

Sveučilište u Zagrebu

Geotehnički fakultet

Andrea Gredelj

**ORGANSKA SINTETSKA BOJILA U ODABRANIM
PROIZVODIMA ZA OSOBNU HIGIJENU –
NEGATIVAN UTJECAJ NA ZDRAVLJE I OKOLIŠ**

Varaždin, 2013.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta u
Varaždinu, Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom doc.dr.sc. Dinka Vujevića i
predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini
2012./2013.

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA:

DNA - deoksiribonukleinska kiselina

FDA - *Food and Drug Administration*

CSPI - *Center for Science in the Public Interest*

HSA - humani serumski albumin

ATP - adenzin trifosfat

UNESDA - *Union of European Beverages Associations*

REACH - *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*

ETAD - *The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers*

AOPs - napredni oksidacijski procesi

UV - ultraljubičasto

VIS - vidljiva svjetlost

NTU - nefelometrijska turbidimetrijska jedinica

TOC - ukupni organski ugljik (mg/l)

MOV - modelna otpadna voda

λ_{\max} - apsorpcijski maksimum (nm)

S - mutnoća (NTU)

A - apsorbancija

FAU - formazine attenuation units

BPK - biološka potrošnja kisika (mg/l)

KPK - kemijska potrošnja kisika (mg/l)

SADRŽAJ RADA:

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. PROIZVODI ZA OSOBNU HIGIJENU	3
2.2. ORGANSKA SINTETSKA BOJILA.....	3
2.2.1. Općenito o bojilima	3
2.2.2. Podjele bojila.....	4
2.2.3. Razvoj organskih sintetskih bojila	5
2.2.4. Upotreba organskih sintetskih bojila	6
2.3. NEGATIVAN UTJECAJ ORGANSKIH SINTETSKIH BOJILA NA ZDRAVLJE I OKOLIŠ.....	6
2.3.1. Azo bojila	7
2.3.1.1. Ponceau SX (CI 14700).....	8
2.3.1.2. Carmoisine/Azorubine (CI 14720)	8
2.3.1.3. Orange II/Acid Orange 7 (CI 15510).....	8
2.3.1.4. Sunset Yellow FCF (CI 15985).....	9
2.3.1.5. Allura Red AC (CI 16035).....	9
2.3.1.6. Amaranth (CI 16185).....	10
2.3.1.7. Ponceau 4R ili New Coccine (CI 16255)	11
2.3.1.8. Tartrazine (CI 19140)	11
2.3.1.9. Brilliant Black BN (CI 28440)	12
2.3.2. Trifenilmetanska bojila	13

2.3.2.1. Patent Blue V (CI 42051).....	13
2.3.2.2. Fast Green FCF (CI 42053).....	14
2.3.2.3. Brilliant Blue FCF (CI 42090).....	14
2.3.3. Kinolinska bojila	15
2.3.3.1. Quinoline Yellow WS (CI 47005)	15
2.3.4. Utjecaj organskih sintetskih bojila na okoliš	16
2.4. ZAKONSKA REGULATIVA	17
2.5. PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA KOJE SADRŽE ORGANSKA SINTETSKA BOJILA	18
2.6. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA KAO METODA UKLANJANJA ORGANSKIH SINTETSKIH BOJILA IZ OTPADNE VODE	19
2.6.1. Općenito o koagulaciji/flokulaciji	19
2.6.2. „Jar test“	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. SVRHA RADA	22
3.2. MATERIJALI I METODE	23
3.2.1. Modelne otpadne vode	24
2.3.1.1. Modelna otpadna voda 1.....	26
2.3.1.2. Modelna otpadna voda 2.....	27
2.3.1.3. Modelna otpadna voda 3.....	28
3.2.2. Koagulanti/flokulanti i ostale kemikalije	29
3.2.2.1. Priprema otopine $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	30

3.2.2.2. Priprema otopine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	30
3.2.3. Instrumenti korišteni u eksperimentima.....	31
3.2.4. Ekološki pokazatelji i apsorbancija.....	32
3.2.4.1. Mutnoća vode.....	32
3.2.4.2. Ukupni organski ugljik.....	33
3.2.4.3. Apsorbancija.....	34
3.2.5. Provođenje „jar testova“	35
3.3. REZULTATI I RASPRAVA	37
3.3.1. Rezultati istraživanja prisutnosti organskih sintetskih bojila u gelovima za tuširanje, šamponima i sapunima	37
3.3.2. Optimizacija procesa koagulacije/flokulacije	39
3.3.2.1. Optimizacija procesa koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom kao koagulantom	40
3.3.2.2. Optimizacija procesa koagulacije/flokulacije s aluminijevim(III) sulfatom kao koagulantom	49
3.3.2.3. Usporedba učinkovitosti željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata.....	56
3.3.3. Ekonomska analiza provedenih procesa koagulacije/flokulacije.....	58
4. ZAKLJUČAK.....	61
5. PRILOZI	63
6. POPIS LITERATURE	70
SAŽETAK	79
SUMMARY	80
ŽIVOTOPIS	81

1. UVOD

Organska sintetska bojila danas predstavljaju jedan od nezaobilaznih aditiva koji se pojavljuju u mnogobrojnim područjima ljudskoga života: od hrane, odjeće, kozmetike, lijekova i proizvoda za osobnu higijenu, pa sve do mnogobrojnih bojila i predmeta od plastike koji se svakodnevno koriste. [1] Industrija bojila i intermedijera za njihovu proizvodnju doživjela je impresivan rast u proteklih nekoliko godina, zbog njihove sve veće i sve šire upotrebe. [2]

Upotreba bojila datira još iz vremena starih Egipćana, oko 5000 godine prije Krista [3], a bojila koja su se tada koristila bila su, naravno, prirodnog podrijetla. Prva sintetska bojila razvijena su sredinom 19. stoljeća te je tada upotreba prirodnih bojila u potpunosti zasjenjena u većini područja primjene. Proizvodnja sintetskih bojila je puno jeftinija, nijanse su svjetlije, bojila se lakše vežu na površinu tvari koja se boji. Međutim, početkom 20. stoljeća primjećeno je da pojedina sintetska bojila imaju izrazito nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje te se započinje s izbacivanjem iz upotrebe nekih bojila koja su okarakterizirana kao štetna. [4,5] Osim nepovoljnih učinaka na zdravlje, poput kancerogenosti ili mutagenosti, sintetska bojila dospjela u okoliš iz industrije ili iz naših domova, već pri izrazito niskim koncentracijama (10-50 mg/l) utječu nepovoljno na okoliš. Osim što narušavaju estetiku vodotokova, njihova prisutnost istovremeno ometa prolazak sunčeve svjetlosti u vodenim ekosustavima smanjujući fotosintezu i topljivost kisika. [6] Zbog toga je vrlo važno ukloniti bojila iz otpadnih voda te su razvijene razne metode njihovog uklanjanja: adsorpcija, sedimentacija, filtracija, koagulacija /flokulacija i napredni oksidacijski procesi (AOP), dok je samo manji dio bojila biorazgradiv. [7]

U kojoj mjeri utječemo na vlastito zdravlje i onečišćujemo okoliš tijekom održavanja osobne higijene (pranje kose, tuširanje i pranje ruku) proizvodima koji sadrže organska sintetska bojila, temeljno je pitanje kojime se bavi ovaj rad. Primarna funkcija gelova za tuširanje, šampona i sapuna je čišćenje, dok bojila sasvim sigurno nemaju tu ulogu. Ona su samo aditiv koji te proizvode čini

privlačnijima u očima kupca, a zapravo mogu imati negativan utjecaj, kako na korisnika, tako i na okoliš.

