

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Nina Čavarović, Klara Karadakić

Oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje MBR-NF/RO  
hibridnim postupkom

Zagreb, 2019.



Vlada  
Republike  
Hrvatske

**Izravna uporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama  
(ReHOHMem)**

*Projekt se financira u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine*

*\*Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*



REPUBLIKA HRVATSKA  
MINISTARSTVO ZAŠTITE  
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo znanosti  
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I  
ENERGETSKU UČINKOVITOST



**HRZZ**  
Hrvatska zaklada  
za znanost

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Davora Dolara i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

## POPIS SIMBOLA I KRATICA:

BPK<sub>5</sub> - biološka potrošnja kisika unutar 5 dana, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

CFU mL<sup>-1</sup> - broj kolonija u 1 mL, engl. *Colony forming units*

DOC - koncentracija otopljenog organskog ugljika, engl. *Dissolved organic carbon*,  
mg C L<sup>-1</sup>

EWG - elektron-odvlačeća grupa, engl. *Electron withdrawing groups*

EU - Europska Unija

ES - ekvivalent stanovnika

EC<sub>w</sub> - električna provodnost, μS cm<sup>-1</sup>

ENT - *Enterokokume*

EC - *Escherichia coli*

FAO - Organizacija za prehranu i poljoprivredu, engl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

HPLC-MS/MS - tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti s tandemom spektrometrija masa, engl. *High performance liquid chromatography - mass spectrometry*

IC - koncentracija anorganskog ugljika, engl. *Inorganic carbon*, mg C L<sup>-1</sup>

JRC - Zajednički istraživački centar (Europske komisije), engl. *Joint Research Centre*

K<sub>O/W</sub> - koeficijent razdjeljenja organske tvari u organsko/ anorganskom otapalu  
oktanol/voda

KOV - komunalna otpadna voda

KPK - kemijska potrošnja kisika, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

k<sub>biol</sub> - konstanta biološke razgradnje L gss<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>

MBR - membranski bioreaktor

MF - mikrofiltracija

MWCO - granična molekulska masa, engl. *Molecular weight cut-off*, Da

MDK - maksimalno dozvoljena koncentracija

NF - nanofiltracija

NTU - nefelometrijska turbidimetrijska jedinica za mutnoću

NOM - prirodna organska tvar, engl. *Natural organic matter*

PAR - kalijev adsorpcijski omjer, meq L<sup>-1</sup>

PO - prioritetna onečišćivala

PA - *Pseudomonas aeruginosa*

RO - reverzna osmoza

*R* - faktor separacije, %

SAR - natrijev adsorpcijski omjer, meq L<sup>-1</sup>

SPE - ekstrakcija čvrstom fazom, engl. *Solid phase extraction*

UF - ultrafiltracija

UPOV - uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

US EPA - Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država, engl. *United States Environmental Protection Agency*

TSS - ukupne suspendirane tvari, engl. *Total suspended solid*, mg L<sup>-1</sup>

TN - ukupan dušik, engl. *Total nitrogen*, mg N L<sup>-1</sup>

TDS - ukupne otopljene tvari, engl. *Total dissolved solids*, mg L<sup>-1</sup>

TCB - ukupne koliformne bakterije

TC - ukupna koncentracija ugljika, engl. *Total carbon*, mg C L<sup>-1</sup>

WHO - Svjetska zdravstvena organizacija, engl. *World Health Organization*

WMO - Svjetska meteorološka organizacija, engl. *World Meteorological Organization*

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	2
2.1. Opći ciljevi rada .....	2
2.2. Specifični ciljevi rada .....	8
3. MATERIJALI I METODE.....	14
3.1. Komunalna otpadna voda .....	14
3.2. Laboratorijski MBR uređaj .....	14
3.3. Laboratorijski NF/RO uređaj .....	17
3.4. Analiza vode i mulja.....	18
3.5. Mikrobiološka analiza .....	19
3.6. Određivanje prioriternih onečišćivala.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
4.1. Fizikalno-kemijski parametri .....	23
4.2. Mikrobiološki parametri .....	31
4.3. Prioritetna onečišćivala .....	32
4.3.1. Uklanjanje prioriternih onečišćivala MBR-om .....	33
4.3.2. Uklanjanje prioriternih onečišćivala NF/RO-om.....	35
4.4. Oporaba KOV-a .....	36
5. ZAKLJUČAK.....	39
6. ZAHVALE .....	41
7. POPIS LITERATURE .....	42
8. SAŽETAK.....	49
9. SUMMARY.....	51
10. ŽIVOTOPISI .....	53

## 1. UVOD

Dostupnost vode ključna je za opstanak čovječanstva i osiguravanje uvjeta za život. Porast populacije, pojava izraženih i učestalih klimatskih promjena te razvoj industrije vrše veliki pritisak na postojeće vodene resurse koji su dostatni tek u određenim dijelovima svijeta.<sup>1</sup> Potreba za oporabom vode postaje sve veća kao mogući odgovor na rastuće probleme i zahtjeve.<sup>2</sup>

Poljoprivreda je suočena s ozbiljnim nedostatkom vode ponajviše zbog činjenice da se više od 70% potrošnje svjetskih zaliha vode upravo koristi za navodnjavanje.<sup>3</sup> Kako bi se zadovoljile potrebe za vodom u poljoprivredi rješenje leži u posezanju za alternativnim izvorima kao što je primjerice komunalna otpadna voda (KOV). Pri tome, u svrhu dobivanja zdravstveno ispravnih poljoprivrednih proizvoda KOV, namijenjen za oporabu u svrhu navodnjavanja, mora zadovoljiti stoge kriterije. U Hrvatskoj ne postoje regulative za navodnjavanje te se koriste one definirane od Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i Europske Unije (EU). Velika pažnja usmjerena je također na praćenje i uklanjanje prioriternih onečišćivala (PO) iz voda s obzirom da poljoprivredna, industrijska i javna upotreba čiste vode rezultira stvaranjem otpadnih voda onečišćenim tim tvarima koje mogu toksične i i podložne bioakumulaciji. Stoga je izbor odgovarajuće tehnologije obrade KOV-a nužan za smanjenje njihova ispuštanja u okoliš.<sup>4</sup> U posljednje vrijeme velika se pažnja usmjerava na visoku učinkovitost obrade i kvalitetu efluenta koji se postižu membranskim bioreaktorom (MBR). Ova tehnologija pruža mogućnost učinkovitog uklanjanja mikroonečišćivala iz otpadnih voda uslijed biološke i fizikalne separacije na kojoj se temelji. Daljnji razvoj u obradi voda usredotočen je na povećanje dokazane učinkovitosti MBR-a koristeći hibridni pristup MBR-a i ostalih membranskih postupaka poput nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO).<sup>4</sup>

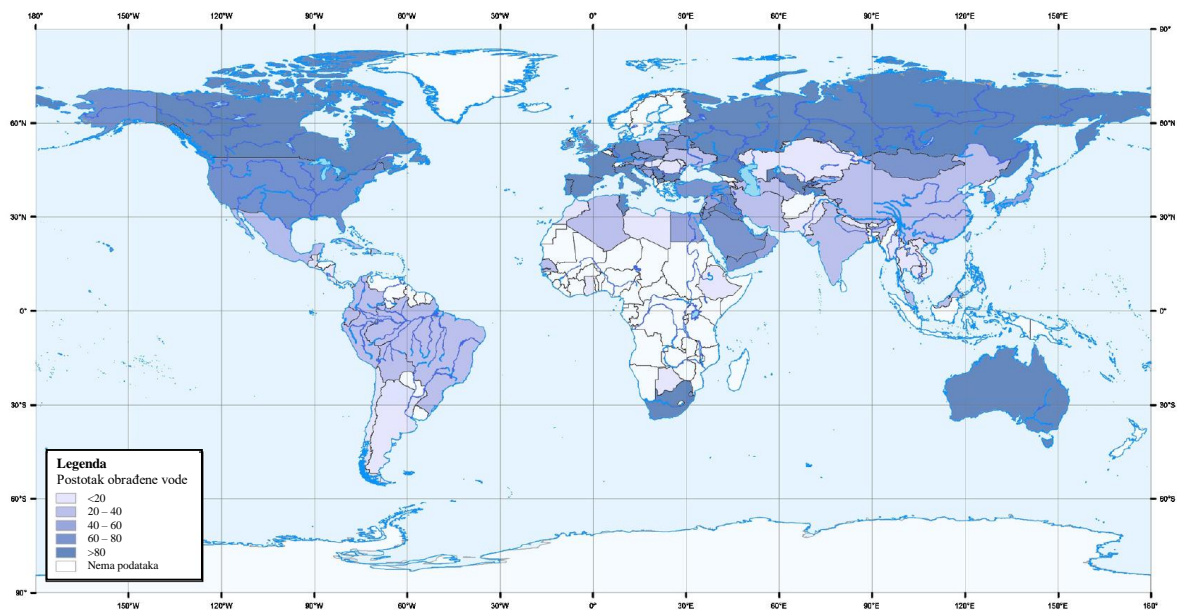
## 2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

### 2.1. Opći ciljevi rada

Važnost vode leži u svakom aspektu čovjekova života. Ona je u središtu programa održivog razvoja i kritična je u društveno-gospodarskom razvoju, održavanju ekosustava i samog ljudskog postojanja. Ključna je za poboljšanje zdravlja, dobrobiti i produktivnosti čovječanstva.<sup>5,6</sup> U zadnjih 25 godina goleme razlike u opskrbi vodom na Zemlji rezultirale su aktivnim djelovanjem međunarodnih organizacija (Ujedinjeni narodi, Svjetska banka, WHO, Organizacija za prehranu i poljoprivredu (FAO), Svjetska meteorološka organizacija (WMO)) i mnogih drugih u svrhu pobuđivanja svijesti znanstvenika, građana i političkih vođa o ograničenosti opskrbe vodom.<sup>7</sup> Ta ograničenja kao i sve lošija kvaliteta vode globalni su problemi koji se intenziviraju s daljnjim porastom potražnje za vodom i klimatskim promjenama. Količina otpadne vode nastala u kućanstvima, industriji i komercijalnim izvorima povećava se s povećanjem broja stanovnika, urbanizacijom, poboljšanjem životnog standarda i gospodarskim razvojem.<sup>8</sup> Iz tog razloga otpadna voda iz gradskih i prigradskih područja postaje sve važniji resurs za potencijalnu primjenu u poljoprivredi, osobito u zemljama s kroničnim nedostatkom vode.<sup>9,10</sup> Slika 2.1. prikazuje udio obrađenih otpadnih voda u svijetu. Klasifikacijom zemalja prema ekonomskim kategorijama (s niskim, nižim srednjim, višim srednjim i visokim dohotkom), vidljivo je da zemlje s visokim dohotkom obrađuju u prosjeku 70% proizvedene otpadne vode, dok zemlje s niskim dohotkom obrađuju tek 8% proizvedene otpadne vode.<sup>11</sup>

Dok se ukupna potrošnja vode za industriju i navodnjavanje u posljednjim desetljećima smanjila, korištenje vode za javnu opskrbu i dalje raste. U razdoblju između 1950. i 2005. godine, više se nego utrostručila količina vode korištena za javnu opskrbu dok se broj stanovništva udvostručio. Prisutnost hranjivih tvari (fosfor, kalij i dušik) u otpadnim vodama čini takve vode prikladne za ponovnu upotrebu (oporabu) u poljoprivredi.<sup>12,13</sup> Navodnjavanje poljoprivrednih površina pitkom vodom u iznosu od oko 70% predstavlja ozbiljno opterećenje u opskrbi vodom.<sup>14</sup> U Pakistanu se 26% nacionalne proizvodnje povrća navodnjava otpadnim vodama.<sup>15</sup> U Hanoi-ju 80% proizvodnje povrća potječe iz urbanih i prigradskih područja.<sup>16</sup> U Gani se neformalno navodnjavanje, koje uključuje razrjeđivanje otpadne vode iz rijeka i potoka, procjenjuje na 11 500 ha, što je područje veće od prijavljenog opsega formalnog navodnjavanja u zemlji.<sup>17</sup> U Meksiku se oko 260 000 ha navodnjava otpadnim vodama, uglavnom neobrađenim.<sup>18</sup>





**Slika 2.1.** Omjer obrađene otpadne vode i ukupno proizvedene otpadne vode (izražen u postocima) u svijetu.

Najvažniji ciljevi uporabe vode u poljoprivredi su osigurati dovoljnu količinu visokokvalitetne vode za proizvođače te osigurati zdravstvenu ispravnost poljoprivrednih proizvoda. Stoga u razvijenim zemljama javne ustanove određuju zahtjeve za kvalitetom vode uzimajući u obzir zdravstvene rizike i zahtijevajući pročišćavanje otpadnih voda u svrhu postizanja tih ciljeva. Postojanje integriranih programa za planiranu uporabu otpadnih voda zajednička je karakteristika razvijenih zemalja. U Europi, pročišćavanje KOV-a regulirano je Direktivom 91/271/CEE, a stupanj obrade prije primjene važan je čimbenik u planiranju, projektiranju i upravljanju sustavima za navodnjavanje obrađenim otpadnim vodama.<sup>9</sup> Upotreba otpadnih voda uvijek se mora odvijati unutar zakonskih granica. Oporaba otpadne vode može pomoći u rješavanju drugih izazova, uključujući proizvodnju hrane i industrijski razvoj.<sup>6</sup>

Pročišćavanje otpadnih voda i njihova upotreba u vlažnim regijama razvijenih zemalja, kao što su istočni dio Sjeverne Amerike, sjeverne Europe i Japana, motivirani su strogim propisima o ispuštanju otpadnih voda i javnim preferencijama u pogledu kvalitete okoliša. Sve veća konkurencija između industrijskih i domaćih sektora za ograničene slatkovodne resurse također je motivirala ulaganja u obradu i korištenje otpadnih voda. Obradena otpadna voda također se koristi za navodnjavanje, ali ova krajnja uporaba nije značajna na područjima bogatim vodom. Situacija je drugačija u sušnim i polusušnim područjima razvijenih zemalja,

kao što je zapad SAD-a, Australija i južna Europa, gdje se pročišćena otpadna voda koristi prvenstveno za navodnjavanje s obzirom na sve veću poljoprivrednu konkurenciju.<sup>11,19</sup>

Većina otpadnih voda nastalih u Europi (71%) je obrađena, djelomično zahvaljujući visokoj javnoj svijesti o zaštiti zdravlja i okoliša, tehnološkom napretku metoda pročišćavanja otpadnih voda, te ulaganjima vlada u sustave za pročišćavanje otpadnih voda. Osim toga, pravni i regulatorni okvir za upravljanje vodama i otpadnim vodama igra ključnu ulogu u podupiranju pročišćavanja otpadnih voda u regiji.<sup>14</sup> Potpune informacije o proizvodnji, obradi i uporabi otpadnih voda dostupne su samo za 10 zemalja Europe - Cipar, Francusku, Njemačku, Italiju, Maltu, Nizozemsku, Poljsku, Portugal, Španjolsku i Ujedinjeno Kraljevstvo. Za gotovo dvije trećine Europe dostupni su samo djelomični podaci uključujući Austriju, Belgiju, Bosnu i Hercegovinu, Bugarsku, Hrvatsku, Češku, Dansku, Grčku, Mađarsku, Irsku, Luksemburg, Kosovo, Monako, Crnu Goru, Makedoniju, Rumunjsku, Srbiju, Slovačku, Sloveniju, Švedsku i Švicarsku (Tablica 2.1.). Nema dostupnih podataka za Albaniju, Finsku, Island i Norvešku.<sup>11</sup>

Otpadne vode obrađene na odgovarajući način predstavljaju mogući resurs pri čemu se istodobno osigurava poštivanje zdravstvenih regulativa i zaštita okoliša. U zemljama sjeverne Europe od 1995. udio stanovništva izravno povezan s pogonima za pročišćavanje KOV-a prelazi 80%, od čega se 70% odnosi na tercijarni stupanj pročišćavanja gdje se KOV primarno koristi za primjenu u industriji.

Procjenjuje se da se u Republici Hrvatskoj sustavima javne odvodnje prikuplja oko 62% ukupnog utvrđenog opterećenja svih aglomeracija. Udio stanovništva u opterećenju tih aglomeracija (kako ukupnom tako i prikupljenom) je oko 70%, a ostatak se odnosi na gospodarske subjekte koji ispuštaju otpadne vode putem sustava javne odvodnje.<sup>20</sup>

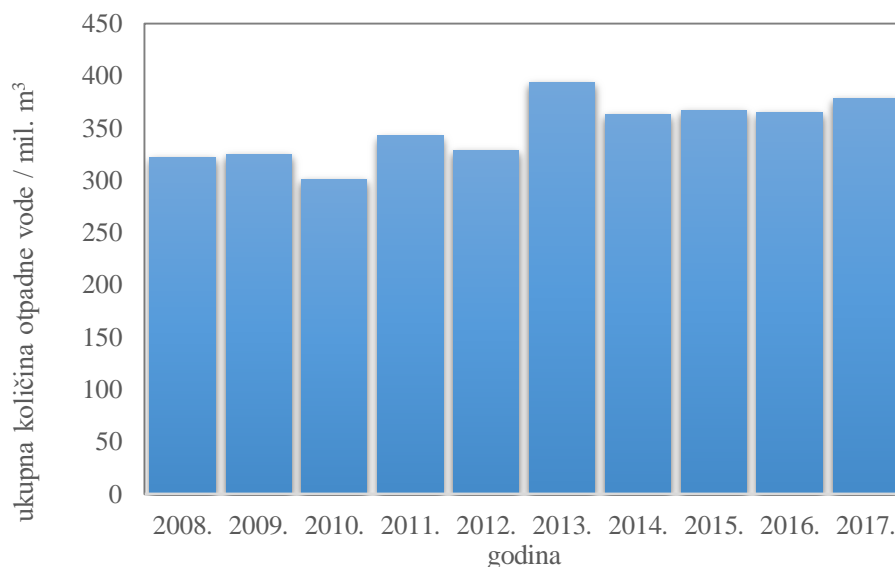
Slika 2.2. prikazuje promjenu ukupne količine otpadne vode iz javne kanalizacije u Republici Hrvatskoj od 2008. do 2017. godine od čega 40-60% ukupne količine čine domaćinstva dok 15-20% otpada na razne uslužne djelatnosti. Prvotno je pročišćavano 50%, no zadnjih par godina bilježi se porast na 70-80% od ukupne količine otpadne vode.<sup>20</sup>

U Hrvatskoj je izgrađeno oko 150 uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, ukupnog kapaciteta 4,33 milijuna ekvivalent stanovnika (ES), od čega 1,87 milijuna ES čine uređaji s I. stupnjem pročišćavanja, 2,14 milijuna ES uređaji s II. stupnjem pročišćavanja, te 0,32 milijuna ES s III. stupnjem pročišćavanja, što uvelike ovisi o tome gdje se ispušta pročišćena otpadna voda.<sup>20</sup>

