica 2) farmaceutskih spojeva iz otpadne vode i sustava za obradu otpadnih voda su elektrokemijski proces u kombinaciji sa membranskim bioreaktorom, proces koji uključuje ultrafiltraciju, aktivni ugljen i ultrazvuk i proces s aktivnim muljem u kombinaciji sa gama zračenjem (Dhangar i Kumar, 2020).

4.4.3. Hibridni biološko-fizikalno-kemijski procesi

Primjena hibridnih biološko-fizikalno-kemijskih procesa pokazala se veoma obećavajućom obzirom na prednosti tih pojedinačnih procesa obrade otpadnih voda (Saidulu i sur., 2021). Prema istraživanjima, procesi na osnovu membranskih bioreaktora u kombinaciji sa nanofiltracijom ili reverznom osmozom te naprednim UV oksidacijskim procesom, visoko su učinkoviti procesi za uklanjanje različitih vrsta novonastalih onečišćivača kao što su tvari koje remete rad endokrinog sustava, pesticidi, antibiotici i drugi farmaceutski spojevi. Međutim, prepreke kao što su energetske zahtjevi, obrastanje membrane i visoki troškovi procesa također moraju biti ozbiljno razmotreni (Dhangar i Kumar, 2020).

Kombinacijom bioloških procesa sa flokulacijom i ultrafiltracijskim procesima moguće je gotovo u potpunosti ukloniti odabrane farmaceutski aktivne spojeve kao što su ibuprofen, salicilna kiselina i dr., dok za uklanjanje ketoprofena i diklofenaka iznosi gotovo 90%. Istovremeno, kombinacija ovih procesa pokazala je vrlo nizak učinak uklanjanja pesticida i tvari koje remete rad endokrinog sustava (Saidulu i sur., 2021). Dobru moć uklanjanja fotorazgradivih spojeva kao što su diklofenak i triklozan, pokazuje hibridan proces koji uključuje filtraciju, UV zračenje i kloriranje u kombinaciji sa biološkim postupcima obrade (Dhangar i Kumar, 2020).

5. Zakonodavstvo u području ECs-a

S obzirom na nedostatak odgovarajućih regulatornih smjernica, novonastali onečišćivači ispuštaju se u vodene sustave bez odgovarajućih mjera predostrožnosti.

Pravilnicima i direktivama propisane su dozvoljene granične vrijednosti onečišćujućih tvari u industrijskim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje te svih pročišćenih i nepročišćenih voda koje se ispuštaju u vodene sustave.

Općenito, komunalne otpadne vode jedan su od glavnih izvora onečišćenja vodenih sustava ako nisu prikupljane i obrađivane na odgovarajući način te zajedno sa drugim otpadnim vodama utječu na kvalitetu morske i slatke vode te predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i biološku raznolikost. U skladu s time, Europske komisija (*engl. European Commission*) je prije 30-tak godina donijela Direktivu Vijeća 91/271/EEZ o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (SL L 135, 30.5.1991, str. 40.-52.) kojom su utvrđeni minimalni zahtjevi za prikupljanje, pročišćavanje i ispuštanje otpadnih voda primijenjene na područje cijele Europske Unije (EU). Sukladno direktivama Europske Unije i na temelju članka 70. stavka 4. Zakona o vodama (Narodne novine, 66/2019) donesen je Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (Pravilnik, 2020). Prema članku 4. Pravilnika o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda te se vrijednosti utvrđuju dozvoljenim koncentracijama onečišćujućih tvari i/ili opterećenja u otpadnim vodama. Također, prilikom ispuštanja pročišćenih komunalnih otpadnih voda važno je odrediti i postotak smanjenja onečišćenja na uređaju za pročišćavanje istih. Izvješće o stanju provedbe i programima za provedbu (kako se zahtijeva člankom 17.) Direktive Vijeća 91/271/EEZ o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda daje jasan prikaz rezultata usklađenosti s člancima 3. (prikupljanje), 4. (sekundarno pročišćavanje) i 5. (strože pročišćavanje) po državama članica EU (Pravilnik, 2020).