2. OPĆI DIO

2.1. PROIZVODI ZA OSOBNU HIGIJENU

Proizvodi za osobnu higijenu uključuju proizvode koji služe za njegu i čišćenje našega tijela i kozmetiku. No, pod terminom „kozmetika“, vrlo često se podrazumijevaju „proizvodi za osobnu higijenu“ zajedno s proizvodima za uljepšavanje. [8] Prema definiciji Europske Unije, koja također ova dva termina tretira kao sinonime, *kozmetički proizvod je svaka tvar ili preparat namijenjen nanošenju na bilo koji vanjski dio ljudskog tijela (epiderma, kosa, nokti, usne i vanjske genitalije) i zube te sluznicu usne šupljine, a koristi se isključivo u svrhu čišćenja, parfumiranja, mijenjanja izgleda te za njihovu zaštitu i održavanje u dobrom stanju.* [9] Iz definicije je lako zaključiti kako proizvodi za osobnu higijenu podrazumijevaju široku paletu proizvoda za njegu i pranje tijela, uključujući gelove za tuširanje, šampone i tekuće sapune kojima se ovaj rad prvenstveno bavi.

2.2. ORGANSKA SINTETSKA BOJILA

2.2.1. Općenito o bojilima

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost bojenja različitih materijala tvoreći s njima kemijsku vezu ili vežući se na njih fizičkim silama. Općenito, neka tvar pokazuje obojenost ako apsorbira dio svjetlosti koja na nju pada, dok njezina boja ovisi o preostalom dijelu svjetlosti koji se reflektira ili propušta. Njihova boja posljedica je apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400 do 700 nm. Godine 1868. njemački kemičari Carl Graebe i Carl Liebermann otkrili su korelaciju između konstitucije tvari i njezine obojenosti otkrivši da bojila sadrže nizove konjugiranih dvostrukih veza. Samo osam godina kasnije, njemački kemičar Otto Witt opazio je kako obojene tvari sadrže konjugirane sustave benzenskih prstenova s jednostavnim nezasićenim grupama vezanima na njih, a koje je nazvao kromofornim grupama. Najvažnije kromoforne grupe su: etilenska, azometinska, azo, karbonilna, nitrozo, azoksi, nitro i kinoidna. O njima ovisi selektivna apsorpcija svjetlosti i one su zapravo „nositelji obojenosti“. Osim kromoforne grupe, svako bojilo mora sadržavati i auksokromnu grupu – polarnu skupinu poput amino (-NH₂) ili hidroksilne skupine (-

OH) koja omogućuje vezivanje na tvar koja se boji. Bez supstituenata, kromofori ne apsorbiraju svjetlost iz vidljivog dijela spektra, već auksokromne skupine „pomiču“ apsorpciju kromogena u vidljivo područje. Kako bi bojilo bilo topljivo u vodi, mora sadržavati hidrofilne skupine poput karboksilne (-COOH) i sulfonske (-SO₃H). [10-12]

2.2.2. Podjele bojila

Osnovna podjela svih bojila je podjela prema podrijetlu. Prema toj podjeli se bojila dijele na prirodna i sintetska. [13]

Prirodna bojila se mogu podijeliti ovisno o podrijetlu na biljna, životinjska i mineralna. Njihova upotreba danas je gotovo u potpunosti zamijenjena sintetskim bojilima. Sintetska bojila mogu se klasificirati ovisno o njihovom kemijskom karakteru i prema svojstvima vezanima uz sam način bojenja.

Kemijska klasifikacija uzima u obzir konstituciju, kromoforne grupe i postupak dobivanja te dijeli bojila u sljedeće grupe:

- nitrozo
- nitro
- azo: monoazo, diazo, poliazo
- pirazolonska
- tiazolna
- trifenilmetanska
- ketonimidna
- ksantenska
- antrakinonska
- kinoniminska
- akridinska
- kinolinska
- sumporna
- indigoidna [10]

Od svih nabrojanih skupina, azo bojila danas čine najveću i najraznovrsniju skupinu sintetskih organskih bojila. [10-13]

Prema svojstvima bojenja, odnosno prema mogućnostima primjene, sintetska bojila se dijele na:

- Bojila topljiva u vodi (bazna, kisela, supstrantivna ili direktna, kiselomočilska, metalkompleksna, reaktivna i leuko-esteri)
- Bojila netopljiva u vodi (redukcijska, disperzna, bojila topljiva u mastima i uljima, pigmentna i bojeni lakovi)
- Bojila koja se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji) [10]

2.2.3. Razvoj organskih sintetskih bojila

Tijekom povijesti, različita bojila i pigmenti bili su jedan od glavnih proizvoda kojima se trgovalo. Proizvodnja gotovo svih komercijalnih proizvoda u nekoj fazi uključuje bojenje za koje se danas koristi preko 9000 različitih bojila s 50 000 komercijalnih imena. Industrija bojila odigrala je vrlo bitnu ulogu u razvoju strukturne organske kemije, koja je zauzvrat pružila znanstvenu podlogu industriji bojila. William H. Perkin 1856. godine slučajno je sintetizirao prvo komercijalno sintetsko bojilo, mauve ili mauvein. Iako ovo bojilo nije bilo dugo u upotrebi, otvorilo je put sintezi brojnih novih bojila, prvenstveno baziranih na spojevima dobivenima destilacijom iz katrana. Metodom pokušaja i promašaja, reakcijama spojeva iz katrana dobivena su brojna nova bojila. Osobiti napredak u proizvodnji novih bojila omogućilo je otkriće strukture dobro poznatih prirodnih bojila, što je postignuto zahvaljujući objašnjenju prirode benzenskog prstena i otkriću četverovalentnosti ugljika u organskim spojevima. Razvoj petrokemijske industrije tridesetih godina 20. stoljeća omogućio je daljnji napredak u industriji bojila. [11]

Prve restrikcije za bojila korištena u hrani uvedene su već 1906. u Sjedinjenim Američkim Državama, a sljedećih 30 godina odvijao se proces daljnjeg izbacivanja iz upotrebe bojila za koja se smatralo da imaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Do 1938. godine preostalo je samo 15 sintetskih bojila dopuštenih za upotrebu u hrani, za razliku od njih 80 koliko ih se koristilo na samom početku stoljeća. Od tada do danas puno toga se promijenilo u svijetu sintetskih bojila. Brojna nova su otkrivena, a još ih je više zabranjeno za daljnju upotrebu. Uvedene su mnoge restrikcije i zakonske regulative kako bi se upotreba sintetskih bojila, osobito upotreba u hrani,

stavila pod kontrolu. Na primjer, u današnje vrijeme je od strane FDA (*Food and Drug Administration*) odobreno svega 7 bojila za upotrebu u hrani u SAD-u. [4]

2.2.4. Upotreba organskih sintetskih bojila

Organska sintetska bojila razvijena su ponajviše zahvaljujući tekstilnoj industriji i njezinom razvoju u 19. stoljeću. [11] Međutim, danas se ova bojila upotrebljavaju u mnogim područjima poput kemijske industrije, medicine, u proizvodnji plastičnih masa, industriji bojila i tinte, u proizvodnji gume, farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. [13,14] Kao što je već spomenuto, proizvodnja gotovo svih komercijalnih proizvoda u nekoj fazi uključuje bojenje, zbog čega bi se moglo reći da su bojila prisutna u svim sferama života.