**Tablica 2.1.** Prikaz proizvedenih, obrađenih i korištenih otpadnih voda u Europi<sup>10</sup>

Država	Proizvedena otpadna voda		Obradena otpadna voda		Korištena obradena otpadna voda	
	Godina	Volumen, km <sup>3</sup> god <sup>-1</sup>	Godina	Volumen, km <sup>3</sup> god <sup>-1</sup>	Godina	Volumen, km <sup>3</sup> god <sup>-1</sup>
<b>Austrija</b>	2009.	2,352	2006.	1,061	-	n.d.
<b>Belgija</b>	2003.	1,114	-	n.d.	2000.	0,003
<b>Bosna i Hercegovina</b>	2011.	0,065	2009.	0,003	-	n.d.
<b>Bugarska</b>	2009.	0,462	2007.	0,387	-	n.d.
<b>Hrvatska</b>	2011.	0,343	2011.	0,267	-	n.d.
<b>Cipar</b>	2005.	0,022	2007.	0,245	2008.	0,007
<b>Češka</b>	2009.	1,248	2010.	0,871	-	n.d.
<b>Danska</b>	-	n.d.	1998.	0,802	-	n.d.
<b>Francuska</b>	2004.	7,910	2004.	6,654	2004.	0,411
<b>Njemačka</b>	2007.	6,172	2007.	5,213	2000.	0,042
<b>Grčka</b>	-	n.d.	2007.	0,566	2000.	0,023
<b>Mađarska</b>	2004.	4,162	2006.	0,414	-	n.d.
<b>Irska</b>	-	n.d.	2007.	0,290	-	n.d.
<b>Italija</b>	2007.	3,926	2007.	3,901	2000.	0,233
<b>Kosovo</b>	2003.	0,0002	-	n.d.	-	n.d.
<b>Luksemburg</b>	2003.	0,090	2008.	0,040	-	n.d.
<b>Malta</b>	2009.	0,020	2003.	0,003	2000.	0,002
<b>Monako</b>	2009.	0,008	2009.	0,006	-	n.d.
<b>Crna Gora</b>	2009.	0,066	2009.	0,015	-	n.d.
<b>Nizozemska</b>	1991.	1,651	2009.	1,818	2000.	0,008
<b>Poljska</b>	2009.	2,198	2007.	1,174	2000.	0,003
<b>Portugal</b>	2009.	0,577	2009.	0,561	2000.	0,001
<b>Makedonija</b>	2010.	0,020	2010.	0,020	-	n.d.
<b>Rumunjska</b>	2009.	5,120	2007.	0,811	-	n.d.
<b>Srbija</b>	2011.	3,499	2011.	0,189	-	n.d.
<b>Slovačka</b>	2007.	0,580	1998.	0,484	-	n.d.
<b>Slovenija</b>	2010.	0,173	2010.	0,146	-	n.d.
<b>Španjolska</b>	2007.	5,204	2007.	4,570	2007.	0,487
<b>Švedska</b>	-	n.d.	2006.	0,539	-	n.d.
<b>Švicarska</b>	2005.	1,441	-	n.d.	-	n.d.
<b>Ujedinjeno Kraljevstvo</b>	2002.	4,019	2008.	3,806	2008.	0,164

n.d. – nije dostupno



**Slika 2.2.** Prikaz ukupne količine otpadne vode iz javne kanalizacije u RH od 2008. do 2017.<sup>20</sup>

U poljoprivrednoj proizvodnji, ali i drugim granama gospodarstva naše zemlje, gotovo redovito dolazi do pojave velikih šteta uslijed nepovoljnih vremenskih prilika, prije svega suše koja uzrokuje nedostatak vode. Ovakvo je stanje iz godine u godinu sve teže, posebice s aspekta klimatskih promjena, a teškoće u predviđanju posljedica postaju sve jače izražene. Upravo je voda jedan od glavnih faktora bez kojega nema uspješne biljne proizvodnje i koja je u manjku tijekom vegetacijskog razdoblja u našim krajevima gotovo svake godine. Ukupno gledajući, navodnjavanje se u ravničarskom dijelu Hrvatske može (i treba) primjenjivati kao dopunska mjera, dok se u primorskim, južnih krajevima zemlje navodnjavanje treba primjenjivati kao redovita mjera za gotovo sve kulture. Suša se u Hrvatskoj u prosjeku javlja svake treće do pete godine, a smanjenje uroda uzrokovano sušom, ovisno o intenzitetu i dužini trajanja, može biti 20-90%. Smanjenje prinosa poljoprivrednih kultura uzgajanih bez navodnjavanja na području RH, u prosječnim klimatskim godinama iznose 10-60%, a u sušnim godinama i do 90% od biološkog potencijala uzgajanih kultura.

Prema raspoloživoj količini i kvaliteti vode, Hrvatska je u prednosti pred mnogim zemljama iz naše i šire regije, što proizlazi iz činjenice da naša zemlja na cijelom svom prostoru obiluje postojećim (i potencijalnim) brojnim vodotokovima, jezerima, akumulacijama i lokalnim izvorima.<sup>21</sup> Radi povećanja doprinosa kako bi se zadovoljila potražnja, povećana je upotreba kemijskih gnojiva i pesticida u poljoprivredi, što onda ovaj sektor čini potencijalnim izvorom onečišćenja okoliša.<sup>6</sup>

U zemljama u razvoju, obrada otpadnih voda je ograničena jer ulaganja u postrojenja za obradu nisu održavala korak sa stalnim porastom stanovništva i posljedičnim povećanjem volumena otpadnih voda. Stoga se veći dio nastalih otpadnih voda ne obrađuje te se koristi za navodnjavanje od strane malih poljoprivrednika.<sup>11</sup>

Primjenom neobrađenih ili neadekvatno obrađenih otpadnih voda za navodnjavanje poljoprivrednih površina također se stvara problem onečišćenja podzemnih i površinskih voda.<sup>22</sup> U nekim slučajevima to može dovesti do smanjene proizvodnje hrane, toksičnosti biljaka ili opasnosti za zdravlje radnika. Slično tome, u slučaju višeg saliniteta, otpadne vode mogu modificirati strukturu zemljišta, tj. smanjiti njegovu produktivnost.<sup>23</sup> Poboľšano upravljanje otpadnim vodama može minimalizirati potencijalno negativan utjecaj na zdravlje čovjeka, posebno u poljoprivredi, smanjenjem rizika od izloženosti patogena, koji uz prisutnost teških metala, mogu ući u prehrambeni lanac.<sup>6,14</sup> Zdravstveni i ekološki aspekti su posebno osjetljiva pitanja, budući da se otpadne vode ne smiju koristiti i/ili biti prihvaćene za zamjenu konvencionalnih ili eventualno drugih nekonvencionalnih izvora vode za navodnjavanje, osim ako nisu adekvatno obrađene i sigurno primijenjene.<sup>24</sup>

U konačnici kvaliteta obrađene otpadne vode uvelike ovisi o njihovoj kvaliteti i stupnju njihove obrade. Parametri onečišćenja koji opisuju otpadne vode se rutinski mjere u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. To su npr. biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>), kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupne suspendirane tvari (TSS). Nasuprot tome, važne karakteristike vode namijenjene navodnjavanju u poljoprivredi su i specifični kemijski elementi te spojevi koji utječu na rast biljaka ili propusnost tla. Nadležne agencije za otpadne vode ne mjere i ne prijavljuju sve ove karakteristike kao dio njihovog rutinskog programa praćenja kvalitete vode. Prema tome, kada se dobivaju podaci za procjenu sustava navodnjavanja obrađenih otpadnih voda, često je potrebno uzorkovati i analizirati otpadne vode za one sastojke koji određuju prikladnost vode za navodnjavanje u poljoprivredi.

Tehnička nastojanja za poboljšanje pročišćavanja, distribucije i upravljanja otpadnim vodama imat će koristi od boljeg prikupljanja podataka od strane nacionalnih i pokrajinskih ureda u pogledu proizvodnje, obrade i oporabe otpadnih voda. Nužno je informiranje radnika na područjima upravljanja otpadnim vodama i poticanje javnih službenika kao tehničkih stručnjaka na poboljšanje postojećih programa i provedbu novih mjera za poboljšanje prikupljanja podataka i izvješćivanja. Pitanja u vezi s proizvodnjom, obradom i oporabom otpadnih voda u budućnosti će se intenzivirati s povećanjem nestašice vode i gospodarskim

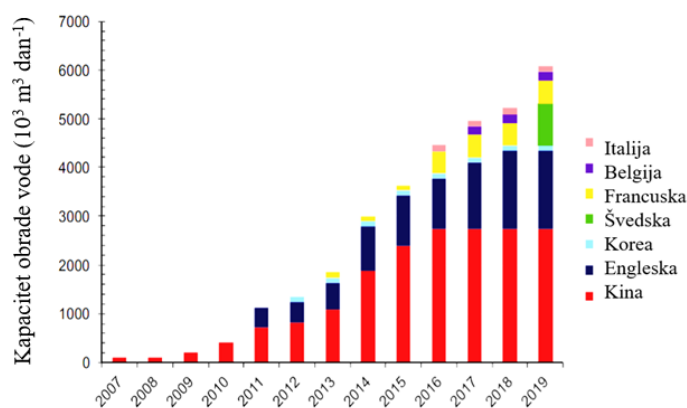
rastom. Kompletaniji podaci omogućit će istraživačkoj i političkoj zajednici bolje razumijevanje i izradu učinkovitijih rješenja koja će koristiti milijunima proizvođača i potrošača širom svijeta.

## 2.2. Specifični ciljevi rada

Kao što je prethodno navedeno, danas se nameću veliki zahtjevi prehrambene industrije u cilju zadovoljavanja potreba čovječanstva, a jedan od njih jest voda za navodnjavanje.<sup>25</sup> Zbog ograničene dostupnosti vode poseže se za alternativnim izvorima kao što je uporaba otpadne vode u svrhu navodnjavanja.<sup>26</sup>

Tehnologija MBR-a, koja integrira biološku obradu vode aktivnim muljem i membransku mikrofiltraciju (MF) ili ultrafiltraciju (UF), postaje sve popularniji i prihvaćeniji oblik obrade KOV-a. Konkurentnost i superiornost naspram klasične obrade voda rezultat je primjene membranskih procesa te se očituje u boljoj kvaliteti efluenta, većem i efikasnijem uklanjanju mikroonečišćivala, manjoj proizvodnji otpadnog mulja i radu s većim koncentracijama biomase. Posljedica toga jest dokazano bolja izvedba i ekonomičnost procesa<sup>27</sup> što potvrđuje činjenica da je njihova upotreba u značajnom rastu od 2010. godine (Slika 2.3.).<sup>28</sup>

Važnost obrade KOV-a MBR postupkom leži u činjenici da se prilikom navodnjavanja izričito mora paziti na kvalitetu efluenta koji se koristi.<sup>3</sup> U skladu s time, specifični cilj ovog rada bio je obrada KOV-a membranskim procesima (MBR, NF i RO) u svrhu dobivanja efluenta karakterističnih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstva sukladno WHO<sup>29</sup> i EU<sup>30</sup> smjernicama za navodnjavanje. Prikladnost dobivenog efluenta za željenu upotrebu ispitivana je provođenjem kvantitativne analize i usporedbom dobivenih rezultata s navedenim smjernicama.



**Slika 2.3.** Razvoj velikih MBR postrojenja od 2007. do 2019. godine

Međutim, navedene smjernice ne govore o organskim onečišćivačima koji mogu doći u ljudski hranidbeni lanac njihovom adsorpcijom u biljke. Zbog toga je velika pažnja usmjerena i na uklanjanje prioriternih onečišćivala (PO) koja se nalaze na Popisu praćenih tvari (diklofenak, azitromicin, klaritromicin, eritromicin, metiokarb, imidaklopid, tiaklopid, tiametoksam, klotianidin, acetamiprid, trialat i oksadiazon) u skladu s Direktivom 2015/495 i 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća.

Navodnjavanje tla neadekvatno obrađenom otpadnom vodom može uzrokovati ozbiljne posljedice kao što su promjene fizikalno-kemijskih svojstava tla ili povećanje udjela soli u tlu. Rezultat toga jest povećanje osmotskog tlaka u području korijenja što je limitirajući faktor za uzgoj i produktivnost tla.<sup>31</sup> Kako bi se to izbjeglo WHO je definirao minimalne kriterije kvalitete vode za navodnjavanje koji se tiču fizikalno-kemijskih svojstava vode.<sup>3</sup> Značajni parametri koji se prate su TSS, pH, mutnoća, ukupan dušik (TN), salinitet (električna provodnost ( $EC_w$ ) ili ukupno otopljene tvari (TDS)), natrijev adsorpcijski omjer (SAR) i kalijev adsorpcijski omjer (PAR).<sup>3</sup> SAR definira omjer koncentracije  $Na^+$  u usporedbi s koncentracijom  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , i u kombinaciji sa salinitetom, određuje brzinu infiltracije vode u tlo.<sup>32</sup> Određivanje BPK<sub>5</sub> i KPK propisano je EU smjernicama kako bi se adekvatno odredila kvaliteta oporabljene vode.<sup>29</sup>

Odsustvo mikroorganizama nužno je kod uporabe otpadne vode za navodnjavanje zbog prijetnje ljudskom zdravlju i povećanog rizika od bakterijske i virusne infekcije prilikom konzumacije tako uzgojene hrane.<sup>32</sup> Najveću opasnost predstavlja konzumacija sirovog usjeva pošto mnogi patogeni mogu preživjeti dug period u tlu ili na površini biljke.<sup>3</sup>

Becerra-Castro i sur. (2015)<sup>34</sup> navode kako velik dio prisutnih bakterija u otpadnim vodama sadrže gene otporne na antibiotik. Primjerice, bakterije otporne na antibiotike koji se isključivo koriste u bolnicama (npr. gram negativne bakterije ili vankomicin otporni *Enterokokume* (ENT)) danas se detektiraju u otpadnim vodama diljem svijeta. Učinkovitost mikrobiološkog uklanjanja različitim postupcima obrade otpadne vode uobičajeno se iskazuje upotrebom tradicionalnih fekalnih indikatora – ukupne koliformne bakterije (TCB), *Escherichia-e coli* (EC) i ENT.<sup>35</sup> Prema uputama za uporabu vode od strane EU, granične dozvoljene vrijednosti EC i ukupnih koliformnih bakterija u obrađenoj vodi za navodnjavanje ovise o klasi kvalitete oporabljene vode i njenoj potencijalnoj namjeni.<sup>29</sup> Generalno, uređaji za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) su dizajnirani za efikasno uklanjanje organskih tvari i nutrijenta, izostavljajući značajnije uklanjanje patogenih mikroorganizama.<sup>28,36</sup>

Alternativa dodatnoj filtraciji ili kemijskoj obradi, koje bi bile nužan dodatak UPOV-u u svrhu dobivanja kvalitativne vode za navodnjavanje, jest MBR. Indikaciju da MBR postupak pruža bolje mikrobiološko uklanjanje u puno manje koraka nego UPOV proces dali su Zhang i Farahbakhsh (2007).<sup>37</sup> Kao indikatore za patogene bakterije i viruse koristili su ukupne koliforme bakterije i F-specifične kolifage. Za MBR, zabilježeno je potpuno uklanjanje ukupnih fekalnih koliforma i uklanjanje od 5,8log kolifaga, dok je UPOV proces s dodatnom tercijarnom obradom osigurao uklanjanje do 5,7log koliforma i 5,5log kolifaga. MBR postupak pokazao je bolju efikasnost uklanjanja svih indikatorskih organizama nego sekundarni efluent UPOV-a (za 3 logaritamske jedinice), i jednako ili bolje uklanjanje s obzirom na dodatnu tercijarnu obradu (maksimalna razlika za 0,5 logaritamskih jedinica).

Poljoprivredna, industrijska i javna upotreba čiste vode rezultira stvaranjem otpadne vode bogate mikroonečišćivalima. Otpuštanje neobrađene ili nedovoljno dobro obrađene otpadne vode u okoliš uzrokuje ozbiljne prijetnje, između ostalog, i za čovjekovo zdravlje.<sup>4</sup> Mikroonečišćivala su velika grupa kemijskih tvari prisutnih u vrlo malim količinama ( $\text{ng L}^{-1}$  -  $\mu\text{g L}^{-1}$ )<sup>33</sup> što otežava njihovu detekciju i kvantifikaciju.<sup>30</sup> Ovdje se podrazumijeva prisutnost sintetskih organskih tvari, prvenstveno pesticida, farmaceutika, industrijski korištenih kemikalija, prehrambenih aditiva, deterdženata i hormona. Mnogi od njih karakteristični su po toksičnosti i bioakumulaciji zahvaljujući njihovoj postojanosti.<sup>33</sup> Upravo mogućnost bioakumulacije predstavlja opasnost kod uporabe KOV-a u svrhu navodnjavanja.

Naime, njihova prisutnost u blizini korijenja biljke vrlo lako može rezultirati apsorpcijom i transportom u druge dijelove biljke.<sup>38,39</sup> Kako bi se limitiralo njihovo otpuštanje u okoliš potrebno je provesti odgovarajuću obradu otpadne komunalne vode.<sup>40,41</sup> UPOV se pokazao neučinkovitim u potpunom uklanjanju mikroonečišćivala s obzirom da je dizajniran prvenstveno za uklanjanje jednostavnijih organskih i hranjivih tvari iz KOV-a.

Zahvaljujući brzom razvoju analitičkih metoda, poput tekućinske kromatografije, zadnjih 15-20 godina pozornost je usmjerena na prisutnost polarnih organskih onečišćenja u vodi. Stoga, njihov utjecaj i značaj tek sada dolaze do izražaja.<sup>43</sup> EU je proglasila više od 100 000 kemijskih tvari mikroonečišćivalima od kojih se 30 000-70 000 koristi svakodnevno.<sup>35,39</sup> Iako ne postoje pravna ograničenja za ispuštanje mikroonečišćivala, uvedene su određene regulative. Prvi korak politike EU u području voda bio je uvođenje Direktive 2000/60/EC koja je odredila strategiju definiranja PO. Sljedećom odredbom (Direktiva 2008/105/EC) utvrđena su njih 33. Ključan korak poduzet je uvođenjem Direktive 2013/39/EU



kada je prvi put predložena, i kasnije u Direktivi 2015/495/EU objavljena, Lista praćenja prioriternih onečišćivala koju čine 15 organskih komponenata.<sup>4,35</sup>

Zbog učestale pojave PO u okolišu i neefikasnosti konvencionalnog postupka obrade KOV-a u smislu njihova uklanjanja, poseže se za novim oblicima obrade vode. Upotreba MBR-a i MBR-a u kombinaciji s NF ili RO u tome igra važnu ulogu.<sup>44</sup> Osim biološke uloge MBR-a, do izražaja dolazi učinkovitost koju pruža membranska obrada. Najučestaliji membranski postupci kao što su MF i UF rade pri nižim tlakovima (do 10 bar), dok NF i RO koriste tlakove do 20, odnosno 60 bar. Između navedenih tipova, visokotlačni postupci efikasniji su u uklanjanju mikroonečišćivala. U MBR postupku, separacija čvrste faze otpadne vode postiže se korištenjem MF/UF membrana s veličinom pora u rasponu od 0,01-0,1  $\mu\text{m}$ . Nadalje, ukoliko dobiveni efluent sadrži zaostala PO, do njihovog uklanjanja dolazi se primjenom NF i RO membrana. Dakle, ukoliko se želi postići visoka kvaliteta vode za piće ili navodnjavanje, uz smanjenu upotrebu kemikalija<sup>30</sup>, koristi se MBR-NF/RO postupak.<sup>4,30,35</sup>

U zadnjih nekoliko godina kombinacija ta dva postupka privukla je pažnju mnogih znanstvenika.<sup>32,45</sup> Potencijalnu primjenu navedenog hibridnog postupka za uklanjanje teških metala iz komunalne i industrijske otpadne vode iznijeli su Malamis i sur. (2012).<sup>46</sup> Dok je MBR postupak pokazao raznoliku učinkovitost uklanjanja ispitivanih metala (Cu 90%, Fe 85%, Mn 82%, Cr 80%, Zn 75%, Pb 73%, Ni 67%, Mg 61%, Ca 57%, Na 30% i K 21%), MBR-RO postupak efikasno je uklonio sve metale u vrijednostima od 90,9% do 99,8% čime je pokazana superiornost takvog hibridnog postupka naspram klasičnog MBR-a.