Na temelju podataka i izvješća europske komisije, potvrđena je usklađenost valjanih zakona o vodama u Republici Hrvatskoj sa direktivama Europske Unije. Primjer usklađenosti hrvatskih zakona sa direktivama EU je Okvirna direktiva o vodama (WFD, *engl. Water framework directive*). Okvirna direktiva o vodama je primarni zakon za zaštitu voda u Europi kojim se osigurava integrirani pristup upravljanju vodama reguliranjem onečišćujućih tvari i utvrđivanjem odgovarajućih regulatornih standarda. U Direktivi (2000/60/EZ, 2009) Europskog parlamenta i vijeća navedeni su osnovni kriteriji i okviri za djelovanje Zajednice u području vodne politike. Cilj direktive je održavanje i unaprjeđivanje vodenog okoliša u Zajednici te postizanje uklanjanja prioriternih opasnih tvari koje predstavljaju prijetnju vodenom okolišu, a samim time utječu i na čovjeka. Kako bi se postiglo smanjenje

koncentracije opasnih tvari, a samim time i novonastalih onečišćivača u vodenom okolišu na vrijednosti bliske onima koje se u njemu prirodno pojavljuju, u Direktivi 2013/39/EC europskog parlamenta i vijeća ustanovljeno je 33 prioriternih tvari koje predstavljaju opasnost za vodeni okoliš. Također, preispitivanjem popisa navedenih tvari od strane Komisije u skladu s člankom 16. stavkom 4. Direktive 2000/60/EZ, i člankom 8. Direktive 2008/105/EZ, ustanovljene su neke novoutvrđene tvari s kojima bi se trebalo prioritetno postupati.

U skladu s time, u tablici 3 navedeno je 45 prioriternih tvari, među kojima su označene one koje nose naziv prioriternu opasnu tvar. Općenito Komisija utvrđuje popis praćenja tvari s ciljem budućeg određivanja prioriteta, a države članice nakon praćenja svih tvari sa popisa u razdoblju od 12 mjeseci izvješćuju Komisiju o dobivenim rezultatima. Glavnu ulogu u izvršavanju ovlasti delegiranih akata ima Komisija koja ih istovremeno priopćuje Europskom parlamentu i vijeću.

Tablica 3. Popis prioriternih tvari u području vodne politike (prema WFD, 2013)

Broj	Naziv tvari	Utvrđena kao prioriterna opasna tvar
(1)	Alaklor	
(2)	Antracen	Da
(3)	Atrazin	
(4)	Benzen	
(5)	Bromirani difenl-eteri	Da
(6)	Kadmij i njegovi spojevi	Da
(7)	Kloroalkani, C ₁₀₋₁₃	Da
(8)	Klorofenvinfos	
(9)	Klorpirifos (klorpirifos-etil)	
(10)	1,2-dikloroetan	
(11)	Diklorometan	
(12)	Di(2-etilheksil)ftalat (DEHP)	Da
(13)	Diuron	
(14)	Endosulfan	Da
(15)	Fluoranten	
(16)	Heksaklorobenzen	Da
(17)	Heksaklorobutadien	Da
(18)	Heksaklorocikloheksan	Da
(19)	Izoproturon	
(20)	Olovo i njegovi spojevi	
(21)	Živa i njezini spojevi	Da
(22)	Naftalen	
(23)	Nikal i njegovi spojevi	
(24)	Nonilfenoli	Da
(25)	Oktifenoli	

Broj	Naziv tvari	Utvrđena kao prioritarna opasna tvar
(26)	Pentaklorobenzen	Da
(27)	Pentaklorfenol	
(28)	Poliaromatski ugljikovodici (PAH)	Da
(29)	Simazin	
(30)	Tributilkositreni spojevi	Da
(31)	Triklorobenzeni	
(32)	Triklorometan (kloroform)	
(33)	Trifluralin	Da
(34)	Dikofol	Da
(35)	Perfluorooktan sulfonička kiselina i njezini derivati (PFOS)	Da
(36)	Kinoksifen	Da
(37)	Dioksini i spojevi poput dioksina	Da
(38)	Aklonifen	
(39)	Bifenoks	
(40)	Cibutrin	
(41)	Cipermetrin	
(42)	Diklorvos	
(43)	Heksabromociklododekan (HBCDD)	Da
(44)	Heptaklor i heptaklor epoksid	Da
(45)	Terbutrin	