2.3. NEGATIVAN UTJECAJ ORGANSKIH SINTETSKIH BOJILA NA ZDRAVLJE I OKOLIŠ

Nije poznato koliko se točno sintetskih bojila proizvodi u svijetu, međutim, prema financijskim izvještajima za 2008. godinu proizvodnja je procijenjena na 7×10^5 tona i vrijednost od 11 milijardi američkih dolara. Budući da je ova industrija u stalnom porastu, danas su ove brojke sigurno još i veće. [15] Iz ovoga je lako zaključiti da zajedno s porastom proizvodnje sintetskih bojila, raste i ugroženost ljudi i okoliša.

Opasnost od sintetskih bojila toliko je velika iz razloga što je teško kontrolirati upotrebu svih tih novih bojila koja se neprestano sintetiziraju. Za svako novo bojilo, budući da predstavlja potpuno novi spoj, nitko ne zna kako će točno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje. Naravno, svako od njih mora proći odgovarajuću evaluaciju kako bi se vidjelo je li pogodno za upotrebu i bezopasno za ljude, ali često se tek nakon duljeg vremena manifestira i uviđa njihova štetnost. [4] Osim toga, većina sintetskih bojila ima aromatsku strukturu benzenskog i/ili naftalenskog tipa. Poznato je da su mnogi spojevi s takvom strukturom kancerogeni. Općenito se može reći da toksičnost spojeva raste zajedno s brojem benzenskih prstenova u strukturi molekule.[13]

Kako bi bojilo moglo ispunjavati svoju funkciju, ono mora biti stabilno, a zajedno sa stabilnošću često dolazi i perzistentnost i bioakumulativnost. Budući da se radi o umjetnim tvorevinama, sintetska bojila su po prirodi ksenobiotici, a uz to su i

složenih struktura. Upravo zbog toga, u okolišu se teško razgrađuju i gube obojenost te ih je nužno ukloniti prije ispuštanja u okoliš. [13] Međutim, proces uklanjanja takvih spojeva dugotrajan je, složen i skup prije svega, zbog čega je tvornicama (osobito onima tekstilne industrije, koje su najgori onečišćivači, uz samu proizvodnju bojila) lakše i puno jeftinije ispustiti onečišćene vode izravno u vodne resurse. [4]

U Republici Hrvatskoj na sustav kanalizacije priključeno je manje od 50% stanovništva, od čega se pročišćava samo 35% otpadnih voda, a na zadovoljavajući način tek 10%. Industrijske otpadne vode najčešće se neodgovarajuće pročišćavaju i kao takve završavaju u gradskoj kanalizaciji. [16] Iz ovih podataka može se zaključiti kako će se sintetska bojila iz različitih proizvoda koji se upotrebljavaju u kućanstvima i industriji u velikom postotku naći u okolišu, pa tako i ona iz gelova za tuširanje, sapuna i šampona. Uzevši u obzir i štetnost po ljudsko zdravlje, njihov globalni utjecaj ni u kojem slučaju nije zanemariv.

2.3.1. Azo bojila

Azo bojila su najveća, najvažnija i najraznovrsnija skupina umjetnih bojila s ukupno 3000 različitih spojeva. Procjenjuje se da 70% mase svih bojila koja se proizvedu otpada na azo bojila, stoga su to ujedno bojila s kojima ljudi najčešće dolaze u kontakt i koja najčešće možemo naći u okolišu. Uzrok tako široke upotrebe je lagana i jeftina sinteza, njihova stabilnost i velika raznolikost nijansi u odnosu na prirodna bojila. [17] To su bojila koje karakterizira jedna ili više azo skupina (-N=N-) koje se mogu nalaziti unutar benzenskog ili naftalenskog prstena ili između njih, a kao aoksokromne skupine sadrže hidroksilne, sulfonske ili amino skupine. Budući da se radi o dušikovim derivatima, kao produkt razgradnje mogu nastati kancerogeni aromatski amini. [13,18] Ova bojila nerijetko izazivaju kontroverze u javnosti budući da su neka od njih toksična, kancerogena, mutagena te izazivaju različite smetnje u organizmu ili alergijske reakcije.

Mnoge studije povezale su konzumaciju bojila (od kojih je većina azo tipa) u slatkišima i napicima te hiperaktivnost i druge poremećaje ponašanja kod djece. Studija kojoj je javnost pridala osobitu pažnju je ona profesora Jima Stevensona, u kojoj je dokazano kako koktel bojila: Sunset Yellow (CI 15985), Carmoisine (CI 14720), Tartrazine (CI 19140), Ponceau 4R (CI 16255), Quinoline Yellow (CI 47005) i

Allura Red AC (CI 16035) u kombinaciji s konzervansom natrijevim benzoatom izaziva hiperaktivnost kod djece. [19,20] Četiri bojila (CI 15985, CI 14720, CI 16255, i CI 16035) spadaju u azo skupinu bojila, a sva su pronađena u gelovima za tuširanje, sapunima i šamponima studiranim u okviru ovog rada. Kontroverze nisu zaobišle niti hrvatsku javnost [21,22], ali ova bojila kod nas nisu zabranjena za upotrebu u prehrambenoj industriji kao što je to slučaj u brojnim zemljama svijeta. [23]

2.3.1.1. *Ponceau SX (CI 14700)*

Istraživanje kronične toksičnosti Ponceau SX u pasa pokazalo je nastanak lezija praćenih atrofijom glomerulusa nadbubrežne žlijezde, kroničnim folikularnim cistitisom s hematoznim promjenama u mokraćnom mjeruhu i hemosiderozom u jetri nakon šestomjesečne konzumacije 1% Ponceau SX u hrani za pse. [24]

Upotreba ovog bojila u prehrambenoj industriji zabranjena je u SAD-u i Europskoj Uniji, ali i u Hrvatskoj. [23,25,26]

2.3.1.2. *Carmoisine/Azorubine (CI 14720)*

Carmoisine je jedno od bojila uz koje se veže hiperaktivnost kao posljedica ingestije kod djece, a isto tako može uzrokovati alergijske reakcije ili reakcije intolerancije te osip, posebno kod ljudi s intolerancijom na aspirin. [27] Dokazano je kako Carmoisine inducira promjene u funkciji jetre i bubrega kod visokih i niskih koncentracija te izaziva oksidacijski stres zbog nastanka slobodnih radikala u organizmu mužjaka štakora. [18]

Bojilo je zabranjeno za upotrebu u prehrambenoj industriji u Japanu, Norveškoj, Švedskoj i SAD-u. [27]

2.3.1.3. *Orange II/Acid Orange 7 (CI 15510)*

Dokazana je imunotoksičnost i citotoksičan učinak Orange II u istraživanju na splenocitima. Rezultati su pokazali kako i necitotoksična doza ovog bojila može imati imunomodulatorni učinak (između ostalog izaziva promjene u imunološkom odgovoru limfocita i omjeru T i B limfocita). [28] Istraživanje mogućnosti vezivanja Orange II na ljudski hemoglobin spektrofotometrijskim tehnikama i metodama molekularnog

modeliranja pokazalo je kako se Orange II veže na hemoglobin i ugrađuje u $\alpha 2$ lanac na točno određeno mjesto te uz to uzrokuje i male gubitke α -uzvojnice. [29] Provedena su ispitivanja mutagenosti Orange II u ljudskim limfoblastičnim stanicama koje su bile izložene djelovanju različitih doza ovog bojila u različitim vremenskim intervalima te je dokazano kako već i niske koncentracije poput 22 nM i 12 nM induciraju mutaciju jednaku dvostrukoj spontanoj mutaciji. [30]

2.3.1.4. *Sunset Yellow FCF (CI 15985)*

Istraživanje na stanicama miševa pokazalo je kako bojilo Sunset Yellow FCF ima genotoksični učinak na stanice, a koji se manifestirao u povećanoj frekvenciji razmjene sestrinskih kromatida u stanicama koštane srži, pojavi kromosomskih aberacija somatskih i zametnih stanica, povećanju morfološke abnormalnosti spermija i pojavi fragmentacije DNA. [31] Drugo istraživanje pokazalo je kako necitotoksična doza bojila Sunset Yellow FCF ima imunomodulatorni učinak te uzrokuje supresiju imunološkog odgovora splenocita i smanjuje ekspresiju nekih citokina. [32]

Sunset Yellow FCF je također jedno od bojila uz koje se veže pojava hiperaktivnosti, ali i nuspojave poput utikarije, rinitisa, alergija, nazalne kongestije, bolova u truhu, probavnih smetnji, mučnine i povraćanja, ali i puno opasnije pojave poput tumora bubrega, kromosomskih oštećenja i povećane učestalosti tumora kod životinja. Posebno su osjetljivi ljudi s intolerancijom na aspirin.