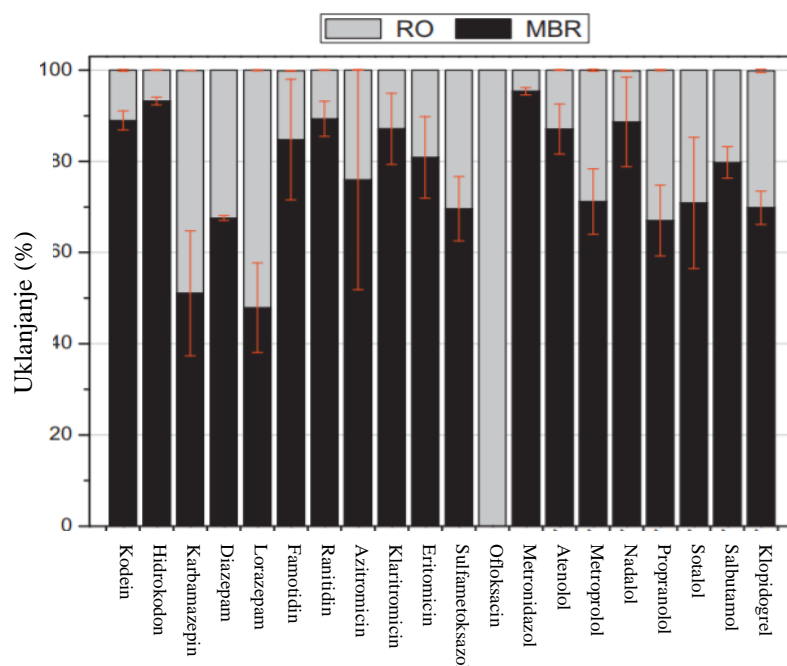
Nadalje, osim prisutnosti PO, jedan od glavnih nedostataka MBR efluenta kao mogućeg alternativnog izvora vode za navodnjavanje jest visok udio otopljenih soli. Falizi i sur. (2018)<sup>47</sup> proveli su evaluaciju MBR-NF/RO obrade otpadne vode za oporabu u svrhu navodnjavanja. Uzorak MBR efluenta proveden je kroz sustav NF/RO membrana te prethodno tretiran pješčanom filtracijom, adsorpcijom na aktivnom ugljiku i UF membranama (Inge Dizzer XL 0,9 MB 60 W). NF/RO sustav sastojao se od 3 NF Toray TM620N-400 membrane i 3 Toray TM720D-400 RO membrana. Kvaliteta obrađene vode za navodnjavanje određena je prema standardima Ministarstva okoliša i urbanizacije Republike Turske i prema Agenciji za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (US EPA), FAO i WHO. Određena su svojstva MBR efluenta, NF i RO permeata i kombinacije MBR efluenta i RO permeata. Rezultati dobiveni za MBR efluent pokazali su prikladnost korištenja tako obrađene vode za navodnjavanje što se tiče pH ( $6,95 \pm 0,23$ ) i SAR ( $11,2 \pm 2,36$ ) vrijednosti.

S druge strane, visoke vrijednosti TDS-a ( $1,88 \pm 0,20 \text{ mg L}^{-1}$ ) i  $\text{Na}^+$  ( $652 \pm 109 \text{ mg L}^{-1}$ ) mogu značajno utjecati na rast i toksičnost biljke. Rezultati dobiveni za NF i RO permeat pokazali su da bi se izravnom primjenom takve vode za navodnjavanje mogla značajno smanjiti propusnost tla zbog visoke SAR vrijednosti (SAR za NF permeat je iznosio  $25,7 \pm 9,60$ , dok za RO permeat  $12,5 \pm 10,2$ ). Najbolja svojstva za navodnjavanje pokazala je voda dobivena kombinacijom MBR efluenta i RO permeata u omjeru 2:1 kojom bi se smanjio udio otopljenih soli u MBR efluentu, SAR i TDS vrijednost.

Hibridni postupak MBR-NF/RO dosad je pokazao veliku učinkovitost u uklanjanju PO iz različitih nekonvencionalnih izvora vode što mu, zbog zabrinutosti koju PO nameću, uvelike daje prednost nad drugim postupcima obrade vode.<sup>48-50</sup> Dolar i sur. (2012)<sup>44</sup> određivali su učinkovitost uklanjanja 20 farmaceutika prisutnih u realnom uzorku KOV-a (UPOV Castell-Platja d'Aro, Španjolska) koristeći integrirani MBR-RO sustav. Koncentracije farmaceutika kretale su se od relativno niskih vrijednosti ( $0,017 \mu\text{g L}^{-1}$  za psihotike) do visokih vrijednosti makrolidnih antibiotika ( $2,02 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Za MBR obradu korištene su ravne membrane (Kubota) s veličinom pora od  $0,4 \mu\text{m}$ , dok je RO postupak uključivao TR70-4021-HF membranu. Učinkovitost uklanjanja MBR postupkom značajno je varirala (0-95%) ovisno o fizikalno-kemijskim svojstvima pojedinog farmaceutika (Slika 2.4.). Kao najvažniji mehanizmi separacije organskih komponenata MBR postupkom navedene su adsorpcija na aktivni mulj i biodegradacija. Rezultati dobiveni nakon obrade MBR efluenta RO postupkom pokazali su separaciju veću od 99% za sve ispitivane farmaceutike prilikom čega su isključenje po veličini i elektrostatske interakcije bili dominantni mehanizmi separacije. Potvrđeno je da RO membrane mogu upotpuniti MBR postupak obrade vode s ciljem uklanjanja PO.

Također, u radu Cartagena i sur. (2013)<sup>33</sup> naglašena je neizbježnost upotrebe hibridnog postupka MBR-NF/RO kako bi se efikasno uklonila prisutna PO. Za potrebe istraživanja korišten je MBR s 10 ravnih membrana (Kubota, LF10) i 4 membrane sa šupljim vlaknima (Micronet R, Porous Fibers). MBR efluent je zatim obrađen NF (NF90-4040) i RO (BW30-4040) membranama. Uz važnost uklanjanja organskih tvari iz KOV-a i ispitivanja saliniteta obrađene vode, velika pozornost je usredotočena na uklanjanje 10 PO uspoređujući efikasnost MBR-a i MBR-NF/RO-a. Rezultati dobiveni MBR postupkom su pokazali širok raspon uklanjanja PO kao rezultat njihovih različitih fizikalno-kemijskih svojstva (31%-84%). Učinkovitije uklanjanje zapaženo je nakon obrade MBR efluenta NF/RO membranama.

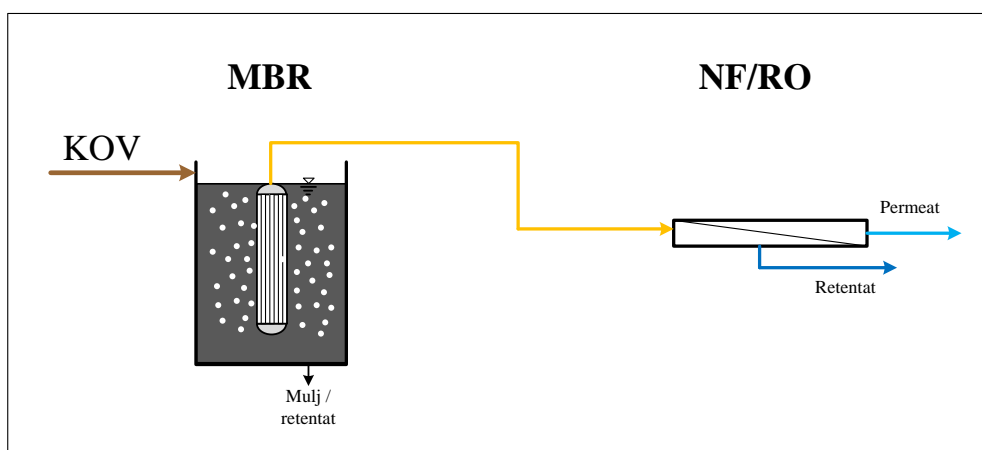
Neznatnije povećanje faktora separacije zabilježeno je kod PO koji su već MBR-om učinkovito uklonjeni (acetaminofen, ibuprofen, kofein, nikotin, 4-tert-oktilfenol i bisfenol), dok je značajnije poboljšanje uočeno (>65%) kod uklanjanja karbamazepina, diklofenaka, triklosana i 4-oktilfenola koji su MBR postupkom tek djelomično uklonjeni, pogotovo u slučaju karbamazepina (povećanje od 85%) i diklofenaka (povećanje od 42%).



**Slika 2.4.** Učinkovitost uklanjanja pojedinog farmaceutika MBR-RO postupkom<sup>44</sup>

### 3. MATERIJALI I METODE

Eksperimentalni rad temeljio se na obradi realnog uzorka KOV-a hibridnim postupkom koji se sastojao od MBR-a, NF i RO u svrhu navodnjavanja poljoprivrednih površina. Shematski prikaz hibridnog postupka obrade KOV-a prikazan je na Slici 3.1. Postupak obrade s MBR-om se provodio kontinuirano. Parametri izlaznih struja (MBR efluent i NF/RO permeati) uspoređeni su s WHO<sup>29</sup> i EU<sup>30</sup> smjernicama.



**Slika 3.1.** Shematski prikaz hibridnog postupka obrade KOV-a.

#### 3.1. Komunalna otpadna voda

Realni uzorak KOV-a uzorkovan je na UPOV-u aglomeracije Čakovec (Slika 3.2.). KOV sačinjavaju otpadne vode kućanstva, oborinske otpadne vode i tehnološke otpadne vode gospodarstva koje su istim kanalizacijskim sustavom dovedene do UPOV-a Čakovec. Uzorkovanje je provedeno nakon grubih rešetki i pjeskolova/mastolova u dva perioda.

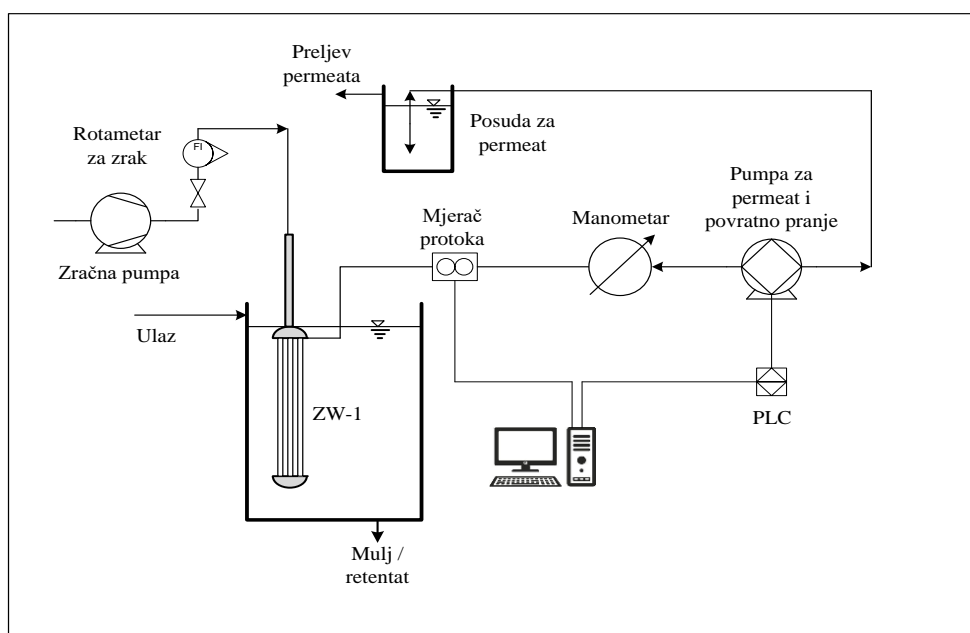
#### 3.2. Laboratorijski MBR uređaj

U prvoj fazi obrade KOV-a korišten je laboratorijski MBR uređaj (Slika 3.3.) koji je opremljen odgovarajućim sensorima (tlak, temperatura, protok i razina), a uvjeti rada prikazani su u Tablici 3.1. Za nadzor rada MBR-a i prikupljanje podataka korišten je Alpha Programming (SW0D5-ALVLS-EU) sustav (Mitsubishi Electric Corporation, Japan). Volumen reaktora iznosio je 5 L i sadržavao je aktivni mulj dopremljen iz uređaja za obradu otpadnih voda aglomeracije Čakovec. Aktivni mulj je pregledan mikroskopski te su pronađeni *Rotaria*, *Suctorida* i *Vorticella sp.* kao tipični mikroorganizmi za obradu KOV-a.

Kao sastavni dio MBR-a, u svrhu membranske separacije, korištena je UF membrana u obliku šupljih vlakana ZeeWeed 1 (ZW-1) proizvedena u GE Water & Process Technologies (Mađarska), površine 0,046 m<sup>2</sup> i nominalne veličine pora 0,02 μm. Karakteristike deklarirane od strane proizvođača prikazane su u Tablici 3.2. Protok permeata mjeren je s Cole Parmer (C3290843) uređajem povezanim s računalom.



**Slika 3.2.** UPOV aglomeracije Čakovec (crvena točka predstavlja mjesto uzorkovanja).



**Slika 3.3.** Shematski prikaz MBR sustava za obradu KOV-a.

U oba perioda provedeno je svakodnevno uzorkovanje ulazne vode i permeata, nakon čega je provedena analiza prikupljenih uzoraka. Mjereni su pH,  $EC_w$ , mutnoća, ukupna koncentracija ugljika (TC), koncentracija anorganskog ugljika (IC), koncentracija otopljenog organskog ugljika (DOC), KPK, BPK<sub>5</sub>, TSS, koncentracija kationa ( $Na^+$ ,  $Ca^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^+$ ), aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), elemenata u tragovima i PO. Uz navedena mjerenja provedena je i mikrobiološka analiza.

**Tablica 3.1.** Prikaz eksperimentalnih uvjeta rada MBR-a.

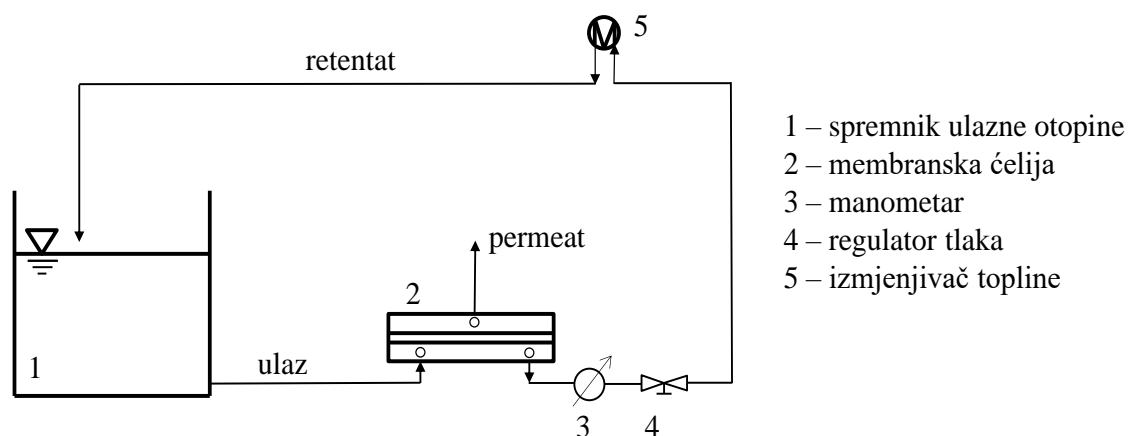
	<b>Period I</b>	<b>Period II</b>
<b>Temperatura, °C</b>	24,15±1,09	22,84±1,50
<b>Transmembranski tlak, bar</b>	-0,02	-0,04
<b>Fluks permeata, L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	12,26±3,99	24,67±2,67
<b>HRT, h</b>	8,7	4,4
<b>MLSS, g L<sup>-1</sup></b>	9,34±1,71	12,47±1,38
<b>Brzina upuhivanja zraka, L min<sup>-1</sup></b>	20	

**Tablica 3.2.** Karakteristike ZW-1 membrane deklarirane od strane proizvođača.

<b>Radni tlak, kPa</b>	10-50
<b>Maksimalna radna i temperatura čišćenja, °C</b>	40
<b>Dozvoljena pH vrijednost</b>	5-9
<b>Promjer pora, μm</b>	0,02
<b>Dozvoljena pH vrijednost prilikom čišćenja</b>	2,0-10,5
<b>Maksimum izloženosti OCl<sup>-</sup>, mg L<sup>-1</sup></b>	1000
<b>Dozvoljen fluks, m<sup>3</sup> dan<sup>-1</sup></b>	55-110
<b>Materijal</b>	poli(viniliden-fluorid) (PVDF)
<b>MWCO, Da</b>	200 000

### 3.3. Laboratorijski NF/RO uređaj

MBR efluent dodatno je obrađen na NF/RO laboratorijskom uređaju koji se sastojao od Sepa CF II ćelije (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim tokom i membranom površine 138 cm<sup>2</sup>, dobavne pumpe Hydracell DO3SASGSSSCA (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA) i izmjenjivača topline Danfoss XG10 (Slika 3.4.).



**Slika 3.4.** Shematski prikaz NF/RO laboratorijskog uređaja.

MBR efluent (10 L) cirkulirao je kroz membransku jedinicu protokom od 3 L min<sup>-1</sup> (brzina strujanja 0,75 m s<sup>-1</sup>). Membrana je selektivno zadržavala retentat, a propuštala permeat. Tlak je praćen manometrom. Korištene su NF (NF270 i NF90) i RO (XLE) membrane istog proizvođača (Dow-Filmtec, SAD). Karakteristike membrana deklarirane od proizvođača prikazane su u Tablici 3.3.

Membrane su isprane sa 7 L demineralizirane vode kako bi se uklonio konzervans. Uslijedila je tlačna predobrada odnosno stabilizacija protoka membrana demineraliziranom vodom pri tlaku od 15 bar u trajanju od 1 h. U drugoj fazi obrađivao se MBR efluent pri tlaku od 12 bar u trajanju od 3 h. Završna faza NF/RO obrade bilo je pranje membrana s demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min. U svim fazama protok je praćen pomoću tehničke vage KERN 440-35A (Njemačka) i masa je bilježena kompjuterski svakih 10 sekundi te su uzimani uzorci MBR efluenta i NF/RO permeata za određivanje koncentracije PO-a.