6. Zaključak

Ovaj rad predstavlja pregled izvora, pojavnosti i eko-toksikoloških učinaka različitih ECs kao i održive tehnologije obrade za njihovo uklanjanje iz otpadne vode. Iako se većina novonastalih onečišćivača u vodenom okolišu pojavljuje u koncentracijama nižim od onih koje bi mogle imati izravan negativan utjecaj na ekosustav, rizik koji predstavljaju u vodenom okolišu posljedica je njihove prisutnosti u obliku kompleksnih spojeva i dugotrajne izloženosti. Većina ECs kao što su farmaceutski aktivni spojevi, tvari koje remete rad endokrinog sustava, proizvodi za osobnu njegu, pesticidi i dr., posljednjeg desetljeća, postaju sveprisutni u vodenom okruženju, predstavljajući značajan toksični učinak na vodenu floru i faunu te posljedično negativan utjecaj na zdravlje ljudi. Sve veća pojava i utjecaj na zdravlje, potaknuo je razvoj snažnog sustava za uklanjanje ovih teško razgradivih i toksičnih spojeva. Biološki postupci smatraju se prikladnim rješenjem za uklanjanje ECs iz otpadne vode zbog tehničke jednostavnosti i ekonomske isplativosti. Međutim, unatoč prednostima, većina bioloških procesa obrade pokazala je učinkovitost uklanjanja ECs od 60 do 70 % ili manje, što nije dovoljno za smanjenje njihove koncentracije ispod dopuštenih graničnih vrijednosti. Iz tog razloga, razvijene su hibridne metode obrade ECs. Izvedba takvih metoda temelji se na kombinaciji bioloških postupaka obrade sa npr. membranskim procesima (UF/NF/RO) i naprednim oksidacijskim procesima (Foto-Fenton-ov proces, fotokataliza). Na taj je način postignuto poboljšano uklanjanje većine ECs (> 95 %) iz otpadne vode kao i mogućnost razgradnje složenijih organskih spojeva. Pravilnicima i direktivama Europske Unije, propisane su granične vrijednosti onečišćujućih tvari u otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u javni sustav odvodnje. Međutim, zbog nedostatka regulatornih smjernica, novonastali onečišćivači se u vodene sustave ispuštaju bez odgovarajućih mjera predostrožnosti. Također, iako primjena hibridnih metoda obrade ECs u terenskim razmjerima dobiva veliku pozornost, zbog visoke učinkovitosti uklanjanja ECs, biološki postupci ostaju uobičajena praksa u mnogim zemljama. Nadalje, hibridne metode obrade zahtijevaju opsežna istraživanja i unaprjeđenje u genetskom inženjeringu kojim se može osigurati veća moć uklanjanja i razgradnje ECs te tehnička i financijska održivost tehnologija obrade. U tu svrhu i s ciljem smanjenja negativnih posljedica ispuštanja novonastalih onečišćivača u vodeni okoliš, u budućnosti je potrebno provesti dodatna istraživanja.

7. Literatura

- Direktiva 2000/60/EZ, Okvirna direktiva o vodama, Europskog parlamenta i Vijeća od 23. listopada 2000. o uspostavi okvira za djelovanje zajednice u području vodne politike 2009. str. 1–9.
- Ahmed, S.F., Mofijur, M., Nuzhat, S., Chowdhury, A.T., Rafa, N., Uddin, M.A., Inayat, A., Mahlia, T.M.I., Ong, H.C., Chia, W.Y., Show, P.L. (2021) Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *J. Hazard. Mater.* **416**:125912 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>
- Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sørensen, B. and Ternes, T.A., 2003. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environmental science & technology*, 37(18), pp.4021-4026. <https://doi.org/10.1021/es026192a>
- Ávila, C., Bayona, J.M., Martín, I., Salas, J.J. and García, J., 2015. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecological Engineering*, **80**, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.056>
- Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J.M., García, J. (2010) Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: An injection experiment. *Chemosphere* **81**, 1137–1142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.006>
- Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2016) Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res.* **94**, 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E. and Park, H.S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the total environment*, 409(20), pp.4351-4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **239**, 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Casas, M.E., Chhetri, R.K., Ooi, G., Hansen, K.M.S., Litty, K., Christensson, M., Kragelund,

- C., Andersen, H.R., Bester, K. (2015) Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water Res.* **83**, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.042>
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Benigna, I., Sorlini, S., Torretta, V. (2018) Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability* **10**(1), 1–21. <https://doi.org/10.3390/su10010086>
- Dhangar, K., Kumar, M. (2020) Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140320>
- Dolar, D., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Moreno, J., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Barceló, D. (2012) Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. *J. Hazard. Mater.* **239–240**, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.029>
- Ensano, B.M.B., Borea, L., Naddeo, V., De Luna, M.D.G. and Belgiorno, V., 2019. Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors. *Environmental science and pollution research*, *26*, pp.1103-1112 <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9097-z>
- Falås, P., Longrée, P., La Cour Jansen, J., Siegrist, H., Hollender, J., Joss, A. (2013) Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. *Water Res.* **47**(13), 4498–4506. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.010>
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Tushara Chaminda, G.G., An, A.K., Kumar, M. (2018) Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw. Sustain. Dev.* **6**, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- Grandclement, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Grandclement, C., Doumenq, P. (2017) From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Res.* **111**, 297–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S. (2012) Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Adv.* **2**, 6380–6388.