Bojilo Sunset Yellow FCF zabranjeno je za upotrebu u prehrambenoj industriji u Norveškoj i Finskoj. [33]

2.3.1.5. *Allura Red AC (CI 16035)*

Provedena je studija utjecaja bojila Allura Red AC na fizičko zdravlje i ponašanje štakora kojom je dokazano kako Allura Red AC značajno smanjuje reproduktivni uspjeh, masu roditelja i potomstva, masu mozga, sam opstanak, a utječe i na razvoj vanjskih spolnih organa ženki. Ovo bojilo je također uzrokovalo i različite bihevioralne promjene poput smanjenja aktivnosti. [34] Dokazano je i kako Allura Red AC pokazuje genotoksičnost koja se manifestirala kao oštećenje DNA u stanicama debelog crijeva miševa samo 3 sata nakon ingestije, već pri niskoj dozi od

10 mg/kg. [35] Osim što je dokazano kako uzrokuje pojavu tumora kod miševa, može izazvati i promjene na koži kod osjetljivih ljudi i jedno je od bojila koje uzrokuje hiperaktivnost kod djece. [19,36]

Bojilo Allura Red AC zabranjeno je za korištenje u prehrambenoj industriji u Danskoj, Belgiji, Francuskoj, Njemačkoj, Švicarskoj, Švedskoj, Austriji i Norveškoj. [36]

U SAD-u je CSPI (*Center for Science in the Public Interest*) 2010. godine poslao apel FDA kako bi se iz upotrebe izbacilo bojilo Allura Red AC, zajedno s još 2 bojila (Tartrazine i Sunset Yellow FCF), budući da je potvrđeno da ova bojila mogu povećavati rizik od raka, alergija te izazivati hiperaktivnost kod djece. [37]

2.3.1.6. *Amaranth (CI 16185)*

Istražen je utjecaj bojila Amaranth na ljudske periferne krvne stanice in vitro, s obzirom da je ovo bojilo pokazalo genotoksični, citotoksični i citostatski potencijal pri koncentraciji od 8 nM. U istoj je studiji dokazano i kako se Amaranth veže snažnim vezama za DNA telećeg timusa i uzrokuje njezino razaranje. [3] Također je pomoću različitih spektroskopskih metoda dokazano kako Amaranth ima sposobnost vezivanja na humani serumski albumin (HSA) u fiziološkom puferu pri pH 7,4. Vezivanje na HSA uzrokovalo je povećanje hidrofobnosti HSA i konformacijske promjene na njemu. [38] Dokazana je i genotoksičnost Amarantha na temelju testova na mutacije i rekombinacije u vinskim mušicama koji su se pokazali pozitivnima. [39] Smatra se i da uzrokuje alergije i/ili reakcije intolerancije koje se mogu manifestirati kao urtikarija, a na njega su osobito osjetljivi astmatičari i osobe intolerantne na aspirin. Može isprovocirati i pojavu astme, ekcema i hiperaktivnosti, a zabilježena je i pojava defekata novorođenog potomstva i fetalne smrti te rak kod testiranja na životinjama.

Amaranth je zabranjen za upotrebu u proizvodnji hrane u Norveškoj, SAD-u, Rusiji i Austriji, a upotreba mu je vrlo ograničena u Francuskoj i Italiji. [40]

2.3.1.7. *Ponceau 4R ili New Coccine (CI 16255)*

Jedna studija dokazala je kako New Coccine inducira oštećenja DNA stanica debeloga crijeva mužjaka miševa već kod doze od 10 mg/kg uzetih oralno. U istoj studiji, uočeno je oštećenje DNA debeloga crijeva, želuca i mokraćnog mjehura miševa, kada je miševima oralno davana tekućina iz umjetno uzgojenih crvenih krastavaca koja je sadržavala 6,5 mg/10 ml bojila New Coccine. [35] Istraživanje genotoksičnosti Ponceau 4R na stanicama koštane srži miša in vivo pokazalo je kako ovo bojilo inducira kromosomske aberacije te ima klastogenično djelovanje. Najmanja efektivna doza koja je izazvala klastogene promjene na kromosomima bila je jednaka dopuštenom dnevnom unosu od 4 mg (Indija). [41] Dokazan je utjecaj smjese različitih prehrambenih bojila, među kojima je bio i Ponceau 4R, na ekspresiju određenih receptora koji služe za kontrolu sinaptičke plastičnosti i receptora koji potiču vezivanje acetilkolina u središnjem živčanom sustavu, što ima izrazito važnu ulogu u održavanju stanja svijesti i u procesima učenja i pamćenja. [42]

Smatra se da je upotreba ovog bojila povezana i s pojavom alergijskih reakcija, koje su češće kod ljudi s intolerancijom na aspirin, a dokazana mu je i kancerogenost ispitivanjem na životinjama. Također, ovo je jedno od bojila koje se povezuje s povećanom hiperaktivnošću kod djece te je zabranjeno za upotrebu u hrani i piću u SAD-u i Noveškoj [43]. Unatoč tome, Ponceau 4R jedan je od glavnih prehrambenih aditiva u EU. [44]

2.3.1.8. *Tartrazine (CI 19140)*

Tartrazine spada u posebnu grupu azo bojila – pirazolonska bojila, čiji kromofor je azo skupina, a karakterizirana su pirazolonskim prstenom. [10]

U istraživanju koje je provedeno na štakorima dokazan je štetni učinak Tartrazinea na funkciju jetre i bubrega te pojava oksidativnog stresa kao posljedica nastanka slobodnih radikala. [18] Druga studija pokazala je kako Tartrazine pokazuje citotoksičnost u ljudskim krvnim stanicama istraživanjem in vitro pri koncentracijama od 1 i 2 nM te se veže izravno na DNA telećeg timusa. [3]

Smatra se da Tartrazine uzrokuje najviše alergija i/ili reakcija intolerancije od svih azo bojila, a posebno kod ljudi koji već imaju intoleranciju na aspirin i

indometacin te kod astmatičara. Alergijske reakcije povezane s njime poznate su još od 1958. godine. Ostale nuspojave mogu uključivati migrenu, zamagljen vid, urtikariju, svrbež, angioedem, rinitis, povraćanje, kašalj i ljubičaste mrlje na koži. Doze koje uzrokuju ovu reakciju su u rasponu od minimalnih pa do 750 mg, a simptomi se mogu pojaviti u vremenu od nekoliko minuta do 6-14 sati nakon unošenja. U kombinaciji s benzojevom kiselinom može uzrokovati hiperaktivnost djece. [45,46]