**Tablica 3.3.** Karakteristike NF270, NF90 i XLE membrana deklarirana od proizvođača.

	<b>NF270</b>	<b>XLE</b>	<b>NF90</b>
<b>Tip membrane</b>	Poluaromatski polipiperazin amid	Poliamid	Poliamid
<b>MWCO, Da</b>	150-300	100	100-200
<b>Dozvoljena pH vrijednost</b>	2-11	2-11	2-11
<b>Maksimalna radna temperatura, °C</b>	45	45	45
<b>Maksimalni radni tlak, bar</b>	41	41	41
<b>Protok permeata <sup>a</sup>, L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	150,93	96,78	109,07

<sup>a</sup>-eksperimentalno dobiveni podaci

### 3.4. Analiza vode i mulja

Analiza KOV-a, MBR efluenta, NF i RO permeata obuhvaćala je određivanje glavnih parametara prema Standardnim metodama ispitivanja vode.<sup>51</sup>

- Za određivanje mutnoće korišten je turbidimetar Turb 430 IR/Set (WTW, Njemačka). Električna provodnost, EC<sub>w</sub>, (μS cm<sup>-1</sup>) i pH vrijednost određivane su multimetrom HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).
- Vrijednost KPK, (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), određivana je spektrofotometrom, Hach Lange DR3900 (Njemačka). Za digestiju su se koristile kivete u koje je stavljeno 2 mL uzorka u otopinu za digestiju. Digestija se odvijala u začepljenim kivetama u termostatu HT 200S (Hach Lange, Njemačka) i grijane 15 min na 170 °C.
- Analizator ugljika, TOC-V<sub>ws</sub> (Shimadzu, Japan), se koristio za određivanje masene koncentracije TC-a (mg C L<sup>-1</sup>), IC-a (mg C L<sup>-1</sup>) i DOC-a (mg C L<sup>-1</sup>). Uzorci su profiltrirani kroz celulozno acetatne filtre Chromafil Xtra CA-45/25 (Macherey-Negel, Njemačka) veličine pora 0,45 μm, te se vrijednost DOC izračuna oduzimanjem koncentracije IC od TC.
- Svim ulaznim uzorcima te permeatima određivana je koncentracija elemenata u tragovima (Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pd, Se, V i Zn) pomoću masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Njemačka).



- Pomoću ionskog kromatografa DIONEX ICS-3000 (ThermoFischerScientific, SAD) provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza kojima je određena prisutnost kationa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ) i aniona ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Na temelju dobivenih koncentracija kationa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) izračunate su vrijednosti SAR-a. SAR predstavlja jednu od najvažnijih mjera u procjeni kvalitete vode za navodnjavanje. Izražen je pomoću relativne koncentracije natrija u usporedbi sa sumom kalcij i magnezij iona u uzorku.<sup>52</sup> Vrijednost je izračunata pomoću jednadžbe (1):

$$SAR = \frac{Na^+ \left(\frac{meq}{L}\right)}{\sqrt{\frac{1}{2}(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})\left(\frac{meq}{L}\right)}} \quad (1)$$

Slično kao i SAR, PAR je također ponekad naveden kao standard i pokazuje negativne učinke kalijevih iona na tlo, koji se izračunavaju pomoću jednadžbe (2):

$$PAR = \frac{K^+ \left(\frac{meq}{L}\right)}{\sqrt{\frac{1}{2}(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})\left(\frac{meq}{L}\right)}} \quad (2)$$

- Provedena je i kontinuirana analiza mulja u svrhu određivanja masene koncentracije mulja kao i suspendiranih čestica. Analiza se sastojala od jednosatnog pohranjivanja filter papira (Pall Corporation A/C Glass, 47 mm, za filtraciju aktivnog mulja i GH Polypro, 47 mm, 0,45  $\mu\text{m}$  za filtraciju suspendiranih čestica MBR efluenta) u eksikatoru nakon čega je uslijedila vakuumska filtracija 20 mL uzorka aktivnog mulja. Dobiveni filtrat sušen je u sušioniku na 105 °C u trajanju od 1 h te ponovno stavljen u eksikator, također u trajanju od 1 h.

### 3.5. Mikrobiološka analiza

Mikrobiološka analiza podrazumijevala je određivanje sljedećih mikrobioloških parametara: ukupne koliformne bakterije, *Escherichiu coli*, *Enterokokum*, ukupan broj bakterija na 36 °C i 22 °C (TCB36 i TCB22) te *Pseudomonas aeruginosa* (PA). Za određivanje svih navedenih parametara korištena su razrijeđenja od  $10^{-3}$  do  $10^{-6}$ . Ukupne koliformne bakterije, *Escherichia coli* i *Enterokokum* određivani su korištenjem metode membranske filtracije kroz celuloza ester filter papir (promjer pora 0,45  $\mu\text{m}$ ).

Kao hranjiva podloga za ukupne koliformne bakterije i *Escherichia coli* korištena je Chromogenic coliform agar (Biolife, Italija), a za *Enterokoke* selektivna hranjiva podloga Slanetz-Bartley. Nakon filtracije uzorka ukupne koliformne bakterije inkubirane su na 36 °C/24 h, *Escherichia coli* na 44 °C/24 h, a *Enterokoki* na 36 °C/48 h. Za suspektne kolonija *E. coli* koristio se završni biokemijski test Bactident *E. coli* (Merch). Nakon kvantifikacije ENT, postojanost bakterija je potvrđena na Bile aesculin agaru (Biolife, Italija) koji svojim sastavom inhibira rast ostalih gram pozitivnih bakterija. Ukupan broj bakterija na 36 °C i 22 °C određivan je metodom razmaza na Yeast extract agaru. Inkubacija za ukupan broj bakterija na 36 °C iznosila je 48 h, a za ukupan broj bakterija na 22 °C 72 h. Granica detekcije za ukupne koliformne bakterije, *E. coli*, *Enterokoke* i *Pseudomonas aeruginosa* bila je 1 CFU 100 mL<sup>-1</sup>, a za ostale mikrobiološke parametre 1 CFU 1 mL<sup>-1</sup>.

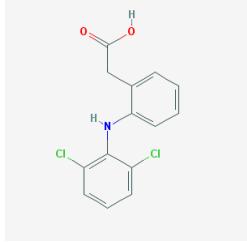
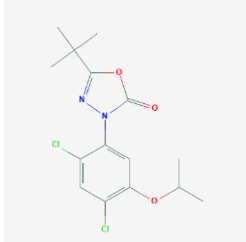
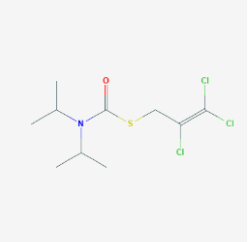
### 3.6. Određivanje prioriternih onečišćivala

Koncentracije prioriternih onečišćivala (diklofenak, eritromicin, klaritromicin, azitromicin, metiokarb, imidaklopid, tiaklopid, tiametoksan, klotianidin, acetamiprid, oksadiazon i trialat) praćene su tijekom 6 mjeseci (listopad 2017.- ožujak 2018.) i njihove glavne fizikalno-kemijske karakteristike prikazane su u Tablicama 3.4.-3.7. U listopadu i ožujku analizirano je 8, u studenom i siječnju 6, a u prosincu 4 uzoraka. Eksperimentom su PO koncentracije određivane po 3 puta u svakoj fazi istraživanja. Analiza je uključivala ekstrakciju čvrstom fazom (SPE) i tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti s tandemom spektrometrija masa (HPLC-MS/MS).

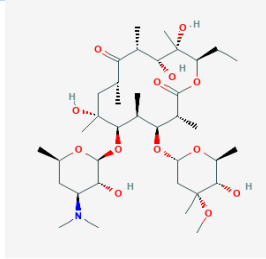
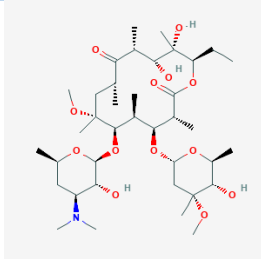
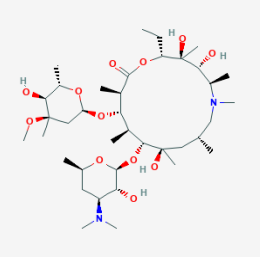
SPE metoda provedena je na aparaturi s vakuuskom sisaljkom proizvođača Supelco, SAD. Metoda se sastoji od kondicioniranja s 3 mL acetonitrila, a zatim 3 mL Milli-Q vode. Sljedeći korak je vakuusko propuštanje realnog uzorka. Kolone su isprane s 3 mL smjese metanol:voda, u omjeru 40:60, a nakon toga slijedilo je sušenje pod vakuumom u trajanju od 20 min. Eluiranje realnih uzoraka provedeno je smjesom od 1,5 mL metanola i 1,5 mL acetonitrila. Za rekonstrukciju uzorka korištena je smjesa metanol:H<sub>2</sub>O od 1 mL, u omjeru 50:50. Uzorci su bili upareni na rotavaporu nakon čega je provedena kromatografska analiza. Za uparavanje uzoraka korišten je rotavapor BÜCHI R-114, Švicarska. Temperatura vodene kupelji za uparavanje bila je 40 °C.

Kromatografska analiza određivanja koncentracije PO-a provedena je na HPLC Agilent Technologies 1200 Series, SAD s binarnom pumpom, degazerom i autosamplerom, koji je vezan na spektrometar masa Agilent Technologies 6420 Triple Quad LC/MS, SAD opremljen elektrosprej ionizacijskim izvorom. Korištena je kolona Synergi™ Fusion-RP, Phenomenex, SAD veličine zrnaca 4 μm i dimenzija 150 mm x 2 mm.<sup>53</sup>

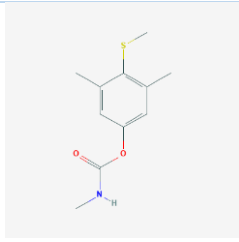
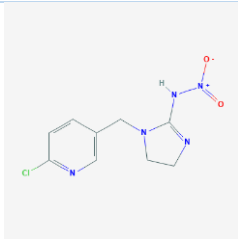
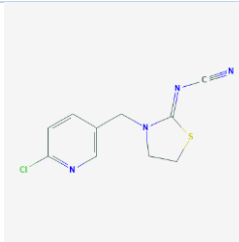
**Tablica 3.4.** Fizikalno-kemijske karakteristike diklofenaka, oksadiazona i trialata.

Farmaceutik	Diklofenak	Oksadiazon	Trialat
CAS broj	15307-86-5	19666-30-9	2303-17-5
Molekulska formula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NOS
Molekulska masa g mol <sup>-1</sup>	296,147	345,220	304,654
Strukturna formula			
Topljivost u vodi mg L <sup>-1</sup>	2,37 pri 25°C	0,7 pri 24°C	2 pri 25°C
Log K <sub>O/W</sub>	4,51	4,80	4,60
pK <sub>a</sub>	4,15	-4,90	-

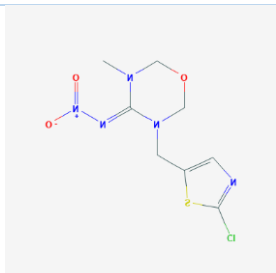
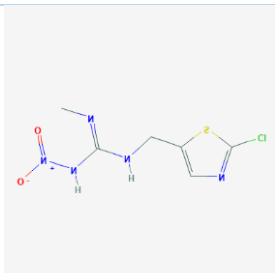
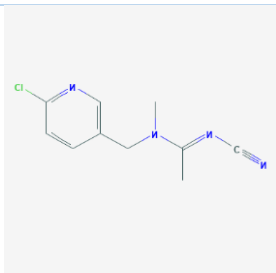
**Tablica 3.5.** Fizikalno-kemijske karakteristike eritromicina, klaritromicina i azitromicina.

	Eritromicin	Klaritromicin	Azitromicin
CAS broj	114-07-8	81103-11-9	83905-01-5
Molekulska formula	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>
Molekulska masa g mol <sup>-1</sup>	733,937	747,964	748,996
Strukturna formula			
Topljivost u vodi mg L <sup>-1</sup>	2000 pri 28°C	1.693 pri 25°C	2.37 pri 25°C
Log K <sub>O/W</sub>	3,06	3,16	4,82
pK <sub>a</sub>	-	-	8,74

**Tablica 3.6.** Fizikalno-kemijske karakteristike metiokarba, imidakloprida i tiakloprida.

	<b>Metiokarb</b>	<b>Imidaklopid</b>	<b>Tiaklopid</b>
<b>CAS broj</b>	2032-65-7	105827-78-9	111988-49-9
<b>Molekulska formula</b>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S
<b>Molekulska masa g mol<sup>-1</sup></b>	225,306	255,662	252,72
<b>Strukturna formula</b>			
<b>Topljivost u vodi mg L<sup>-1</sup></b>	27 pri 20°C	610 pri 25°C	185 pri 20°C
<b>Log K<sub>O/W</sub></b>	2,92	0,57	1,26
<b>pK<sub>a</sub></b>	-	5,28; 9,39	1,62

**Tablica 3.7.** Fizikalno-kemijske karakteristike tiametoksama, klotianidina i acetamiprida.

	<b>Tiametoksam</b>	<b>Klotianidin</b>	<b>Acetamiprid</b>
<b>CAS broj</b>	153719-23-4	210880-92-5	135410-20-7
<b>Molekulska formula</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>
<b>Molekulska masa g mol<sup>-1</sup></b>	291,710	249,673	222,676
<b>Strukturna formula</b>			
<b>Topljivost u vodi mg L<sup>-1</sup></b>	4100 pri 20°C	327 pri 20°C	2950 pri 25°C
<b>Log K<sub>O/W</sub></b>	-0,13	0,70	0,80
<b>pK<sub>a</sub></b>	0,41	2,24	4,16

Granice kvantifikacije (LOQ) za azitromicin, eritromicin, klaritromicin, diklofenac, imidaklopid, metiokarb, klotianidin, tiaklopid, acetamiprid, tiametoksam, oksadiazon, tri-olat iznosile su 8,23 ng L<sup>-1</sup>, 34,18 ng L<sup>-1</sup>, 18,70 ng L<sup>-1</sup>, 791,07 ng L<sup>-1</sup>, 122,43 ng L<sup>-1</sup>, 3,09 ng L<sup>-1</sup>, 34,99 ng L<sup>-1</sup>, 6,18 ng L<sup>-1</sup>, 4,63 ng L<sup>-1</sup>, 23,70 ng L<sup>-1</sup>, 9,27 ng L<sup>-1</sup> i 52,93 ng L<sup>-1</sup>.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

S obzirom da je u zadnjih par godina u Hrvatskoj zabilježen znatan porast pročišćavanja otpadnih voda (više od 20%), uslijed negativnog utjecaja klimatskih promjena na poljoprivrednu proizvodnju nužan je razvoj upotrebe efikasnih, brzih i kvalitetnih načina obrade vode kojima će se zadovoljiti smjernice za navodnjavanje definirane od strane WHO<sup>29</sup> i EU<sup>30</sup>. Fizikalno-kemijske i mikrobiološke karakteristike otpadne vode za navodnjavanje važan su čimbenik za određivanje pogodnog načina obrade vode.

### 4.1. Fizikalno-kemijski parametri

U Tablici 4.1. prikazani su prosječni fizikalno-kemijski parametri KOV-a za 6 mjeseci uzorkovanih na UPOV-u Čakovec te za KOV i MBR efluent tijekom ispitivanja u Periodu I i Periodu II. Iz navedenih vrijednosti mogu se primijetiti velike fluktuacije u vrijednostima što je i za očekivati s obzirom da je riječ o realnoj komunalnoj otpadnoj vodi čiji sastav ovisi o trenutnim aktivnostima na području koje gravitiraju na UPOV. Fizikalno-kemijske značajke ispitivanog KOV-a uzorkovanog tijekom listopada i studenog te ujedno korištenog u ovom istraživanju (Period I i II) bile su u okviru tipičnog raspona parametara za KOV.

Tijekom Perioda I i II, MBR je bio izrazito učinkovit u uklanjanju TSS (100%) za oba perioda, smanjenju mutnoće ( $98,52 \pm 1,36\%$ ;  $99,75 \pm 0,18\%$ ), DOC-a ( $82,21 \pm 4,50\%$ ;  $80,66 \pm 4,28\%$ ), KPK-a ( $89,83 \pm 4,64\%$ ;  $95,80 \pm 2,27\%$ ) i  $BPK_5$  ( $94,12 \pm 2,35\%$ ;  $97,38 \pm 1,84\%$ ). Električna provodnost je smanjena za  $16,41 \pm 2,18\%$  odnosno  $19,09 \pm 1,04\%$ , dok je pH blago povećan. Pokazatelj slabog smanjenja električne provodnosti su i faktori zadržavanja iona gdje se primjećuje da su jedino  $F^-$  (>66%),  $Br^-$  (>99%) i  $NH_4^+$  (>96%) zadovoljavajuće uklonjeni. Navedeni rezultati su očekivani s obzirom da se u MBR-u koristila ZW-1 ultrafiltracijska membrana koja nije namijenjena za uklanjanje iona. Spomenuta UF membrana očekivano je pridonijela izrazitom smanjenju mutnoće i TSS, obzirom da je njena glavna uloga u MBR-u upravo uklanjanje koloida i suspendiranih tvari.

KPK i  $BPK_5$  KOV-a i MBR efluenta ispitivani su svakodnevno kroz oba perioda. Slika 4.1. prikazuje KPK vrijednosti za KOV i MBR efluent te faktore zadržavanja. Iz grafičkog prikaza može se primijetiti da se smanjenje vrijednosti kretalo od 80,17% do 97,05% u Periodu I, a 91,07% do 98,98% u Periodu II.

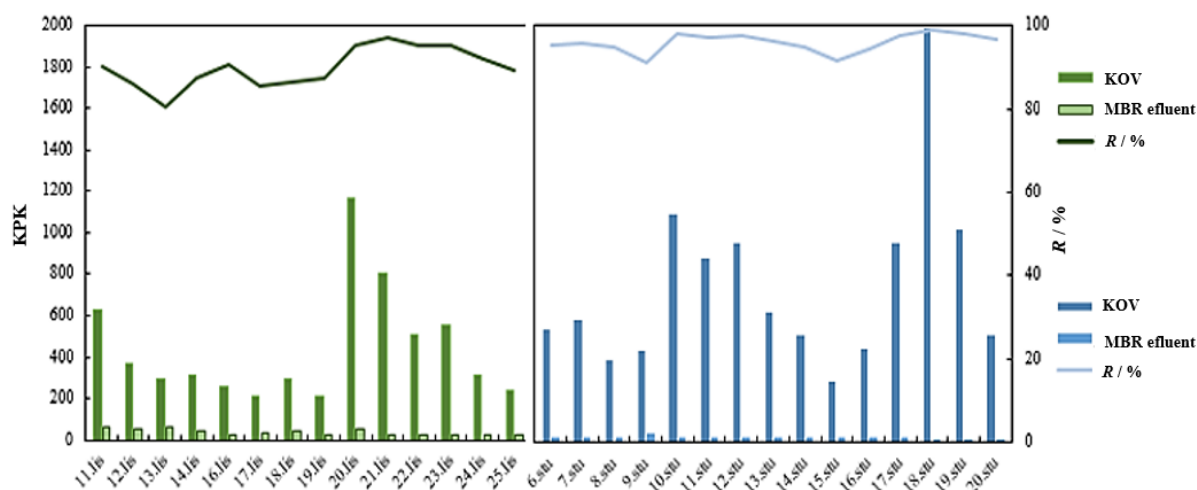
Bez obzira na velike fluktuacije vrijednosti KPK faktora zadržavanja i KPK efluenta bili su relativno konstantni što su pokazali i Naghizadeh i sur (2011).<sup>54</sup> Na Slici 4.2. prikazane su BPK<sub>5</sub> vrijednosti za KOV i MBR efluent te njihovo smanjenje za Period I i II. Možemo zaključiti da je veće smanjenje BPK<sub>5</sub> nego KPK radi toga što se pod BPK<sub>5</sub> podrazumijevaju biorazgradive, dok se pod KPK podrazumijevaju i ne biorazgradive i biorazgradive organske tvari.<sup>55</sup> Vrlo visoku učinkovitost u uklanjanju organskih tvari s MBR-om (92,3% i 98,5% za KPK i BPK<sub>5</sub>) pokazali su i Matošić i sur (2009).<sup>56</sup> MBR omogućuje prilagodbu i razvoj mikroorganizama sposobnih za razgradnju slabije biorazgradivih spojeva u otpadnoj vodi. Visoka učinkovitost uklanjanja organske tvari MBR-om obično se objašnjava dobrom mikrobnom aktivnošću i učinkovitim uklanjanjem suspendiranih tvari UF membranom koja se najčešće koristi.