<https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>

Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K. (2010) Recalcitrant Industrial Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor (MBR). U: S Gorley (Editor) Handbook of membrane research: properties, performance, and application. pp 67–104. New York: Nova Science Publishers. <https://doi.org/10.1002/chin.201133280>

Ibáñez, M., Gracia-Lor, E.M.M.A., Bijlsma, L., Morales, E., Pastor, L. and Hernández, F., 2013. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of hazardous materials*, 260, pp.389-398. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.023>

Kimura, A., Osawa, M. and Taguchi, M., 2012. Decomposition of persistent pharmaceuticals in wastewater by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(9), pp.1508-1512. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.11.032>

K'oreje, K.O., Okoth, M., Van Langenhove, H. and Demeestere, K., 2020. Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead. *Journal of environmental management*, 254, 109752. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109752>

Lebedev, A.T., Mazur, D.M., Artaev, V.B., Tikhonov, G.Y. (2020) Better screening of non-target pollutants in complex samples using advanced chromatographic and mass spectrometric techniques. *Environ. Chem. Lett.* **18**, 1753–1760. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01037-2>

Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., Wang, Z. (2015) Overview of emerging contaminants and associated human health effects. *Biomed Res. Int.* **2015**:404796. <https://doi.org/10.1155/2015/404796>

Lin, A.Y.C., Yu, T.H. and Lateef, S.K., 2009. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1163-1169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.108>

Majumder, A., Gupta, B., Gupta, A.K. (2019) Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environ. Res.* **176**:108542. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108542>

Martínez-Alcalá, I., Guillén-Navarro, J.M. and Fernández-López, C., 2017. Pharmaceutical

- biological degradation, sorption and mass balance determination in a conventional activated-sludge wastewater treatment plant from Murcia, Spain. *Chemical Engineering Journal*, **316**, pp.332-340. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.048>
- Melo-Guimarães, A., Torner-Morales, F.J., Durán-Álvarez, J.C. and Jiménez-Cisneros, B.E., 2013. Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water science and technology*, **67(4)**, 877-885. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.640>
- Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E. and Nghiem, L.D., 2013. Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **85**, pp.474-482 <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.014>
- Parida, V.K., Saidulu, D., Majumder, A., Srivastava, A., Gupta, B., Gupta, A.K. (2021) Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. *J. Environ. Chem. Eng.* 105966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>
- Pena-Pereira, F., Bendicho, C., Pavlović, D.M., Martín-Esteban, A., Díaz-Álvarez, M., Pan, Y., Cooper, J., Yang, Z., Safarik, I., Pospiskova, K., Segundo, M.A., Psillakis, E. (2021) Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – A review. *Anal. Chim. Acta.* **1158**:238108. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.040>
- Pravilnik, 2020. Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva 3381, U: Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine 26, Zagreb.
- Rathi, B.S., Kumar, P.S., Show, P.L. (2021) A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *J. Hazard. Mater.* **409**:124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A. and Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, **323**, 361-380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rout, P.R., Zhang, T.C., Bhunia, P., Surampalli, R.Y. (2021) Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* **753**:141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>

- Ruiz, B., Cabrita, I., Mestre, A.S., Parra, J.B., Pires, J., Carvalho, A.P. and Ania, C.O., 2010. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, **256**(17), 5171-5175. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.086>
- Saidulu, D., Gupta, B., Gupta, A.K., Ghosal, P.S. (2021) A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**:105282. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105282>
- Secondes, M.F.N., Naddeo, V., Belgiorno, V. and Ballesteros Jr, F., 2014. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of hazardous materials*, **264**, pp.342-349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.039>
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J. and Rodriguez-Roda, I., 2010. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, **250**(2), pp.653-659. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.073>
- Sophia A., C., Lima, E.C. (2018) Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **150**, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Tang, K., Ooi, G. T. H., Litty, K., Sundmark, K., Kaarsholm, K. M. S., Sund, C., Christenson, M., Bester, K., & Andersen, H. R. (2017). Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) with intermittent feeding. *Bioresource Technology*, **236**, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.159>
- Villarín, M.C., Merel, S. (2020) Paradigm shifts and current challenges in wastewater management. *J. Hazard. Mater.* **390**:122139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122139>
- Wan, D., Wang, H., Pozdnyakov, I.P., Wang, C., Su, J., Zhang, Y., Zuo, Y., Dionysiou, D.D., Chen, Y. (2020) Formation and enhanced photodegradation of chlorinated derivatives of bisphenol A in wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* **184**:116002. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116002>

Izjava o izvornosti

Ja, Anita Ivek, 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.



(vlastoručni potpis)