Dokazano je i kako se Tartrazine veže na tripsin elektrostatskim silama na točno određeno mjesto, pri čemu dolazi do raspada njegove strukture. Tartrazine zatim dolazi u interakciju s ostacima tripsina, što dovodi do inhibicije enzima. [47] Osim na tripsin, Tartrazine pokazuje i sposobnost vezivanja na DNA telećeg timusa. [48] Istraživanje na ljudskim limfocitima pokazalo je kako ovo bojilo ima imunosupresivni efekt. [49]

Tartrazine se često nalazi i u različitim lijekovima čiji unos može uzrokovati pojavu alergijskih reakcija, koje mogu biti pogrešno protumačene kao alergijske reakcije na sam lijek. Dvije studije istražile su utjecaj psihotropnih lijekova koji su sadržavali Tartrazine te je došlo do pojave alergijskih reakcija u 3,8%, odnosno 4,2% pacijenata. Alergije se nisu pojavljivale pri korištenju istog lijeka drugog proizvođača, koji nije sadržavao Tartrazine. [50,51]

2.3.1.9. *Brilliant Black BN (CI 28440)*

Bojilo Brilliant Black je dokazano genotoksično, što je pokazalo istraživanje na dva različita stanična modela – ljudskim limfocitima in vitro i stanicama meristema korijena boba. U oba stanična modela Brilliant Black pokazao je vrlo jak mutageni učinak. Međutim, malo je toga poznato o metabolizmu djelovanja ovog bojila. [52]

Kao i ostala azo bojila, Brilliant Black može uzrokovati alergijske reakcije, rinitis, urtikariju, osobito kod osoba preosjetljivih na aspirin ili astmatičara. U probavilu se pod utjecajem bakterija može transformirati u spojeve koji mogu biti vrlo opasni. Vjeruje se da utječe na pojavu hiperaktivnosti djece te je preporučljivo izbaciti ga iz dječje hrane. U mnogim je zemljama njegova upotreba u hrani zabranjena: u Austriji, Australiji, Belgiji, Kanadi, Danskoj, Francuskoj, Finskoj, Njemačkoj, Norveškoj, Japanu, Švedskoj, Švicarskoj, SAD-u i drugim zemljama. [53,54]

2.3.2. Trifenilmetanska bojila

Trifenilmetanska ili triarilmetanska bojila derivati su trifenilmetana gdje su atomi vodika triju arilnih skupina supstituirani s amino, hidroksilnim ili sulfonskim skupinama. [10] Čine 30-40% ukupne upotrebe svih bojila, a najčešće se upotrebljavaju u tekstilnoj industriji, u biologiji i medicini kao indikatori, u industriji papira i kože, za bojenje plastike, benzina, lakova, masti, ulja i voskova te u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. [55,56] Neka trifenilmetanska bojila su aromatski ksenobiotici koji se smatraju jednim od glavnih onečišćivača okoliša, a poznato je da u koncentraciji manjoj od 1 ppm izazivaju pojavu vidljivog obojenja u prirodnim vodotocima. Osim što negativno utječu na okoliš, generalno se smatraju toksičnima i karcenogenima, budući da su produkti njihove razgradnje dobro poznati mutageni. [55,57]

2.3.2.1. Patent Blue V (CI 42051)

Patent Blue V ima široku upotrebu u medicini gdje se koristi u biopsiji limfnog čvora čuvara kod raka dojke i melanoma. Nuspojave koje se mogu pojaviti prilikom injektiranja ovog bojila u kožu mogu biti kobne, a u studijama su zabilježeni mnogi slučajevi pojave sustavnih reakcija, poput hipotenzije i osipa, a može doći i do zastoja srca. Međutim, egzaktni mehanizam anafilaksije Patent Blue V nije poznat, a zanimljivo je i kako većina pacijenata kod kojih su se manifestirale takve reakcije nije imala medicinsku povijest vezanu uz alergije. [58-61]

Istražena je sposobnost difuzije Patent Blue kroz netaknutu i obrijanu kožu svinjskog uha, a korištene su četiri vrste kozmetičkih proizvoda (između ostalog losion poslije brijanja i sredstvo za čišćenje lica) koji se stavljaju izravno na kožu, a sadrže Patent Blue V. Ovo bojilo pokazalo je zanemarivu propusnost kroz netaknutu kožu, ali zato je dokazano značajno prodiranje bojila kroz obrijanu kožu. Osim upotrebe u kozmetici, istražena je i apsorpcija Patent Blue V kroz oralnu sluznicu prilikom konzumacije obojenih slatkiša, kao što su lizalice. Studija je pokazala kako se Patent Blue V preko sluznice u ustima apsorbira izravno u krvotok. Patent Blue V koristi se i za bojenje prirodnih i sintetičkih materijala te znojenjem može migrirati s odjeće kroz ljudsku kožu i uzrokovati brojne zdravstvene probleme. Često je prisutno

i u sapunima, šamponima, gelovima za tuširanje, parfemima, losionima za brijanje i drugim proizvodima koji se upotrebljavaju izravno na koži. [62]

Patent Blue V je i rašireno prehrambeno bojilo koje je zabranjeno za upotrebu u prehrambenoj industriji u mnogim zemljama poput SAD-a, Australije, Kanade, Norveške, Japana i Novog Zelanda, a u nekim zemljama nije ga dopušteno koristiti niti u kozmetici. Kvantitativna granica za Patent Blue V u Europskoj uniji je 15 mg/kg tjelesne mase/dan. [62,63]

2.3.2.2. *Fast Green FCF (CI 42053)*

Jedno istraživanje provedeno na interneuronima hipokampusa pokazalo je kako bojilo Fast Green FCF djeluje na presimpatički lokus, čime inhibira oslobađanje neurotransmitera. Međutim, ovo bojilo konzumacijom hrane koja ga sadrži najvjerojatnije neće uzrokovati ove nuspojave, jer ne može prijeći krvno-moždanu barijeru. [64]

Dokazano je i kako Fast Green FCF uzrokuje kromosomske aberacije na stanicama koštane srži miševa, a u kombinaciji s nitritima klastrogenična aktivnost bojila Fast Green FCF-a još je i povećana, što može biti pripisano stvaranju nitrozamina, čime je zapravo dokazan sinergistički učinak nitrita i Fast Green FCF. [65,66] Ames test i test na kromosomske aberacije in vitro u fibroblastima kineskih hrčaka provedeni su na bojilu Fast Green FCF i oba su se pokazali kao pozitivni, čime je dokazana njegova mutagenost i karcinogenost. [67]

Upotreba bojilila Fast Green FCF u hrani zabranjena je u Europskoj uniji i nekim drugim zemljama. [68]

2.3.2.3. *Brilliant Blue FCF (CI 42090)*

Kao i Patent Blue V, Brilliant Blue FCF koristi se u medicini kao indikator. Dodaje se u hranu pacijenata koji se hrane pomoću sonde kako bi se detektirala aspiracija. U normalnim okolnostima, samo se 5% ovog bojila apsorbira kroz probavni sustav, ali kod ozbiljno bolesnih pacijenata, kod kojih se Brilliant Blue FCF koristi za detekciju aspiracije, propusnost gastrointestinalnog trakta puno je veća. Zabilježeni su smrtni slučajevi takvih pacijenata kod kojih se ovo bojilo koristilo za

detekciju aspiracije. Kod tih pacijenata zabilježena je pojava plavozelenog obojenja kože, unutrašnjih organa, urina i seruma, a patili su od neprestane hipotenzije i acidoze zbog kojih su naposljetku i umrli. Uočeno je kako Brilliant Blue FCF interferira s metabolizmom ATP-a, inhibira procese oksidativne fosforilacije, što se smatra uzrokom kronične acidoze pacijenata. [69]