Ukupni dušik je uklonjen 36,56% (Period II), a amonijak 100% (Period I) i 96,18% (Period II) dok je kod nitrata i nitrita došlo do povećanja koncentracije u oba perioda istraživanja. Cartagena i sur. (2013)<sup>33</sup> također bilježe povećanje koncentracije nitrata (s 8,4 na 110,7 mg L<sup>-1</sup>), a Xiao i sur. (2014)<sup>57</sup> nitrata u MBR efluentu. Najvjerojatiji razlog tome je nitrifikacija, odnosno oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Točnije, prisutni mikroorganizmi oksidiraju amonijeve ione u prijelazni nitrit, koji onda dalje oksidira u nitrat. Također primijećeno je i povećanje koncentracije nitrita u efluentu. Racar i sur. (2017)<sup>58</sup> obrađivali su otpadnu vodu sekvencijalnim šaržnim reaktorom (SBR), te je pojavom nitrifikacije, a zatim denitrifikacije došlo do povećanja koncentracije nitrita. Budući da su nitriti posrednici mnogih mikrobioloških metaboličkih reakcija, pa tako i denitrifikacije, očekivano je da će doći do povećanja koncentracije nitritnih iona jer dolazi do redukcije nitrata u nitrite.<sup>59</sup>

**Tablica 4.1.** Prosječni fizikalno-kemijski parametri KOV-a za 6 mjeseci uzorkovanja te KOV-a i MBR efluenta za oba perioda istraživanja

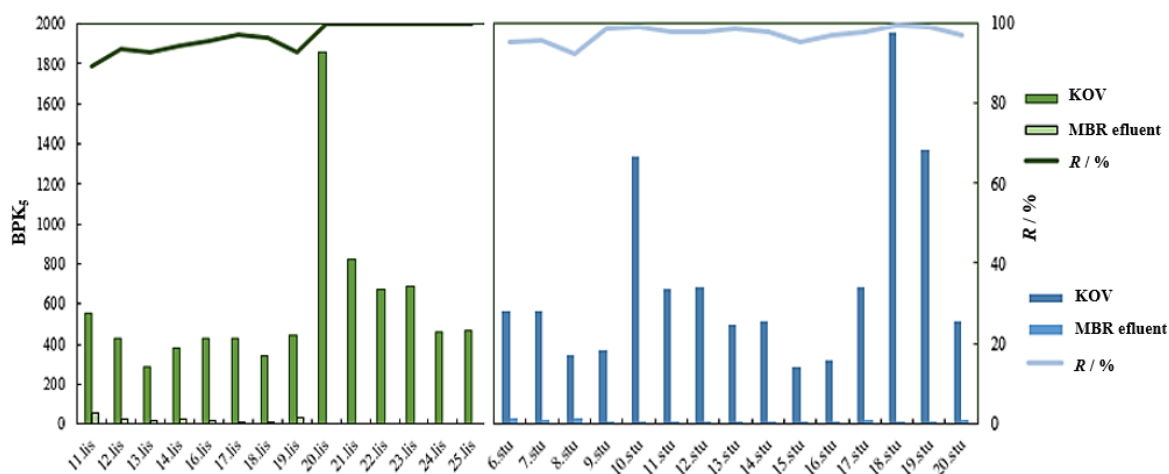
	Prosječni	Period I			Period II		
		KOV	MBR efluent	R, %	KOV	MBR efluent	R, %
DOC, mg L <sup>-1</sup>	64,0±29,5	87,4±19,1	15,4±4,84	<b>82,21</b>	112,0±19,87	21,02±3,20	<b>80,66</b>
KPK, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	551±298	438±264	36,4±13,7	<b>89,83</b>	765±422	24,7±4,79	<b>95,80</b>
BPK <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	265±150	589±378	25,0±14,1	<b>94,12</b>	792±518	15,1±6,01	<b>97,38</b>
TN, mg N L <sup>-1</sup>	38,38±14,69	n.d.	n.d.	-	71,09±11,90	44,96±9,31	<b>36,56</b>
pH	7,70±0,10	7,34±0,16	7,68±0,23	-	7,19±0,11	7,79±0,07	-
EC <sub>w</sub> , μS cm <sup>-1</sup>	871,7±177,1	1378±196	1150±150	<b>16,41</b>	1267±45	1025±38	<b>19,09</b>
Mutnoća, NTU	62,6±37,2	116±103	0,79±0,54	<b>98,52</b>	234±97,5	0,50±0,34	<b>99,75</b>
TSS, mg L <sup>-1</sup>	114±117	320±150	0,00	<b>100,00</b>	510±198	0,00	<b>100,00</b>
Ioni, mg L <sup>-1</sup>							
F <sup>-</sup>	0,33±0,40	0,37±0,40	0,12±0,02	<b>66,69</b>	0,60±1,04	0,13±0,02	<b>77,81</b>
Cl <sup>-</sup>	113,6±42,47	158,2±48,01	153,6±47,69	<b>2,88</b>	75,30±23,30	83,32±13,29	<b>-10,66</b>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,10±0,15	0,00±0,00	3,66±4,55	-	0,06±0,08	1,60±0,50	<b>-2405</b>
Br <sup>-</sup>	0,72±1,38	0,05±0,09	0,00±0,00	<b>99,83</b>	0,01±0,03	0,00±0,00	<b>100,00</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	53,1±112	1,68±0,79	226±60,7	-	2,36±3,11	189±18,4	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,77±1,93	44,9±18,0	58,7±36,5	<b>-30,70</b>	19,2±5,34	11,7±9,89	<b>38,79</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	53,86±24,97	45,16±16,75	58,40±14,42	<b>-29,32</b>	21,04±9,42	40,16±4,27	<b>-90,87</b>
Li <sup>+</sup>	n.d.	0,00±0,00	0,00±0,00	-	0,00±0,00	0,00±0,00	-
Na <sup>+</sup>	72,71±33,53	98,14±30,25	97,57±27,77	<b>0,58</b>	69,28±18,61	74,05±5,58	<b>-6,88</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	19,73±15,07	17,42±2,40	0,00±0,00	<b>100</b>	16,48±4,59	0,63±0,85	<b>96,18</b>
K <sup>+</sup>	12,66±8,25	28,67±10,63	31,92±4,47	<b>-11,34</b>	20,12±5,52	21,77±3,53	<b>-8,21</b>
Mg <sup>2+</sup>	16,38±8,68	21,15±1,34	23,79±3,96	<b>-12,47</b>	19,72±5,00	20,28±1,02	<b>-2,84</b>
Ca <sup>2+</sup>	51,68±26,37	93,38±2,77	81,25±4,98	<b>12,98</b>	88,96±22,54	92,89±1,25	<b>-4,41</b>
SAR, meq L <sup>-1</sup>	3,51±3,79	2,39±0,76	2,45±0,70	-	1,72±0,36	1,83±0,14	-
PAR, meq L <sup>-1</sup>	0,15±0,12	0,41±0,15	0,47±0,06	-	0,29±0,06	0,31±0,05	-

n.d. – nije dostupno



**Slika 4.1.** Grafički prikaz KPK za Period I. (zelena boja) i Period II. (plava boja) s faktorom zadržavanja

Rezultati dodatne obrade MBR efluenta s NF i RO membranama prikazani su u Tablici 4.2. iz kojih se vidi da je kvaliteta permeata dodatno poboljšana u pogledu svih praćenih parametara. S NF270 membranom postignuto je veliko smanjenje DOC-a (96,43%) i KPK-a (> 77,97%), ali niže zadržavanje soli prikazano kroz električnu provodnost (55,60%). S druge strane, NF90 i XLE dale su slične rezultate sa smanjenjem provodnosti od 93,56% i 94,90%, KPK-a od 77,91% i 72,00%, te DOC-a od 86,74% i 87,60%.



**Slika 4.2.** Grafički prikaz BPK<sub>5</sub> za Period I. (zelena boja) i Period II. (plava boja) s faktorom zadržavanja



MBR je uklonio organske tvari, amonijak, ukupni dušik i suspendirane tvari, dok je naknadna primjena RO i NF membrana poboljšala kvalitetu vode. RO je učinkovito dodatno uklonio organski sadržaj, budući da je koncentracija BPK<sub>5</sub> u RO permeatu bila ispod granice detekcije ( $<4 \text{ mg L}^{-1}$ ) kao i kod Malamis i sur (2012).<sup>46</sup>

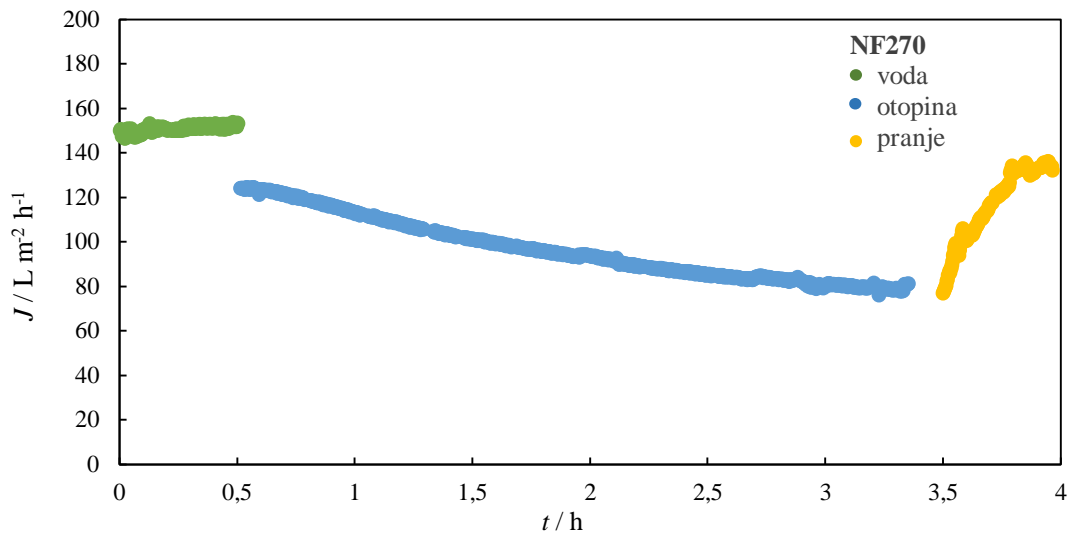
Tijekom NF/RO obrade MBR efluenta praćen je fluks koji je prikazan na Slikama 4.3.-4.5. Prvi dio eksperimenta podrazumijevao je stabilizaciju (zelene točke) fluksa membrane na radnom tlaku s demineraliziranom vodom u trajanju od pola sata. Uslijedila je trosatna obrada komunalne otpadne vode (plave točke), te polusatno ispiranje membrana demineraliziranom vodom (žute točke).

Za sve tri membrane tijekom stabilizacije fluks je bio konstantan te je vidljiv trenutni pad fluksa otopine u iznosu od 18,54% za NF270, 32,39% za NF90 i 13,45% za XLE membranu. Trenutni pad fluksa otopine najvjerojatnije je uzrokovan adsorpcijom na površinu i pore membrane organskim tvarima koje su prošle kroz UF membranu. Daljnja obrada MBR efluenta uzrokovala je kontinuiran pad fluksa tijekom 3 h obrade, s time da je najmanji bio kod NF270 membrane (37,76%). Za NF90 i XLE membrane pad fluksa bio je 69,04% odnosno 61,22%. Nakon pranja demineraliziranom vodom NF270 je ujedno i membrana sa najvećim povratom na oko 87% vrijednosti početnog fluksa iz čega se zaključuje da je kod nje došlo do ireverzibilnog blokiranja. Za povrat fluksa kod NF90 i XLE membrana potrebno bi bilo kemijsko pranje.

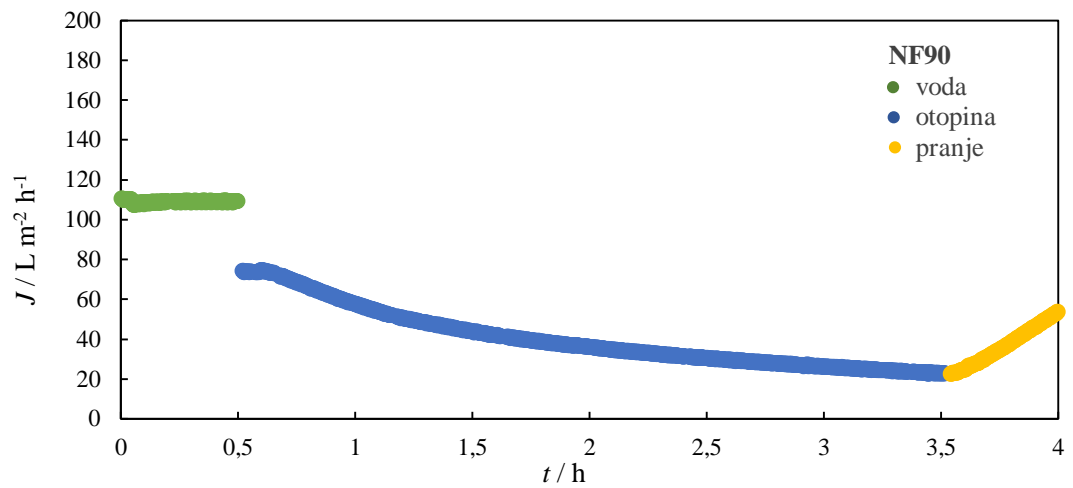
WHO<sup>29</sup> smjernice također definiraju preporučenu maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) elemenata u tragovima (Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V i Zn) i njihove vrijednosti prikazane su u Tablici 4.3. U navedenoj tablici prikazane su koncentracije elemenata u tragovima u KOV-u te u MBR efluentu. Koncentracije svih elemenata u tragovima u KOV-u bile su ispod MDK vrijednosti definiranih WHO smjernicama. Bez obzira na zadovoljavanje WHO smjernica koncentracije elemenata u tragovima su dodatno smanjene što može imati pozitivan učinak na okoliš, pogotovo ukoliko se gledaju elementi koji su opasni za okoliš kao što su npr. As, Cd, Pb.

**Tablica 4.2.** Fizikalno-kemijski parametri ulaza (MBR efluent) i NF/RO permeata

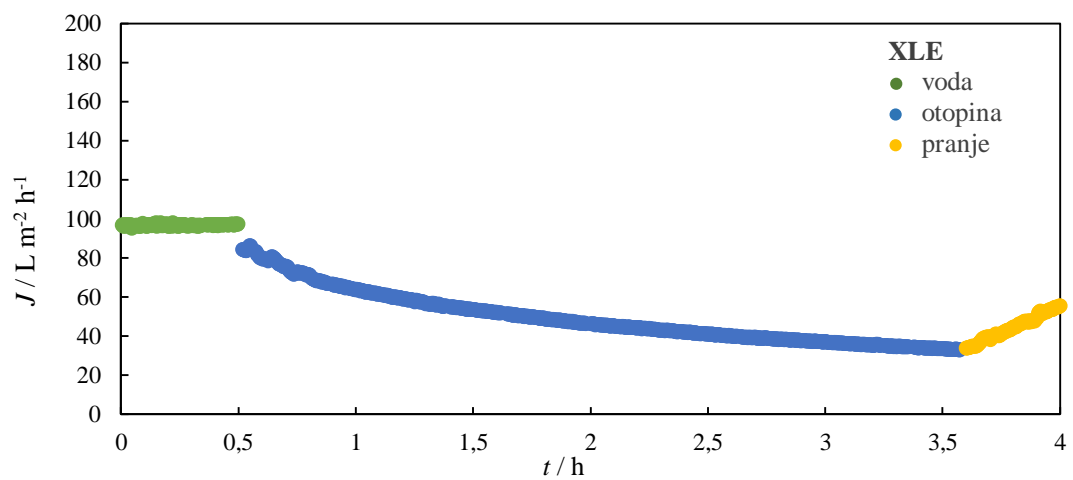
	NF270			NF90			XLE		
	ulaz	permeat	R, %	ulaz	permeat	R, %	ulaz	permeat	R, %
DOC, mg L <sup>-1</sup>	27,01	0,962	<b>96,43</b>	16,09	2,133	<b>86,74</b>	17,42	2,166	<b>87,60</b>
KPK, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	22,70	<5	<b>&gt;77,97</b>	25,80	5,70	<b>77,91</b>	23,80	6,67	<b>72,00</b>
BPK <sub>5</sub> , mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	13,00	<4	<b>&gt;69,23</b>	15,00	<4	<b>&gt;73,33</b>	13,00	<4	<b>&gt;69,23</b>
TN, mg N L <sup>-1</sup>	46,70	39,20	<b>16,06</b>	49,90	12,6	<b>73,13</b>	49,60	<5	<b>&gt;89,92</b>
pH	7,81	7,82	-	7,90	7,33		7,84	7,15	
EC <sub>w</sub> , μS cm <sup>-1</sup>	1000	444	<b>55,60</b>	1083	69,7	<b>93,56</b>	1083	55,5	<b>94,90</b>
Mutnoća, NTU	0,30	0,13	<b>56,37</b>	0,41	0,20	<b>50,74</b>	0,40	0,44	<b>-7,92</b>
Ioni, mg L <sup>-1</sup>									
F <sup>-</sup>	8,96	0,28	<b>96,91</b>	00,20	0,05	<b>73,06</b>	0,19	0,06	<b>67,88</b>
Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-	3,55	<b>96,73</b>	103,6	2,59	<b>97,50</b>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	0,25	<b>90,03</b>	2,16	0,18	<b>91,76</b>
Br <sup>-</sup>	0,00	0,00		0,00	0,00		0,00	0,00	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	25,11	<b>89,57</b>	238,2	20,65	<b>91,33</b>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,94	0,00	<b>&gt;99,99</b>	21,66	0,00	<b>&gt;99,99</b>	18,26	0,69	<b>96,20</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,35	0,46	<b>94,50</b>	44,46	0,22	<b>99,50</b>	45,35	0,41	<b>99,10</b>
Li <sup>+</sup>	0,00	0,00		0,00	0,00		0,00	0,00	
Na <sup>+</sup>	70,68	40,87	<b>42,18</b>	80,29	9,41	<b>88,28</b>	80,77	6,84	<b>91,54</b>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	0,00	0,29		0,00	0,93	
K <sup>+</sup>	20,13	11,15	<b>44,60</b>	22,18	3,20	<b>85,57</b>	23,97	3,23	<b>86,51</b>
Mg <sup>2+</sup>	20,55	3,44	<b>83,26</b>	22,06	0,15	<b>99,31</b>	21,76	0,25	<b>98,86</b>
Ca <sup>2+</sup>	96,37	30,51	<b>68,34</b>	95,22	1,06	<b>98,89</b>	94,91	1,40	<b>98,53</b>
SAR, meq L <sup>-1</sup>	1,71	1,87	-	1,93	0,31	-	1,94	0,34	-
PAR, meq L <sup>-1</sup>	0,29	0,30	-	2,26	0,45	-	1,40	0,39	-