Ista studija koja je provedena s Patent Blue V, dokazala je i kako se Brilliant Blue FCF apsorbira kroz obrijanu kožu i oralnu sluznicu. Brilliant Blue se također nalazi u različitim kozmetičkim proizvodima, odjeći i hrani kojima daje plavu boju. Budući da im je namjena ista i koriste se u istim vrstama proizvoda, bojila su istraživana zajedno. Isto tako, smatra se da je opasnost po zdravlje uzrokovana s oba bojila povezana s inhibicijom mitohondrijske respiracije u stanicama. [62]

Često se koristi i u kombinaciji s vrlo štetnim Tartrazineom kako bi se dobile nijanse zelene boje. [70] Dokazan je i sinergistički učinak Brilliant Blue FCF i glutaminske kiseline, aminokiseline koja je prisutna u mnogim vrstama hrane, kao i njezine soli koje se koriste kao pojačivači okusa. Istraživanje na stanicama neuroblasta miševa pokazalo je kako ova dva sastojka hrane inhibiraju rast neurita u koncentracijama koje se mogu naći u hrani i piću. [71]

Upotreba Brilliant Blue FCF u hrani zabranjena je u Austriji, Belgiji, Danskoj, Francuskoj, Njemačkoj, Grčkoj, Italiji, Norveškoj, Španjolskoj, Švedskoj i Švicarskoj. [70] U nekim zemljama zabranjena mu je upotreba i u lijekovima te kozmetici. [62]

2.3.3. Kinolinska bojila

Kinolinska bojila su mala skupina organskih sintetskih bojila koju karakterizira prisutnost kinolinske jezgre u strukturi, što znači da se radi o derivatima kinolina koji je dokazani kancerogen u životinjama. Najvažnije kinolinsko bojilo je Quinoline Yellow WS. [72,73]

2.3.3.1. Quinoline Yellow WS (CI 47005)

Istraživanje na stanicama telećeg timusa pokazalo je kako Quinoline Yellow WS pokazuje snažni afinitet prema DNA, pri čemu uzrokuje velike konformacijske promjene dvostruke uzvojnice DNA nakon što se bojilo veže za nju. Koncentracija

Quinoline Yellow WS koja je korištena u istraživanju (4,77 mg/l) mnogo je manja od one koja se prosječno koristi u hrani i piću (koncentracija u pićima prema UNESDA-i 2009. godine je između 1 i 60 mg/l). [74] Osim za DNA, pokazano je i kako se Quinoline Yellow WS veže i na goveđi serumski albumin te mu uslijed vezivanja mijenja konformaciju. [75]

Drumond Chequer et al. su istraživali genotoksičnost Quinoline Yellow WS različitim testovima koji su korišteni kao mjera štete na genomu i/ili mjera nestabilnosti kromosoma. Ljudske stanice su tretirane sa sedam različitih koncentracija Quinoline Yellow WS (0,5, 1, 2, 5, 10, 15 i 20 g/ml), gdje su sve koncentracije pokazale mutagenost na stanice, dok je genotoksični efekt uočen pri četiri najviše koncentracije. [76] Nadalje, Macioszek i Kononowicz su također dokazali genotoksičnost i klastrogenost Quinoline Yellow WS. [52]

Quinoline Yellow WS najviše se koristi u bojenju hrane i lijekova, ali i u kozmetici, a smatra se da može uzrokovati promjene na koži te je njegova upotreba u hrani i piću zabranjena u Australiji, Japanu, Norveškoj i SAD-u. Također je dokazano kako ljudi s povećanom osjetljivošću na bojilo Sunset Yellow FCF, u pravilu pokazuju osjetljivost i na Quinoline Yellow WS. [77,78]

2.3.4. Utjecaj organskih sintetskih bojila na okoliš

Bojila u velikim količinama dopijevaju u okoliš iz industrija poput tekstilne, industrije papira, kože, kozmetičke i farmaceutske industrije te iz kućanstava. [17] Samo tekstilna industrija izgubi 200 000 tona bojila godišnje u svojim efluentima kao rezultat nesavršenosti procesa bojenja. [55] Zbog velike stabilnosti bojila s obzirom na djelovanje svjetlosti, promjene temperature, prisutnost vode, deterdžente i ostalih kemikalija te zbog rezistencije na mikrobnu razgradnju, organska bojila nisu razgradiva u konvencionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Osim toga, neprimjereno ispuštanje industrijskih efluenata koji sadrže bojila i njihove metabolite u vodene ekosustave uzrokuje velike probleme u okolišu. Osim narušene estetike ekosustava, smanjuje se i prodiranje svjetlosti u vodu što remeti fotosintezu i rezultira smanjenom koncentracijom kisika u vodotocima. Bojila općenito smanjuju kvalitetu vode i mijenjaju izgled ekosustava. Koncentracija manja od 1 mg/l bojila

uzrokuje pojavu vidljive obojenosti i smanjuje bistrinu vode. Sama bojila djeluju toksično i štete flori i fauni vodotoka. [15,17]

Primjer utjecaja bojila na okoliš je odlaganje trifenilmetanskih bojila u rijeku Buffalo u državi New York u SAD-u. Nelson i Hites su 1980. godine izvjestili kako su u riječnom sedimentu pronađena bojila koja se smatraju odgovornima za pojavu povećanog broja tumora u ribama iz rijeke Buffalo. [56]

Drugi primjer dolazi iz Kine, kada je 2007. godine, 22 000 tona obojene otpadne vode ispušteno iz tvornice tekstila koja proizvodi odjeću i obuću za brojne američke multinacionalne kompanije. Kako bi se smanjila cijena proizvodnje, otpadna voda ispuštana je izravno u rijeku pomoću cijevi ukopane ispod podova tvornice. Voda se pretvorila u crveni mulj, a bojila su uzrokovala pomor riba i drugih organizama. [79]

2.4. ZAKONSKA REGULATIVA

Kako bi se smanjio štetan utjecaj organskih sintetskih bojila na ljudsko zdravlje i okoliš, zakonska kontrola ovih kemikalija na tržištu je iznimno bitna. Danas postoji cijeli niz zakonskih propisa kojima se od proizvođača zahtijeva definiranje štetnosti svakog proizvoda, njegove toksičnosti (akutne i nakon višekratne primjene), iritabilnost kože i očiju, fotosenzitivnost, mutagenost, teratogenost i slično. [13]

Europska zajednica razvila je novu zakonsku regulativu, nazvanu REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals*), prema kojoj sve kemikalije koje se stavljaju u promet i upotrebljuju moraju biti registrirane, bilo pojedinačno ili kao sastavni dio nekog proizvoda, neovisno o tome smatraju li se opasnim ili neopasnim. Kako bi se uopće ustanovila štetnost pojedinih kemikalija, one se moraju testirati i evaluirati u skladu s europskom direktivom 67/548/EEC. [13]

Tvrtke članice ETAD (*The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers*) su 1974. godine dobrovoljno uvele praksu izrade Sigurnosno – tehničkog lista (*Safety Data Sheet*) za svako umjetno sintentizirano bojilo. Ovaj dokument sadrži podatke poput identiteta bojila, mogućih štetnih nečistoća, fizikalnokemijskih, toksikoloških i ekoloških podataka te mjere prve pomoći, dopuštene koncentracije izloženosti i uputa za upotrebu sredstava osobne

zaštite pri radu. Vrlo su bitni toksikološki podaci, jer oni izravno daju informacije o štetnosti unosa sintetskog bojila u organizam udisanjem, gutanjem ili preko kože. [13]

Budući da ova bojila nisu biorazgradiva i mogu ozbiljno narušiti estetiku okoliša i kvalitetu života biljnih i životinjskih (prvenstveno vodenih) organizama te imaju svojstvo bioakumulacije, tijekom zadnjih nekoliko godina u brojnim su zemljama postavljeni zakonski uvjeti u vezi sa zbrinjavanjem obojenih otpadnih voda. Oni se neprestano pooštravaju i zahtijevaju pročišćavanje otpadnih voda koje sadrže organska sintetska bojila do stupnja koji je u skladu s ekološkom prihvatljivošću. [13] Prema tome, postoji stalna potreba za što boljim i učinkovitijim metodama uklanjanja organskih sintetskih bojila iz otpadnih voda, kako bi se zadovoljili uvjeti dani različitim zakonskim propisima.

2.5. PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA KOJE SADRŽE ORGANSKA SINTETSKA BOJILA

Organska sintetska bojila upotrebljavaju se u mnogim proizvodnim procesima, zbog čega predstavljaju vrlo čest sastojak industrijskih otpadnih voda. [7] U kućanstvima se upotrebljavaju mnogi proizvodi koji sadrže sintetska bojila pa ih ima i u kućanskim otpadnim vodama, gdje njihovu prisutnost ne treba zanemariti, iako njihove koncentracije nisu visoke kao u industrijskim otpadnim vodama. Podaci o koncentracijama i utjecaju organskih bojila u komunalnim efluentima nisu pronađeni.

Sintetska bojila su spojevi koji zbog svoje funkcije moraju biti postojani. Ta je postojanost velika mana kod njihovog uklanjanja, budući da većina bojila nije biorazgradiva. [7] Idealni cilj obrade obojenih otpadnih voda je mineralizacija bojila do CO_2 , H_2O , NO_3^- i SO_4^{2-} . [13]

S obzirom na način uklanjanja obojenosti, svi procesi uklanjanja organskih bojila mogu se podijeliti na destruktivne i nedestruktivne. Destruktivni procesi podrazumijevaju biodegradaciju i napredne oksidacijske procese (AOPs), dok su fizikalno-kemijski procesi poput adsorpcije, koagulacije/flokulacije, sedimentacije, filtracije, elektrokoagulacije i membranskih procesa nedestruktivni. Uklanjanje obojenja otpadnih voda destruktivnim postupcima temelji se na pucanju veza kromofornih skupina, odnosno pucanju heterocikličkih aromatskih prstenova što

dovodi do pomicanja apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra prema ultraljubičastom ili infracrvenom. Međutim, na taj način mogu nastati spojevi koji su još toksičniji od samih bojila, a koje je onda potrebno podvrgnuti daljnjoj razgradnji. Nedestruktivne metode nastoje ukloniti čitave molekule bojila iz otpadne vode, zbog čega nastaju velike količine mulja, ali ne i sekundarni toksični produkti razgradnje. [7,13]

Sintetska bojila iz industrijskih otpadnih voda najčešće se uklanjaju fizikalno – kemijskim metodama poput adsorpcije, koagulacije i flokulacije, oksidacijom s klorom, ozonom ili vodikovim peroksidom, elektrolizom, redukcijom, elektrokemijskom obradom, ionskom izmjenom, membranskim procesima ili Fentonovim procesom. Sve se više koriste biotehnološki postupci uklanjanja bojila iz otpadnih voda, za koje se često ističe kako su ekonomski povoljniji u odnosu na fizikalno – kemijske postupke te ne proizvode velike količine mulja poput njih. Međutim, svi postupci uklanjanja bojila imaju prednosti i mane. Na primjer, biotehnološki postupci koriste žive organizme – mikroorganizme, tako da je potrebno održavati uvjete temperature, vlažnosti i pH koji njima odgovaraju, a uz to je velika količina bojila koja se komercijalno koriste toksična za mikroorganizme. Adsorpcija aktivnim ugljenom je vrlo efikasna za uklanjanje bojila, ali je na taj način moguće obraditi samo mali volumen efluenta, a k tome je metoda spora i skupa. Membranske tehnologije i napredni oksidacijski procesi su relativno brzi, vrlo učinkoviti, primjenjivi na velikim količinama efluenta, ali su istovremeno i skupi. Koagulacija/flokulacija je brza i jednostavna metoda, primjenjiva na velike količine efluenta, a uz to je i relativno jeftina. Iako proizvodi dosta mulja, ova metoda ima veliki potencijal obrade obojenih otpadnih voda. [7,13,56]

2.6. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA KAO METODA UKLANJANJA ORGANSKIH SINTETSKIH BOJILA IZ OTPADNE VODE

2.6.1. Općenito o koagulaciji/flokulaciji

Koagulacija je proces u kojem koloidne čestice otopljene u nekom kapljevitom sustavu gube svoju stabilnost i oblikuju nakupine koje sadrže više čestica. Do koagulacije će doći ukoliko je stabilnost koloidnog sustava narušena. Kada nakupine dosegnu kritičnu veličinu, ne karakterizira ih više Brownovo gibanje pa se zbog

djelovanja sile teže talože i izdvajaju iz disperzne faze. Koloidne čestice obično imaju promjer manji od 10 μm , a raspršene su u vodi zato što je brzina njihovog taloženja uzrokovana silom težom manja od 10^{-2} cm/s. Nakupine koloidnih čestica nastale koagulacijom nazivaju se flokule.

Flokulacija je proces u kojem se čestice međusobno privlače slabim silama ili povezuju u flokule preko adsorbiranih molekula flokulanta makromolekulske prirode. Prema La Meru, koagulacija je posljedica zbijanja električnog dvosloja koji okružuje koloide, a flokulacija destabilizacija adsorpcijom velikih organskih polimera, uz nastajanje mostova između čestica i polimera. [12]

Dvije teorije objašnjavaju osnovne mehanizme koagulacije i flokulacije. Prema kemijskoj teoriji, destabilizacija se događa zbog kemijske interakcije poput formiranja kompleksa i prijelaza protona. Prema novijoj, fizikalnoj teoriji, „strani“ ioni adsorbirani su na površini raspršenih čestica koje su zbog toga električki nabijene. Dodatkom elektrolita omogućena je flokulacija zbog adsorpcije suprotno nabijenih iona i zbijanja difuznog dijela dvosloja. Moglo bi se reći da dolazi do „neutralizacije“ naboja.

Kao reagensi u koagulaciji najširu upotrebu imaju mineralne soli polivalentnih kationa, a što je valencija iona viša, proces flokulacije je učinkovitiji. Ioni željeza i aluminija u upotrebi su još od davnih vremena, kada su se kao koagulantii upotrebljavali glinica $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i gašeno vapno $\text{Ca}(\text{OH})_2$, samo ili u kombinaciji sa željezovim solima $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ili FeCl_3 . U današnje vrijeme, kao koagulantii se sve više upotrebljavaju prirodni i sintetski polimeri velike molekulske mase, jer se upotrebom velikih količina aluminijevih i željezovih koagulantia stvara mnogo mulja koji otežava odjeljivanje faza. [12]

Koagulacija/flokulacija ima široku upotrebu u uklanjanju koloidnih čestica i nečistoća otopljenih u vodi, budući da je postupak jednostavan, učinkovit i jeftin. Uz to, koagulacija/flokulacija uklanja čitave molekule bojila iz otpadne vode, a ne razgrađuje ih na produkte koji često mogu biti još toksičniji od samih bojila. Mana ovog postupka je što proizvodi velike količine mulja kojega je potrebno zbrinuti. [80,81]

2.6.2. „Jar test“

Metoda „jar test“ je postupak koji se najčešće upotrebljava kako bi se odredili optimalni parametri koagulacije/flokulacije u obradi otpadne vode. Parametri koje je obično potrebno optimizirati su tip i količina koagulant/flokulanta, pH, brzina i vrijeme miješanja, temperatura i vrijeme potrebno za taloženje. Ova metoda često se upotrebljava jer omogućuje laboratorijsku simulaciju procesa obrade vode u industrijskom mjerilu. [12,80,82]

Za svaki uzorak vode određeni broj čaša napuni se jednakom količinom uzorka te se u svaku čašu dodaju različite količine koagulant/flokulanta, a mogu se mijenjati i ostali parametri poput pH, vrste koagulant/flokulanta, brzine i vremena miješanja i slično. Na kraju provedenog postupka uspoređuje se kvaliteta vode ostvarena u svakoj čaši.