**Slika 4.3.** Prikaz ovisnosti fluksa o vremenu za ispitivanu NF270 membranu



**Slika 4.4.** Prikaz ovisnosti fluksa o vremenu za ispitivanu NF90 membranu



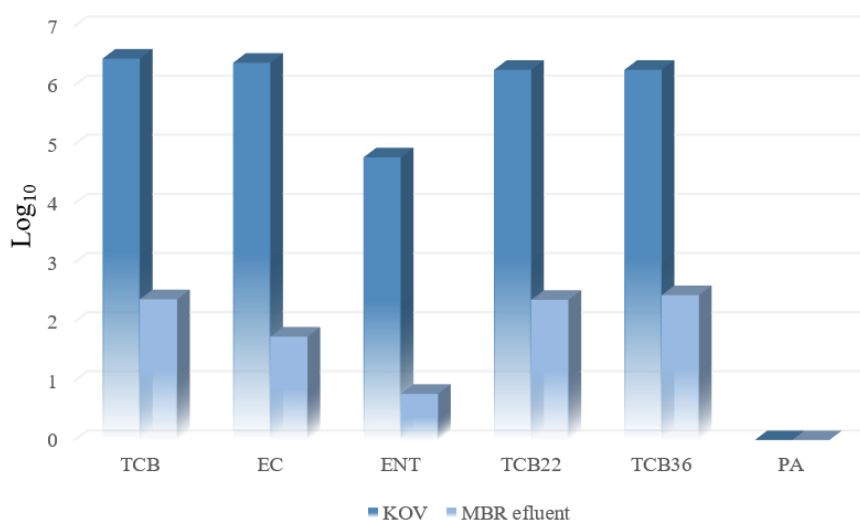
**Slika 4.5.** Prikaz ovisnosti fluksa o vremenu za ispitivanu XLE membranu

**Tablica 4.3.** MDK vrijednosti elemenata u tragovima propisani WHO smjernicama, te njihove koncentracije u KOV-u, MBR efluentu i NF/RO permeatu.

Elementi	MDK	11.10. - KOV	11.10. – MBR efluent	20.10. - KOV	20.10. – MBR efluent	09.11. - KOV	09.11. – MBR efluent	18.11. - KOV	18.11. – MBR efluent	NF90 - permeat	NF270 - permeat	XLE - permeat
	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>										
<b>Al</b>	5000	57,519	160,636	31,510	6,543	70,401	92,154	35,872	33,019	0,705	17,879	5,882
<b>As</b>	100	0,477	0,464	0,355	0,629	0,967	1,067	0,700	0,705	0,013	0,042	0,017
<b>Cd</b>	10	0,011	0,216	0,016	0,159	0,013	0,015	0,017	0,013	0,003	0,011	0,004
<b>Co</b>	50	0,766	0,473	0,370	0,649	0,935	0,871	0,489	0,562	0,017	0,035	0,019
<b>Cr</b>	100	0,549	0,411	0,441	0,367	0,595	0,414	0,645	0,595	0,005	0,079	0,047
<b>Cu</b>	200	1,633	47,850	4,309	35,095	2,666	17,555	3,294	8,235	1,019	1,803	1,539
<b>Fe</b>	5000	371,055	32,733	102,204	12,560	134,731	27,967	80,557	17,977	0,604	0,843	6,613
<b>Li</b>	2500	3,929	3,682	4,067	4,198	3,513	3,452	3,830	3,734	0,322	2,046	0,223
<b>Mn</b>	200	64,596	7,102	20,695	3,838	52,658	1,276	84,016	7,022	0,254	0,799	0,854
<b>Mo</b>	10	0,382	2,053	0,491	1,250	0,574	0,679	0,594	0,610	0,023	0,030	0,035
<b>Ni</b>	200	2,100	22,487	2,278	7,470	2,306	4,387	2,287	2,927	0,054	0,596	0,359
<b>V</b>	100	0,111	1,952	0,185	0,414	0,288	0,960	0,312	0,505	0,003	0,073	0,015
<b>Zn</b>	2000	11,469	117,068	9,184	27,474	15,722	48,711	8,342	18,359	8,718	33,136	8,770

## 4.2. Mikrobiološki parametri

Mikrobiološka analiza tijekom šestomjesečnog monitoringa pokazala je prisutnost svih praćenih bakterijskih indikatora osim PA. Njihove koncentracije ( $\log_{10}$ ) kretale su se od  $5,53 \pm 0,37$  CFU 100 mL<sup>-1</sup> za ENT do  $6,92 \pm 0,58$  CFU 100 mL<sup>-1</sup> za TCB. Tijekom laboratorijskog ispitivanja uzorci KOV-a i MBR efluenta podvrgnuti su mikrobiološkoj analizi te su rezultati prikazani na Slici 4.6.

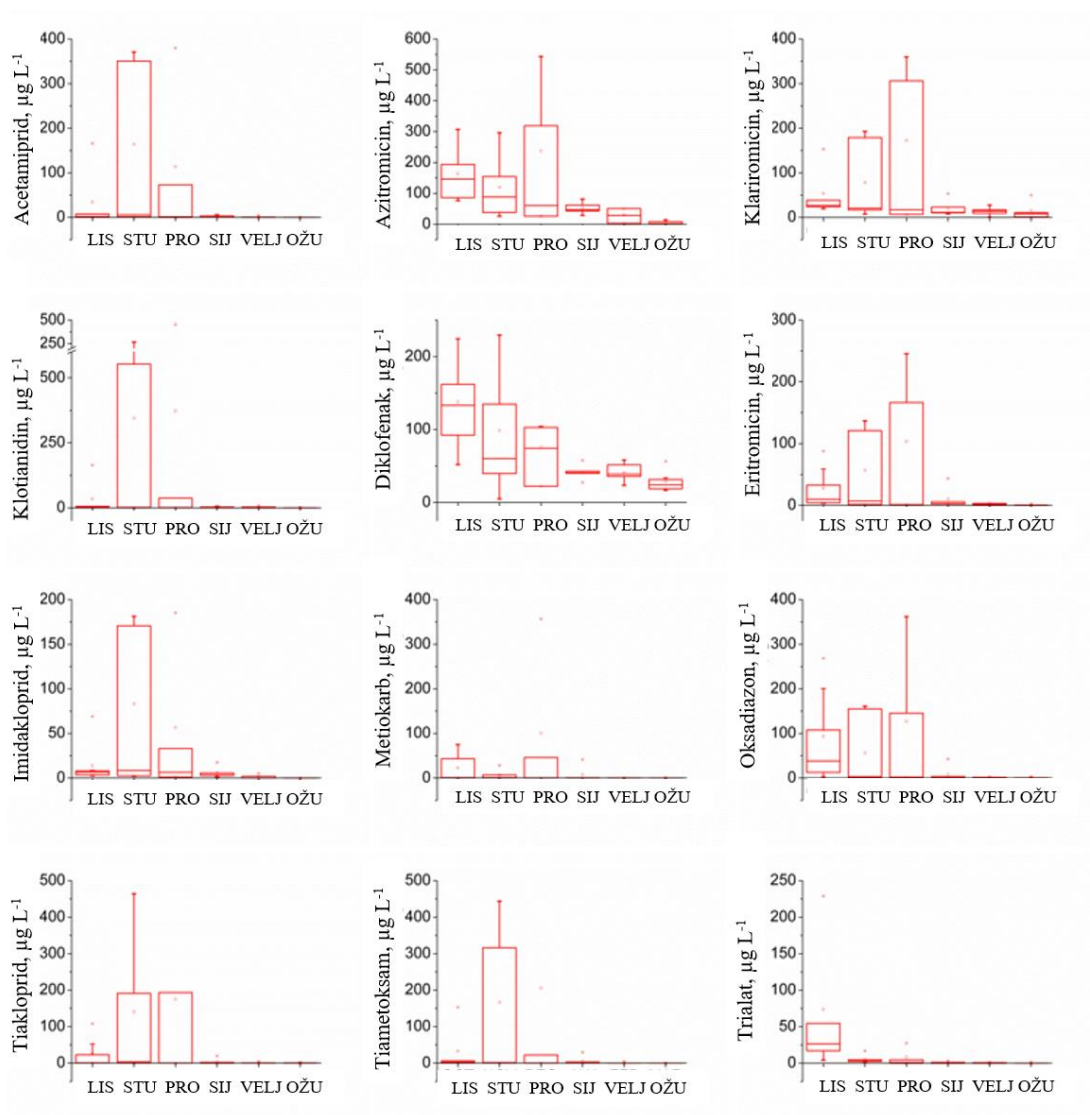


**Slika 4.6.** Broj bakterijskih indikatora KOV-a i MBR efluenta

Za ENT je zabilježena najmanja prisutnost u vrijednosti od  $6 \cdot 10^4$  CFU 100 mL<sup>-1</sup>, dok je za EC i TCB iznosila  $2,4 \cdot 10^6$ , odnosno  $2,8 \cdot 10^6$  CFU 100 mL<sup>-1</sup> što se slaže s vrijednostima prikazanim u radu Zanetti i sur. (2010).<sup>22</sup> TCB36 i TCB22 bili su prisutni u iznosu od  $1,8 \cdot 10^6$  CFU mL<sup>-1</sup>. Prema očekivanju, prisutnost bakterijskih indikatora u MBR efluentu reducirana je s obzirom na realni uzorak u iznosu od 3,8 do 4,6 log<sub>10</sub>. Značajno smanjenje pripisuje se dominantnom utjecaju isključenja po veličini kao mehanizmu uklanjanja s obzirom da su bakterijski indikatori veći od pora korištene UF membrane.<sup>22,60</sup> Najbolje uklanjanje postignuto je kod EC gdje je njihov broj smanjen za 4,6 log<sub>10</sub>. Zatim slijedi smanjenje TCB-a za 4,1 log<sub>10</sub> i ENT za 4,0 log<sub>10</sub>. Broj TCB36 smanjen je za 3,8 log<sub>10</sub> odnosno s  $1,8 \cdot 10^6$  na 282 CFU mL<sup>-1</sup>, a TCB22 s  $1,8 \cdot 10^6$  na 236 CFU mL<sup>-1</sup> (3,9 log<sub>10</sub>). Iako se, zbog dimenzija koliformnih bakterija (0,6 - 1,2 μm u promjeru i 2 - 3 μm u duljini) očekivalo potpuno uklanjanje, u MBR efluentu su zabilježeni TCB u vrijednosti od 240 CFU 100 mL<sup>-1</sup>. Zhang i Farahbakhsh (2007)<sup>37</sup> također su pokazali prisutnost TCB-a (250 CFU 100 mL<sup>-1</sup>) u MBR efluentu te su njihovu prisutnost pripisali stvaranju biofilma.

### 4.3. Prioritetna onečišćivala

Na Slici 4.7. prikazane su koncentracije prioritarnih onečišćivala tijekom 6 mjeseci. Azitromicin ( $92,54 \pm 113,90 \mu\text{g L}^{-1}$ ), klaritromicin ( $50,49 \pm 80,95 \mu\text{g L}^{-1}$ ) i diklofenak ( $71,57 \pm 57,41 \mu\text{g L}^{-1}$ ) bili su najzastupljeniji dok su za ostala PO dobivene koncentracije u rasponu od  $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$  za metiokarb u siječnju 2018. do  $372,74 \mu\text{g L}^{-1}$  za klotianidin u prosincu 2017. Najveće varijacije dobivene su za acetamiprid, klotianidin, imidakloprid i tiametoksam s velikim koncentracijama u studenom 2017.



**Slika 4.7.** Koncentracije PO praćenih tijekom 6 mjeseci (listopad 2017. - ožujak 2018.)

#### 4.3.1. Uklanjanje prioriternih onečišćivala MBR-om

Iz Slike 4.7. vidljivo je da su najveće koncentracije prioriternih onečišćivala pronađene tijekom listopada, studenog i prosinca te su upravo zbog toga eksperimenti obrade KOV-a napravljeni krajem listopada i početkom studenog. Koncentracije PO pronađene u tom periodu prikazane su u Tablici 4.4. U Periodu I detektirana su sva onečišćivala dok su u Periodu II pronađeni azitromicin, eritromicin, klaritromicin, diklofenak i oksadiazon.

**Tablica 4.4.** Koncentracije PO u KOV-u i MBR efluentu.

PO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Period I			Period II		
	KOV	MBR efluent	R (%)	KOV	MBR efluent	R (%)
<b>Azitromicin</b>	0,68±0,23	0,32±0,02	<b>52,62</b>	11,9±16,2	9,13±7,08	<b>23,25</b>
<b>Eritromicin</b>	0,044±0,062	0,060±0,090	<b>-44,44</b>	0,110±0,160	0,301±0,232	<b>-167,95</b>
<b>Klaritromicin</b>	6,08±3,74	1,56±1,14	<b>74,25</b>	1,54±0,22	0,43±0,06	<b>71,87</b>
<b>Diklofenak</b>	87,80±25,14	80,71±19,81	<b>8,07</b>	36,04±6,78	28,06±10,57	<b>22,13</b>
<b>Imidakloprid</b>	1,44±2,03	1,70±2,40	<b>-18,07</b>	n.d.	n.d.	-
<b>Metiokarb</b>	0,228	<LOQ	<b>&gt;99,99</b>	n.d.	n.d.	-
<b>Klotianidin</b>	3,99±4,79	0,46±0,25	<b>88,37</b>	n.d.	n.d.	-
<b>Acetamiprid</b>	2,32±3,22	1,40±1,99	<b>39,36</b>	n.d.	n.d.	-
<b>Tiametoksam</b>	3,18±4,79	3,14±3,79	<b>1,05</b>	n.d.	n.d.	-
<b>Oksadiazon</b>	1,72±1,28	1,15±0,88	<b>33,15</b>	0,114	0,11	-
<b>Trialat</b>	0,29	<LOQ	<b>&gt;99,99</b>	n.d.	n.d.	-

n.d. – nije detektirano

N=3, za metiokarb i trialat (Period I) i oksadiazon (Period II) N=1 te eritromicin N=2

Najveća koncentracija u uzorcima KOV-a za oba perioda dobivena je za diklofenak ( $87,80 \pm 25,14$  odnosno  $36,04 \pm 10,57 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Vrijednosti koncentracija ostalih PO kretala su se između  $0,044 \pm 0,062 \mu\text{g L}^{-1}$  za eritromicin u Periodu I i  $11,9 \pm 16,2 \mu\text{g L}^{-1}$  za azitromicin u Periodu II. U Periodu II nije zabilježena prisutnost pesticida osim oksadiazona u jednom uzorku na samom početku rada.

Navedena PO pripadaju različitim skupinama (antibiotici, pesticidi, analgetici i sl.) i samim time imaju drugačija fizikalno-kemijska svojstva (Tablica 3.4.-3.7.) koja utječu na njihovo uklanjanje. Prosječno uklanjanje azitromicina iznosilo je 37,94%, klaritromicina 73,06% dok je za eritromicin uočeno povećanje koncentracije nakon obrade MBR-om. Za dobivene relativno visoke vrijednosti separacije azitromicina i klaritromicina, vrlo su vjerojatno zaslužne hidrofobne interakcije i adsorpcija na aktivni mulj.<sup>41</sup>

Naime, većina makrolidnih antibiotika ima visoku vrijednost  $\log K_{O/W}$ <sup>40,61</sup> što podrazumijeva pojavu hidrofobnih interakcija između uglavnom pozitivno nabijene molekule uslijed protonacije dimetilamino skupina i negativno nabijene površine mulja.<sup>41,62</sup> Što je tvar hidrofobnija ( $\log K_{O/W} > 2,5$ ), time je sklonija adsorpciji na aktivni mulj što vodi k boljem uklanjanju.<sup>40</sup> Upravo je to slučaj kod azitromicina i klaritromicina koji pokazuju izrazitu hidrofobnost obzirom da za njih  $\log K_{O/W}$  vrijednosti iznose 4,82 i 3,16 (Tablica 3.5.). Unatoč hidrofobnom karakteru eritromicina ( $\log K_{O/W}=3,06$ ), nije ostvareno uklanjanje, kao kod preostala dva makrolidna antibiotika, već povećanje koncentracije u MBR efluentu što je rezultiralo negativnom vrijednošću faktora separacije u iznosu od -106,19%. Uzrok tome moguća je posljedica prisutnosti metabolita i biorazgradivih transformiranih produkata. Le-Minh i sur. (2010)<sup>62</sup> navode bitnu razliku između eritromicina i ostalih makrolidnih antibiotika (npr. klaritromicina) koja se očituje u njegovoj osjetljivosti na pH. Pri kiselim uvjetima, eritromicin je nestabilan i podložan transformaciji u neaktivni oblik gubitkom jedne H<sub>2</sub>O molekule. U tipičnim pH uvjetima (6,5-8,0) pri kojima se uglavnom provodi obrada KOV-a karakteristično je postojanje eritromicina u svojem aktivnom obliku i kao eritromicin-H<sub>2</sub>O. Slično zapažanje zabilježili su i Hirsch i sur. (1999)<sup>63</sup>. Kako je prosječna vrijednost pH prilikom obrade KOV-a iznosila  $7,70 \pm 0,10$ , nemogućnost detekcije eritromicina u originalnom obliku i prisutnost transformiranih produkata najvjerojatniji je razlog neostvarenog uklanjanja. Djelomična zasluga može se pripisati i niskoj vrijednosti konstante biološke razgradnje ( $k_{\text{biol}}=0,31 \text{ L gss}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ). Naime, prema Reifu i sur. (2013)<sup>64</sup> komponente s niskom vrijednošću  $k_{\text{biol}}$  ( $< 0,10 \text{ L gss}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) pokazuju vrlo slabu biorazgradnju.

Prosječna vrijednost uklanjanja diklofenaka iznosi 15,1%. Iako je diklofenak prema  $\log K_{O/W}$  vrijednosti (4,51) hidrofobna tvar, vrijednosti njegovog uklanjanja nisu slične onima klaritromicina i azitromicina. Prema Tadkaew i sur. (2011)<sup>65</sup> razlog slabijeg uklanjanja ( $< 20\%$ ) hidrofobnih tvari može biti prisutnost elektron-odvlačećih grupa koje povlače gustoću elektrona od susjednih atoma prema sebi (EWG, engl. *Electron withdrawing groups*). Naime, diklofenak u strukturi ima karboksilnu skupinu i klorid koji spadaju u EWG grupu (Tablica 3.4.-3.7.). Knackmuss (1996)<sup>66</sup> navodi kako je prvotni elektrofilni napad oksigenaza aerobnih bakterija odlučujući korak za početak niza reakcija odgovornih za biorazgradnju mnogih organskih tvari. Prisutnost EWG skupina rezultira manjkom elektrona u sustavu i time čini organske komponente manje sklonima biorazgradnji.



Za ostale ispitivane PO (imidakloprid, metiokarb, klotianidin, acetamiprid, tiametoksam, oksadiazon i trialat) prisutan je nedostatak literature, stoga je njihovo uklanjanje opisano fizikalno-kemijskim svojstvima koje posjeduju.

Metiokarb i trialat uklonjeni su (>99,99%), dok je nešto niža vrijednost uklanjanja dobivena za klotianidin (88,37%). Visoke vrijednosti uklanjanja u slučaju metiokarba i trialata posljedica su adsorpcije aktivnim muljem uslijed relativno visokih vrijednosti  $\log K_{O/W}$  (2,92; 4,60). Klotianidin je hidrofilna molekula ( $\log K_{O/W}=0,70$ ) i samim time adsorpcija na aktivni mulj može se isključiti kao mehanizam uklanjanja. Shodno tome, i u nedostatku karakteristika komponente, može se pretpostaviti da je biorazgradnja bila odgovorna za visoko uklanjanje klotianidina. Postignuti faktori separacije za acetamiprid i oksadiazon iznose 39,36% i 33,15%. Niže vrijednosti uklanjanja obzirom na metiokarb, trialat i klotianidin mogu se pripisati postojanju klorida u strukturi obiju molekula i -OR skupine u slučaju oksadiazona.<sup>65</sup> Kao što je navedeno kod diklofenaka, prisutnost EWG umanjuje vjerojatnost biorazgradnje. Kod acetamiprida, dodatak utjecaju klorida jest i hidrofilnost molekule ( $\log K_{O/W} = 0,80$ ). Neznatno uklanjanje zabilježeno je za tiametoksam (1,05%), dok je imidakloprid pokazao negativnu vrijednost uklanjanja, odnosno povećanje koncentracije uslijed obrade MBR-om.

#### 4.3.2. Uklanjanje prioritetnih onečišćivala s NF/RO membranama

Prema navedenom, hidrofilnost i slaba biorazgradivost određenih komponenata (imidakloprid, tiakloprid, tiametoksam, klotianidin, acetamiprid) limitira njihovo uklanjanje MBR-om. Upravo zbog slabijeg uklanjanja određenih komponenti s MBR-om, NF i RO membrane predstavljaju velik potencijal u uklanjanju istih.<sup>67</sup>

U Periodu II detektirani su samo makrolidni antibiotici, diklofenak i oksadiazon. Uzeti su uzorci MBR efluenta koji su dalje obrađeni NF i RO membranama. U Tablici 4.5. navedene su dobivene vrijednosti koncentracija ispitivanih PO prije (MBR efluent) i nakon obrade NF (NF270 i NF90) i RO (XLE) membranama.

Gusta nanofiltracijska NF90 i reverzno osmotska XLE membrana u potpunosti zadržavaju azitromicin, klaritromicin i diklofenak, tj. koncentracija detektiranih PO bila je ispod granice detekcije. Rahla NF270 očekivano je pokazala slabije uklanjanje od NF90 i XLE membrana u vrijednosti od 80,08% za azitromicin, 75,88% za klaritromicin i 91,10% za diklofenak. Razlog slabijeg uklanjanja pronađenih PO je u veličini pora s obzirom da je NF270 rahla nanofiltracijska membrana i ima pore veličine do 2 nm.<sup>68</sup>

**Tablica 4.5.** Koncentracija PO u MBR efluentu i NF270, NF90 i XLE permeatu

PO / $\mu\text{g L}^{-1}$		Azitromicin	Klaritromicin	Diklofenak
NF270	<b>MBR efluent</b>	0,1933	0,3596	40,29
	<b>permeat</b>	0,0385	0,0868	3,585
	<b>R/%</b>	<b>80,08</b>	<b>75,88</b>	<b>91,10</b>
NF90	<b>MBR efluent</b>	0,2145	0,2865	47,76
	<b>permeat</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	<b>R/%</b>	<b>&gt;99,99</b>	<b>&gt;99,99</b>	<b>&gt;99,99</b>
XLE	<b>MBR efluent</b>	0,1405	0,2617	40,16
	<b>permeat</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	<b>R/%</b>	<b>&gt;99,99</b>	<b>&gt;99,99</b>	<b>&gt;99,99</b>

Joss i sur. (2011)<sup>69</sup> također su zabilježili uklanjanje klaritromicina ispod granice detekcije koristeći MBR-RO, dok su potpuno uklanjanje diklofenaka NF/RO membranama dobili Radenović i sur. (2008).<sup>70</sup> U slučaju XLE i NF90 membrana može se pretpostaviti kako je dominantni mehanizam uklanjanja isključenje po veličini (efekt prosijavanja), sukladno odnosu MWCO vrijednosti (100 Da za XLE i 100-200 Da za NF90) i veličine navedenih molekula ( $>296,147 \text{ g mol}^{-1}$ ). Uz efekt prosijavanja, prisutnost prirodnih organskih tvari (NOM, engl. *Natural organic matter*) u matrici vrlo je vjerojatno pozitivno utjecala na uklanjanje s obzirom da može doći do formiranja makromolekularnih kompleksa koji dodatno naglašavaju mehanizam isključenja po veličini ili pojave adsorpcije na površinu i u pore membrane.<sup>71</sup>

#### 4.4. Oporaba KOV-a za navodnjavanje

Prema kriterijima kvalitete vode za navodnjavanje poljoprivrednih površina koje je odredio Zajednički istraživački centar (JRC) Europske komisije<sup>30</sup> (Tablica 4.6.), MBR efluent zadovoljava Klasu B kvalitete obrađene vode s obzirom da je koncentracija EC 56 CFU 100 mL<sup>-1</sup>, BPK<sub>5</sub> 15-25 mg L<sup>-1</sup>, KPK 24-36 mg L<sup>-1</sup>, TSS 0 mg L<sup>-1</sup> i mutnoća 0,50-0,79 NTU (Tablica 4.1.). Klasa B oporabljene vode znači da se može koristiti za navodnjavanje prehrambenih usjeva koji se konzumiraju u sirovom stanju, gdje je jestivi dio usjeva onaj iznad zemlje. Ukoliko se želi zadovoljiti kriterije Klase A (navodnjavanje korjenastih biljaka koje se konzumiraju u sirovom stanju, odnosno usjeva kod kojih je konzumirani dio u direktnom odnosu s oporabljenom vodom) potrebno je dodatno obraditi MBR efluent jer koncentracije EC i BPK<sub>5</sub> ne zadovoljavaju zadane parametre.

Koncentracija EC-a vrlo se jednostavno može ukloniti dezinficiranjem što je i nužno ukoliko se bilo kakva voda koristi za navodnjavanje. Zanetti i sur. (2010)<sup>22</sup> pokazali su potpuno uklanjanje *E. coli* dezinfekcijom MBR efluenta. Za zadovoljavanje BPK<sub>5</sub> kriterija potrebna je dodatna obrada i u tu svrhu MBR efluent je obrađen s NF i RO membranama. NF/RO membrane dodatno su smanjile sve parametre (Tablica 4.2.) definirane EU smjernicama i ta oporabljenata voda odgovarala bi Klasi A. BPK<sub>5</sub> vrijednosti bile su ispod 4 mg L<sup>-1</sup>, KPK ispod 6,67 mg L<sup>-1</sup>, mutnoća ispod 0,44 NTU. Zbog nemogućnosti brze mikrobiološke analize uzorci NF i RO permeata nisu analizirani no prema svemu sudeći svi praćeni parametri trebali bi biti u potpunosti uklonjeni. Bez obzira na potpuno uklanjanje dezinfekcija bi bila potrebna radi zaštite biljaka i u konačnici čovjeka.

**Tablica 4.6.** Upute za uporabu vode od strane EU<sup>30</sup>

Kvaliteta oporabljene vode	<i>E. coli</i> , CFU 100 mL <sup>-1</sup>	BPK <sub>5</sub> , mg L <sup>-1</sup>	KPK, mg L <sup>-1</sup>	TSS, mg L <sup>-1</sup>	Mutnoća, NTU
<b>Klasa A</b>	≤10	≤10	125	≤10	≤5
<b>Klasa B</b>	≤100	25	125	35	-
<b>Klasa C</b>	≤1000	25	125	35	-
<b>Klasa D</b>	≤10 000	25	125	35	-

Prema WHO<sup>29</sup> smjernicama iz Tablice 4.7. vidimo da MBR efluent spada u kategoriju „Značajno ograničenje upotrebe“ u odnosu na infiltraciju vode jer je TN veći od 30 mg L<sup>-1</sup>.

To je riješeno dodatnim NF/RO tretmanom. Kod NF90 i XLE permeata koncentracija NO<sub>3</sub><sup>-</sup> snižena je do prihvatljivih vrijednosti (4,66 mg L<sup>-1</sup> za XLE i 5,67 mg L<sup>-1</sup> za NF90), dok permeat NF270 nije zadovoljio te zahtjeve (38,00 mg L<sup>-1</sup>). Međutim, budući da su SAR < 3 mg L<sup>-1</sup> i EC<sub>w</sub> < 700 μS cm<sup>-1</sup>, permeati NF90 i XLE su još uvijek u kategoriji „Značajnih ograničenja upotrebe“, ali se taj problem može riješiti dodavanjem kalcijevih ili magnezijevih soli obrađenoj vodi povećavajući EC<sub>w</sub> i snižavajući SAR. Korekcijom SAR-a i električne provodnosti permeat NF90 spadao bi u kategoriju “Blago do umjerenog ograničenja upotrebe”, dok bi permeat XLE pripao kategoriji „Nema ograničenja za uporabu”. S obzirom na WHO<sup>29</sup> smjernice o salinitetu, koje su povezane s osjetljivošću usjeva na sadržaj soli, MBR permeat spada u kategoriju „Blago do umjerenog ograničenja upotrebe“, dok NF/RO spada u „Nema ograničenja za upotrebu“.

**Tablica 4.7.** Upute za uporabu vode Svjetske zdravstvene organizacije (WHO)<sup>29</sup>

Parametar		Jedinica	Stupanj ograničenja upotrebe		
			nema	blag do umjeren	značajan
Salinitet	$\kappa$ (EC <sub>w</sub> )	$\mu\text{S m}^{-1}$	700	700 – 3000	>3000
	TDS	$\text{mg L}^{-1}$	<450	450 – 2000	>2000
<b>Infiltracija (utjecaj brzine infiltracije vode u tlo. Procjenjuje se koristeći EC<sub>w</sub> i SAR zajedno)</b>					
SAR	=0 – 3	EC <sub>w</sub> =	>700	700 – 200	<200
	=3 – 6		>1200	1200 – 300	<300
	=6 – 12		>1900	1900 – 500	<500
	=12 – 20		>2900	2900 – 1300	<1300
	=20 – 40		>5000	5000 – 2900	<2900
Na <sup>+</sup>	Površinsko navodnjavanje	$\text{mg L}^{-1}$	<69	69 – 207	>207
	Navodnjavanje prskanjem	$\text{mg L}^{-1}$	<69	>69	
Cl <sup>-</sup>	Površinsko navodnjavanje	$\text{mg L}^{-1}$	<142	142 – 354	>354
	Navodnjavanje prskanjem	$\text{mg L}^{-1}$	<106,5	>106,5	
Ukupan dušik (TN)		$\text{mg L}^{-1}$	<5	5 – 30	>30
dušik (NO <sub>3</sub> -N)		$\text{mg L}^{-1}$	<5	5 – 30	>30
TSS		$\text{mg L}^{-1}$	<50	50 – 100	>100
pH		-	6,5 – 8		
Mutnoća		NTU	<2		
TC		$\text{mg L}^{-1}$	-		
IC		$\text{mg L}^{-1}$	-		
DOC		$\text{mg L}^{-1}$	-		
KPK		$\text{mg L}^{-1}$	-		
<b>Anioni i kationi</b>					
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	-		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	960 (20)		
Mg <sup>2+</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	61 (5)		
Ca <sup>2+</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	400 (20)		
<b>Nutrienti</b>					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	140 (10)		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	90 (5)		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	194 (2)		
K <sup>+</sup>		$\text{mg L}^{-1}$ (meq L <sup>-1</sup> )	78 (2)		

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je obrada KOV-a s MBR-om i NF/RO membranama u svrhu navodnjavanja poljoprivrednih površina. Provedbom kvantitativne analize KOV-a, MBR efluenta i NF/RO permeata postignuti su sljedeći rezultati:

- Tijekom Perioda I i II, MBR je bio učinkovit u smanjenju mutnoće ( $98,52 \pm 1,36\%$ ;  $99,75 \pm 0,18\%$ ), DOC ( $82,21 \pm 4,50\%$ ;  $80,66 \pm 4,28\%$ ), KPK-a ( $89,83 \pm 4,64\%$ ;  $95,80 \pm 2,27\%$ ) i BPK<sub>5</sub> ( $94,12 \pm 2,35\%$ ;  $97,38 \pm 1,84\%$ ). Električna provodnost je smanjena za samo  $16,41 \pm 2,18\%$  odnosno  $19,09 \pm 1,04\%$ , dok je pH blago povećan.
- NF270 membrana postigla je dodatno smanjenje DOC-a za 96,43%, KPK-a za > 77,97% te smanjenje električne provodnosti za 55,60%. S druge strane, NF90 i XLE postigle su slične rezultate sa smanjenjem električne provodnosti od 93,56% i 94,90%, KPK-a od 77,91% i 72,00%, te DOC-a od 86,74% i 87,60%.
- Koncentracije svih elemenata u tragovima (Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V i Zn) u KOV-u bile su ispod MDK vrijednosti definiranih WHO smjernicama.
- Obradom KOV-a MBR-om značajno je smanjena količina bakterijskih indikatora (od 3,8 do 4,6 log<sub>10</sub>).
- Od prioriternih onečišćivala s Liste praćenih tvari, azitromicin, eritromicin, klaritromicin, diklofenak i oksadiazon pronađeni su u oba perioda rada, dok su u Periodu I pronađeni i imidaklopid, metiokarb, klotianidin, acetamiprid, tiametoksam i trialat.
- Uklanjanje PO s MBR-om je variralo. Gotovo potpuno uklanjanje postignuto je za metiokarb i trialat. Makrolidni antibiotici uklonjeni su u vrijednosti između 37,94% i 73,06% osim eritromicina za koji su zabilježene negativne vrijednosti separacije (-105,06%). MBR postupak pokazao se nečinkovitim za uklanjanje diklofenaka (15,1%), imidakloprida (-18,07%) i tiametoksama (1,05%). Vrijednosti faktora separacije ostalih PO kretala su se između 33,15% za oksadiazon i 88,37% za klotianidin.
- NF/RO postupak obrade MBR efluenta iz Perioda II pokazao je visoku učinkovitost uklanjanja prisutnih PO. Gusta nanofiltracijska NF90 i reverzno osmotska XLE membrana u potpunosti zadržavaju makrolidne antibiotike (azitromicin i klaritromicin) te diklofenak. Nešto niže vrijednosti faktora separacije postignute su s rahlom nanofiltracijskom NF270 membranom (između 75,88% i 91,10%).

- Prema EU smjernicama o kvaliteti vode, MBR efluent zadovoljava kriterije Klase B. NF/RO obradom dodatno su smanjene vrijednosti svih parametara te permeat zadovoljava kriterije Klase A.
- Zbog TN ( $38,38 \pm 14,69 \text{ mg N L}^{-1}$ ), MBR efluent prema WHO smjernicama spada u kategoriju „Značajno ograničenje upotrebe“. Dodatnom NF/RO obradom TN je smanjen do prihvatljivih vrijednosti (NF90 i XLE), ali potrebna je korekcija SAR-a i  $EC_w$  kako bi se oporabljena voda mogla svrstati u “Blago do umjereno ograničenje upotrebe” odnosno „Nema ograničenja za uporabu”.

## 6. ZAHVALE

*Najveće hvala našem mentoru doc. dr. sc. Davoru Dolaru na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici. Hvala Marku Racaru, mag. ing. cheming. što je pristao pružiti pomoć pri izradi ovog rada. Zahvaljujemo im obojici što su strpljivo i nesebično dijelili svoja znanja te nas konstruktivnim i iscrpnim savjetima usmjeravali kroz sve segmente rada. Hvala što su stvorili ugodnu radnu atmosferu te nas svojom radoznalošću i stručnošću poticali na rad.*

*Hvala prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na vrijednim, stručnim savjetima.*

*Hvala dr. sc. Matiji Cvetniću na susretljivosti i pomoći pri radu na ionskom kromatografu.*

*Također hvala UPOV-u aglomeracije Čakovec na suradnji i uzorcima.*

## 7. POPIS LITERATURE

1. Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F., & Drioli, E. (2015). Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination*, 364, 17–32.
2. Van der Bruggen, B. (2010). Chapter 3 The Global Water Recycling Situation. *Sustainability Science and Engineering* 41–62
3. Norton-Brandão, D., Scherrenberg, S. M., & van Lier, J. B. (2013). Reclamation of used urban waters for irrigation purposes – A review of treatment technologies. *Journal of Environmental Management* 122, 85–98.
4. Goswami, L., Kumar, R.V., Borah, S.N., Manikandan, N.A., Pakshirajan, & K., Pugazhenth, G. (2018). Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering* 26, 314-328
5. Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., & Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. *Science of The Total Environment* 402(2-3), 192–200.
6. <http://www.unwater.org/water-facts/> (pristup 10. veljače 2019.)
7. Prakash Khedun, C., Sanchez Flores, R., Rughoonundun, H., & Kaiser, R. A. (2014). World Water Supply and Use: Challenges for the Future. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*, 450–465.
8. Balkhair, K. S., & Ashraf, M. A. (2016). Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. *Saudi Journal of Biological Sciences* 23(1), S32–S44.
9. Pedrero, F., Kalavrouziotis, I., Alarcón, J. J., Koukoulakis, P., & Asano, T. (2010). Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture—Review of some practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management* 97(9), 1233–1241.
10. Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., McCornick, P. G., Drechsel, P., Bahri, A., & Minhas, P. S. (2010). The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agricultural Water Management* 97(4), 561–568.
11. Sato, T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T., & Zahoor, A. (2013). Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management* 130, 1–13.



12. Committee on the Assessment of Water Reuse as an Approach to Meeting Future Water Supply Needs, Water Science and Technology Board, Division on Earth and Life Studies, National Research Council, (2012). Water reuse: potential for expanding the nation's water supply through reuse of municipal wastewater, 11-73.
13. Mcheik, M., Toufaily, J., Haj Hassan, B., Hamieh, T., Abi Saab, M. T., Roupheal, Y., & Al Hadidi, L. (2017). Reuse of treated municipal wastewater in irrigation: a case study from Lebanon and Jordan. *Water and Environment Journal* 31(4), 552–558.
14. Al-Jassim, N., Ansari, M. I., Harb, M., & Hong, P.-Y. (2015). Removal of bacterial contaminants and antibiotic resistance genes by conventional wastewater treatment processes in Saudi Arabia: Is the treated wastewater safe to reuse for agricultural irrigation? *Water Research* 73, 277–290.
15. Ensink, H.H., Mehmood, T., Vand der Hoeck, W., Raschid-Sally, L., & Amerasinghe, F.P. (2004). A nation-wide assessment of wastewater use in Pakistan: an obscure activity or a vitally important one? *Water Policy* 6, 197–206.
16. Lai, T.V. (2000). Perspectives of peri-urban vegetable production in Hanoi. Background paper prepared for the Action Planning Workshop of the CGIAR Strategic Initiative for Urban and Peri-urban Agriculture (SIUPA), Hanoi, 6–9 June. Convened by International Potato Center (CIP), Lima.
17. Scott, C. A., Faruqi N. I., Raschid-Sally, L. (2004). Wastewater use in irrigation agriculture: confronting the livelihood and environmental realities, Wallingford, Oxfordshire Velika Britanija.
18. Mexico CAN (Comision Nacional del Agua), (2004) Water Statistics. National Water Commission, Mexico City.
19. Bixio, D., Thoeye ,C., DeKoning, J., Joksimovic, D., Savic, D., Wintgens, T., & Melin,T. (2006). Wastewater reuse in Europe. *Desalination* 187, 89–101.
20. Statistički ljetopis Republike Hrvatske 2018., Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, 460-462.
21. [http://ljesnjak.pfos.hr/~jdanijel/nastava/radovi/44\\_Navodnjavanje%20u%20RH%20-%20stanje%20i%20perspektive.pdf](http://ljesnjak.pfos.hr/~jdanijel/nastava/radovi/44_Navodnjavanje%20u%20RH%20-%20stanje%20i%20perspektive.pdf) (pristup 13.2.2019.)
22. Zanetti, F., De Luca, G., & Sacchetti, R. (2010). Performance of a full-scale membrane bioreactor system in treating municipal wastewater for reuse purposes. *Bioresource Technology* 101, 3768-3771.
23. David, C. (2015). Soils and plant nutrients, extension specialist, soil science. *Waste and Nutrients Manage.* 9, 1–31.

24. Salgot, M., Verge's, C., & Angelakis, A.N. (2003). Risk assessment in wastewater recycling and reuse. *Water Science & Technology-Water Supply* 3 (4), 301–309.
25. Li, B., Cao, Y., Guan, X., Li, Y., Hao, Z., Hu, W., & Chen, L. (2019). Microbial assessments of soil with a 40-year history of reclaimed wastewater irrigation, *Science of the Total Environment* 651, 696-705.
26. Yin, H., Nou, X., Gu, G., & Patel, J. (2018). Microbiological quality of spinach irrigated with reclaimed wastewater and roof-harvest water, *Journal of Applied Microbiology* 125, 133-141.
27. Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, & M., Barcelo, D. (2008). Membrane bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology, *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 5S/2, 37-101. Springer, Berlin, Heidelberg.
28. Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H., & Chae, S. (2017). Fouling in membrane bioreactors: An updated review, *Water Research* 114, 151-180.
29. WHO (2006). *Wastewater use in agriculture: Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater*, World Health Organisation, Geneva.
30. Alcalde-Sanz, L.a.G., B.M. (2017). Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge: Towards a water reuse regulatory instrument at EU level, *Publications Office of the European Union*, Luxembourg.
31. Gündoğdu, M., Jarma, Y. A., Kabay, N., Pek, T. Ö., & Yüksel, M. (2019). Integration of MBR with NF/RO processes for industrial wastewater reclamation and water reuse-effect of membrane type on product water quality. *Journal of Water Process Engineering*, 29, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.02.009.
32. Wu, B.; Kitade, T.; Chong, T. H.; Uemura, & T.; Fane, A. G. (2013). Impact of membrane bioreactor operating conditions on fouling behavior of reverse osmosis membranes in MBR–RO processes. *Desalination* 311, (0), 37-45.
33. Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., & Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR-RO/NF treatment, *Separation and Purification Technology* 110, 132-143.
34. Becerra-Castro, C., Lopes, A. R., Vaz-Moreira, I., Silva, E. F., Manaiá, C. M., & Nunes, O. C. (2015). Wastewater reuse in irrigation: A microbiological perspective on implications in soil fertility and human and environmental health. *Environment International* 75, 117–135.

35. De Luca, G., Sacchetti, R., Leoni, E., & Zanetti, F. (2013). Removal of indicator bacteriophages from municipal wastewater by a full-scale membrane bioreactor and a conventional activated sludge process: Implications to water reuse, *Bioresource Technology* 129, 526-531.
36. Jamwal, P., & Mittal, A.K. (2010). Reuse of treated sewage in Delhi city: microbial evaluation of STPs and reuse options. *Resources Conservation and Recycling* 54 (4), 211-221.
37. Zhang, K., & Farahbakhsh, K. (2007). Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse. *Water Research* 41(12), 2816–2824.
38. Goldstein, M., Shenker, M., & Chefetz, B. (2014). Insights into the Uptake Processes of Wastewater-Borne Pharmaceuticals by Vegetables, *Environmental Science & Technology* 48, 5593-5600.
39. Hurtado, C., Domínguez, C., Pérez-Babace, L., Cañameras, N., Comas, J. & Bayona, J.M. (2016). Estimate of uptake and translocation of emerging organic contaminants from irrigation water concentration in lettuce grown under controlled conditions. *Journal of Hazardous Materials* 305, 139-148.
40. Barbosa, M., 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 Research* 94, 257-279.
41. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., & Guwy, A.J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Research* 43, 363-380.
42. Gukelberger, E., Gabriele, B., Hoinkis, J., & Figoli, A. (2019). MBR and Integration With Renewable Energy Toward Suitable Autonomous Wastewater Treatment. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 355–384. doi: 10.1016/b978-0-12-813545-7.00014-3.
43. Basha, A. T., Gebreyohannes, A. Y., Tufa, R. A., Bekele, D. N., Curcio, E., & Giorno, L. (2017). Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(3), 2395–2414.
44. 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. *Journal of Hazardous Materials* 239-240, 64–69.

45. Tay, M. F.; Liu, C.; Cornelissen, E. R.; Wu, B.; & Chong, T. H. (2018). The feasibility of nanofiltration membrane bioreactor (NF-MBR)+reverse osmosis (RO) process for water reclamation: Comparison with ultrafiltration membrane bioreactor (UF-MBR)+RO process. *Water Research* 129, 180-189.
46. Malamis, S., Katsou, E., Takopoulos, K., Demetriou, P., & Loizidou, M. (2012). Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR–RO system. *Journal of Hazardous Materials* 209-210, 1–8.
47. Falizi, N. J., Hacifazlıoğlu, M. C., Parlar, İ., Kabay, N., Pek, T. Ö., & Yüksel, M. (2018). Evaluation of MBR treated industrial wastewater quality before and after desalination by NF and RO processes for agricultural reuse. *Journal of Water Process Engineering* 22, 103–108.
48. Mamo, J., García-Galán, M. J., Stefani, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., Monclús, H., & Comas, J. (2018). Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal* 331, 450–461.
49. Taheran, M.; Brar, S. K.; Verma, M.; Surampalli, R. Y.; Zhang, T. C.; & Valero, J. R. (2016). Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of the Total Environment* 547, 60-77.
50. Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., & Brenner, A. (2011). The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination* 273(1), 142–147.
51. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, 1995.
52. Richards, L. A. (1954). *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. USDA Agricultural, Handbook No. 60, US Department of Agriculture, Washington DC, (p 160).
53. Andrić, D., Borojević, T., & Mađor Božinović, I., Praćenje farmaceutika i pesticida s liste praćenja EU u Čakovečkim otpadnim vodama, Dekanova nagrada 2017./2018.
54. Naghizadeh, A., Mahvi, A. H., Mesdaghinia, A. R., & Alimohammadi, M. (2011). Application of MBR Technology in Municipal Wastewater Treatment. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 36(1), 3–10.
55. [https://www.researchgate.net/post/COD\\_BOD\\_ratio](https://www.researchgate.net/post/COD_BOD_ratio) (pristup 09.03.2019.)
56. Matošić M., Crnek V., Korajlija Jakopović H., & Mijatović I. (2009). Municipal wastewater treatment in a membrane bioreactor, *Fresenius Environmental Bulletin*, 18, 2275-2281.

57. Xiao, Y., Chen, T., Hu, Y., Wang, D., Han, Y., Lin, Y., & Wang, X. (2014). Advanced treatment of semiconductor wastewater by combined MBR–RO technology. *Desalination* 336, 168–178.
58. Racar, M., Dolar, D., Špehar, A., & Košutić, K. (2017). Application of UF/NF/RO membranes for treatment and reuse of rendering plant wastewater. *Process safety and environmental protection* 105, 386–392.
59. Van Loosdrecht, & Jetten (1998). Microbiological conversion in nitrogen removal. *Water science and technology* 38, 1–7.
60. Arévalo, J., Ruiz, L. M., Parada-Albarracín, J. A., González-Pérez, D. M., Pérez, J., Moreno, B., & Gómez, M. A. (2012). Wastewater reuse after treatment by MBR. Microfiltration or ultrafiltration? *Desalination* 299, 22–27.
61. Sahar, E., Messalem, R., Cikurel, H., Aharoni, A., Brenner, A., Godehardt, M., & Ernst, M. (2011). Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR). *Water Research* 45(16), 4827–4836.
62. Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., & Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research* 44(15), 4295–4323.
63. Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. & Kratz, K.-L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment* 225(1), 109–118.
64. Reif, R., Omil, F. & Lema, J.M. (2013). Removal of pharmaceuticals by membrane bioreactor (MBR) technology, 287–317.
65. Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research* 45(8), 2439–2451.
66. Knackmuss, H.-J. (1996). Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. *Journal of Biotechnology* 51, 287–295.
67. Alturki, A. A., Tadkaew, N., McDonald, J. A., Khan, S. J., Price, W. E., Nghiem, L. D. & Combining, M. B. R. (2010). NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science* 365, 206–215.
68. Košutić, K., Dolar, D. & Kunst, B. (2006). On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer. *Journal of Membrane Science* 282(1-2), 109–114.
69. Joss, A., Baenninger, C., Foa, P., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Rottermann, K., Wei, Y., Zapata, A. & Siegrist, H. (2011). Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentration recycling and CO<sub>2</sub> addition as scaling control. *Water Research* 45, 6141–6151.

70. Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F. & Barceló, D. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* 42, 3601–3610.
71. Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D. & Košutić, K. (2011). Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Environmental Sciences*, 23(8), 1299–1307.

## 8. SAŽETAK

**Autori:** Nina Čavarović, Klara Karadakić

**Naslov rada:** Oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje s hibridnim postupkom MBR-NF/RO

Povećana potražnja za vodom može se učinkovito nadomjestiti alternativnim opcijama obrade i iskorištavanja otpadnih voda. Komunalna otpadna voda (KOV) predstavlja vrijedan resurs koji se odgovarajućom obradom može uspješno iskoristiti za ponovnu opotrebu. Glavni cilj ovog rada bio je uporaba KOV-a membranskim bioreaktorom (MBR), nanofiltracijom (NF) i reverznom osmozom (RO) u svrhu navodnjavanja. Ocjena prikladnosti vode za navodnjavanje provedena je usporedbom parametara pročišćene vode s graničnim vrijednostima postojećih smjernica definiranih od svjetskih organizacija (WHO, EU) prilikom čega je velika pozornost stavljena i na detekciju i uklanjanje prioritetnih onečišćivala (PO) navedenih u Listi praćenja u skladu s Direktivom 2015/495.

U ovom radu korišten je hibridni MBR-NF/RO proces. MBR se pokazao učinkovit u poboljšanju fizikalno-kemijskih parametara od kojih su najbitniji DOC ( $82,21 \pm 4,50\%$ ;  $80,66 \pm 4,28\%$ ), KPK ( $89,83 \pm 4,64\%$ ;  $95,80 \pm 2,27\%$ ), BPK<sub>5</sub> ( $94,12 \pm 2,35\%$ ;  $97,38 \pm 1,84\%$ ), TSS (100%) i mutnoća ( $98,52 \pm 1,36\%$ ;  $99,75 \pm 0,18\%$ ). Od 12 PO pronađena su njih 11 (azitromicin, klaritromicin, eritromicin, diklofenak, imidaklopid, oksadiazon, metiokarb, klotianidin, acetamiprid, tiametoksam i trialat). Visoke vrijednosti separacije MBR-om postignute su za metiokarb, trialat i klotianidin ( $>99,99\%$ ,  $>99,99\%$  i  $>88,00\%$ ) dok za klaritromicin 73,06%. Uklanjanje ostalih PO (azitromicin, acetamiprid i oksadiazon) nije bilo dovoljno učinkovito (oko 30%). Niske i čak negativne vrijednosti separacije uočene su kod imidakloprida, eritromicina, diklofenaka i tiametoksama (-106%, -18,07%, 15,10% i 1,05%). Efluent dobiven MBR-om nije se pokazao prikladnim za navodnjavanje s obzirom na veliku električnu provodnost te prisutnost prioritetnih onečišćivala.

Dodatna obrada s NF/RO postupkom rezultirala je izlaznim strujama permeata boljih karakteristika. S NF270 membranom postignuto je smanjenje DOC-a za 96,43% i KPK-a ( $> 77,97\%$ ), ali nešto niže zadržavanje soli (55,60% u EC<sub>w</sub>). NF90 i XLE postigle su slične rezultate sa smanjenjem provodnosti od 93,56% i 94,90%, KPK-a od 77,91% i 72,00%, te DOC-a od 86,74% i 87,60%. NF90 i XLE membrane u potpunosti zadržavaju azitromicin, klaritromicin i diklofenak ( $> 99,99\%$ ), dok su nešto niže vrijednosti separacije zabilježene s NF270 membranom (između 75% i 91%).

Hibridnim postupkom obrade MBR i NF/RO zadovoljeni su zakonski uvjeti što omogućava da se obrađena voda visoke kvalitete iskoristi za navodnjavanje poljoprivrednih površina.

**Ključne riječi:** komunalna otpadna voda, uporaba, membranski bioreaktor, nanofiltracija, reverzna osmoza



## 9. SUMMARY

**Authors:** Nina Čavarović, Klara Karadakić

**Title:** Municipal wastewater reclamation for irrigation by hybrid MBR-NF/RO treatment

The increased water demand can be effectively replaced by alternative options and utilization of wastewater. The municipal wastewater represents a valuable resource which can, with suitable treatment, be successfully used for reuse of water. The main aim of this study was the reclamation of wastewater for irrigation by the membrane bioreactor (MBR), nanofiltration (NF), and reverse osmosis (RO). The assessment of reclaimed wastewater for irrigation was performed by comparing its parameters with the requirements of existing guidelines (WHO, EU) during which great attention was placed on the detection and removal of contaminants of emerging concern (CECs) from the Watch List (WL) given by European Union monitoring of surface water published in the Decision 2015/495.

In this study, wastewater was treated by hybrid MBR-NF/RO treatment. MBR has proven to be effective in improving the physical and chemical parameters from which the most important were DOC ( $82.21 \pm 4.50\%$ ;  $80.66 \pm 4.28\%$ ), COD ( $89.83 \pm 4.64\%$ ;  $95.80 \pm 2.27\%$ ), BOD<sub>5</sub> ( $94.12 \pm 2.35\%$ ;  $97.38 \pm 1.84\%$ ), TSS (100%), and turbidity ( $98.52 \pm 1.36\%$ ;  $99.75 \pm 0.18\%$ ). From the 12 measured CECs, 11 of them were detected (azithromycin, erythromycin, clarithromycin, diclofenac, oxadiazon, imidacloprid, methiocarb, clothianidin, acetamiprid, thiamethoxam, and tri-allate). High removal by MBR was achieved for methiocarb, tri-allate, and clothianidin ( $>99.99\%$ ,  $>99.99\%$  and  $>88.00\%$ ), while for clarithromycin 73.06%. Removal of other CECs (azithromycin, acetamiprid, and oxadiazon) was lower with an average value around 30%. Negative and low separation values were obtained for imidacloprid, erythromycin, diclofenac and thiamethoxam (-106%, -18.07%, 15.10% and 1.05%). The effluent obtained from MBR hasn't proved suitable for irrigation due to the high electrical conductivity (EC<sub>w</sub>) and the presence of CECs.

Additional treatment with NF/RO process resulted with permeate better characteristics. With NF270 membrane was achieved a great reduction of DOC (96.43%) and COD ( $> 77.97\%$ ), but with a low retention of salt (55.60% in EC<sub>w</sub>). NF90 and XLE membranes achieved similar results with a reduction in conductivity of 93.56% and 94.90%, COD of 77.91% and 72.00% and DOC of 86.74% and 87.60%. NF90 and XLE membranes have completely removed azithromycin, clarithromycin and diclofenac ( $> 99.99\%$ ), while lower removal was recorded for NF270 membrane (between 75% and 91%).

The final permeate obtained by a hybrid treatment with MBR and NF/RO has fulfilled the legal requirements for the irrigation of agricultural areas.

**Key words:** municipal wastewater, reclamation, membrane bioreactor, nanofiltration, reverse osmosis

## 10. ŽIVOTOPISI

Nina Čavarović rođena je u Vinkovcima 13. lipnja 1996. U istom gradu završila je OŠ Josipa Kozarca te nastavila s obrazovanjem u Gimnaziji Matije Antuna Reljkovića. 2015. godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, koji je završila 2018. godine obranom završnog rada na temu „Obrada komunalne otpadne vode s UF membranama u obliku ravne plahte“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. Iste godine u rujnu upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, te odabrala modul Kemija okoliša, a trenutno je 1. godina istoimenog diplomskog studija. Stručnu praksu odradila je u kolovozu 2017. u Saponiji d.d. u Osijeku na odjelu „Razvoj kozmetike“. Stipendirana je 2018./2019. godine od strane grada Vinkovca.

Klara Karadakić rođena je u Zagrebu 17. kolovoza 1995. U istom gradu završila je OŠ Retkovec te nastavila s obrazovanjem u III. Gimnaziji. 2015. godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu koji je završila 2018. godine obranom završnog rada na temu „Uklanjanje pesticida s NF membranama iz demineralizirane vode“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. Iste godine u rujnu upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, te odabrala modul Kemija okoliša, a trenutno je 1. godina istoimenog diplomskog studija. Od akademske godine 2018./2019. radi kao demonstratorica na vježbama iz Fizikalne kemije. Stručnu praksu odradila je u kolovozu 2017 u Plastformu d.o.o. na odjelu za Kontrolu kvalitete.

Obje studentice su sudjelovale na međunarodnoj konferenciji 8th International conference Water for all 2019 održanoj u Osijeku s posterskim priopćenjem „D. Dolar, M. Racar, K. Karadakić, N. Čavarović, N. Glumac, K. Košutić, Reuse of municipal wastewater for agricultural irrigation by membrane processes“ i na domaćoj konferenciji 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem održanoj u Šibeniku s posterskim priopćenjem „D. Dolar, M. Racar, K. Karadakić, N. Čavarović, N. Glumac, K. Košutić, Oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje s MBR i RO/NF procesima“.