Prednost „jar testa“ je u tome što omogućuje usporedbu učinkovitosti različitih načina obrade otpadnih voda na jednostavan i jeftin način. Često se koagulant dodaje u suvišku, što samo po sebi ne umanjuje kvalitetu vode, ali poskupljuje sam proces. „Jar testovi“ omogućuju utvrđivanje optimalne količine koagulant i ostalih parametara čime se povećava efikasnost i ekonomski racionalizira postupak pročišćavanja. [82]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SVRHA RADA

Svrha ovog rada bila je istražiti prisutnost organskih sintetskih bojila u proizvodima za osobnu higijenu koje većina ljudi koristi na dnevnoj bazi, kao što su šamponi, gelovi za tuširanje i sapuni te na temelju literaturnog pregleda pronaći podatke o negativnom utjecaju tih spojeva na ljudsko zdravlje i okoliš. Evaluacija njihove štetnosti i toksičnosti na temelju niza znanstvenih članaka dana je u Poglavlju 2.3. Iako su koncentracije bojila studirane u pregledanim znanstvenim člancima uglavnom bile puno više od onih u efluentu koji svatko od nas proizvodi jednim tuširanjem, pranjem kose i ruku, više puta se spominje kako koncentracija od samo 1 ppm može uzrokovati obojenost prirodnih vodotokova. [55] Stoga su zasigurno neka od bojila zastupljena u otpadnoj vodi koju svatko od nas producira prilikom održavanja osobne higijene prisutna upravo u ovoj ili čak i višoj koncentraciji.

Nadalje, svrha ovog rada bila je ustanoviti učinkovitost procesa koagulacije/flokulacije za uklanjanje bojila iz modelnih otpadnih voda čiji je način pripreme izložen u Poglavlju 3.2.1., dok je efikasnost provedenih „jar testova“ procijenjena na temelju rezultata dobivenih mjerenjem apsorbancije UV/VIS spektrofotometrom i stupnja замуćenja (NTU vrijednosti). Ukoliko su zamjećene pozitivne promjene, odnosno smanjenje apsorbancije i turbiditeta u odnosu na početne uvjete, izmjeren je sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC). Iako samo smanjenje apsorbancije ukazuje na smanjenje koncentracije bojila, efikasnost i ekonomičnost samog procesa puno je veća ako se ujedno uklone i ostale organske tvari iz šampona, sapuna i gelova za tuširanje (npr. tenzidi), budući da te tvari također opterećuju otpadnu vodu.

Plan provedenih eksperimenata može se opisati u nekoliko koraka:

- Pripremanje triju modelnih otpadnih voda na temelju izračunatih i/ili pretpostavljenih količina vode i proizvoda za osobnu higijenu potrebnih prosječnoj osobi prilikom jednog tuširanja, pranja kose i pranja ruku
- Mjerenje početnih parametara modelnih otpadnih voda – apsorbancija, turbiditet i TOC vrijednost

- Obrada triju modelnih otpadnih voda koagulacijom/flokulacijom
- Provođenje niza „jar testova“ s $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ kao koagulantima
- Ispitivanje učinkovitosti željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata pri različitim pH vrijednostima i koncentracijama mjerenjem apsorbancije i turbiditeta
- Mjerenje TOC-a uzoraka koji su pokazali smanjenje apsorbancije i turbiditeta
- Određivanje optimalne količine željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata te optimalnih pH vrijednosti za uklanjanje bojila
- Usporedba učinkovitosti željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata

3.2. MATERIJALI I METODE

U ovome radu istražena je prisutnost organskih sintetskih bojila u proizvodima za osobnu higijenu – sapunima, gelovima za tuširanje i šamponima koje možemo pronaći na policama naših trgovina. U jednoj varaždinskoj trgovini robe široke potrošnje i jednoj drogeriji prikupljeni su podaci o sastavu sapuna, gelova za tuširanje i šampona poznatih proizvođača, čija upotreba je uobičajena u kućanstvima. Namjera je bila ustanoviti koja organska sintetska bojila se u tim proizvodima nalaze te dolaze u izravni kontakt s kožom, i na kraju ispuštaju u kanalizaciju i zatim, nerijetko, izravno u prirodne tokove.

Obradeni su sastavi 138 gelova za tuširanje, 112 šampona i 43 tekuća sapuna. Najmanje jedno bojilo pronađeno je u 102 gela za tuširanje (73,9%), 40 šampona (35,7%) i 29 tekućih sapuna (67,4%). Ukupno je pronađeno 28 različitih bojila, od kojih su 23 organska sintetska bojila.

Od ukupno 23 pronađena različita organska sintetska bojila u gelovima za tuširanje, sapunima i šamponima, za njih 13 su u literaturi pronađeni podaci o toksičnosti i potencijalno štetnom utjecaju na ljudsko zdravlje koji su prethodno izneseni u Poglavlju 2.3. i čiji je kratki pregled dan u **Tablici 1**. Priloga.

3.2.1. Modelne otpadne vode

Na temelju pronađenih podataka o potrošnji vode prilikom tuširanja [83] te na temelju vlastitog iskustva i procjene potrošnje vode prilikom pranja ruku i pranja kose te potrošnje sapuna, gelova za tuširanje i šampona prilikom navedenih radnji, definirani su pojedini volumni udjeli šampona, sapuna i gelova za tuširanje u ukupnoj količini vode koja se troši prilikom jednog pranja. Pretpostavljeni volumen vode i proizvoda koji se koriste prilikom jednog tuširanja, pranja kose i pranja ruku dani su u **Tablici 2.**

Tablica 2.: Volumen vode i proizvoda prilikom obavljanja osobne higijene

AKTIVNOST	VOLUMEN VODE (l)	PROIZVOD	VOLUMEN PROIZVODA (ml)
Tuširanje	40	Gel za tuširanje	15
Pranje kose	20	Šampon	13 (10-15)
Pranje ruku	5	Tekući sapun	5
Ukupni volumen vode	65		

Pripremljene su tri modelne otpadne vode, svaka u odmjernoj tikvici od jedne litre te su na temelju podataka iz **Tablice 2.**, izračunati potrebni volumeni sapuna, gelova za tuširanje i šampona za modelne otpadne vode na jednostavan način, koristeći omjere u kojima je kao ekvivalent ukupnog volumena vode (65 l) priređena 1 l (**Tablica 3.**). Za pripremu svih modelnih otpadnih voda korištena je vodovodna voda, kako bi modelne otpadne vode što više odgovarale realnoj situaciji.

Tablica 3.: Volumeni gelova za tuširanje, sapuna i šampona korištenih za pripremu modelnih otpadnih voda

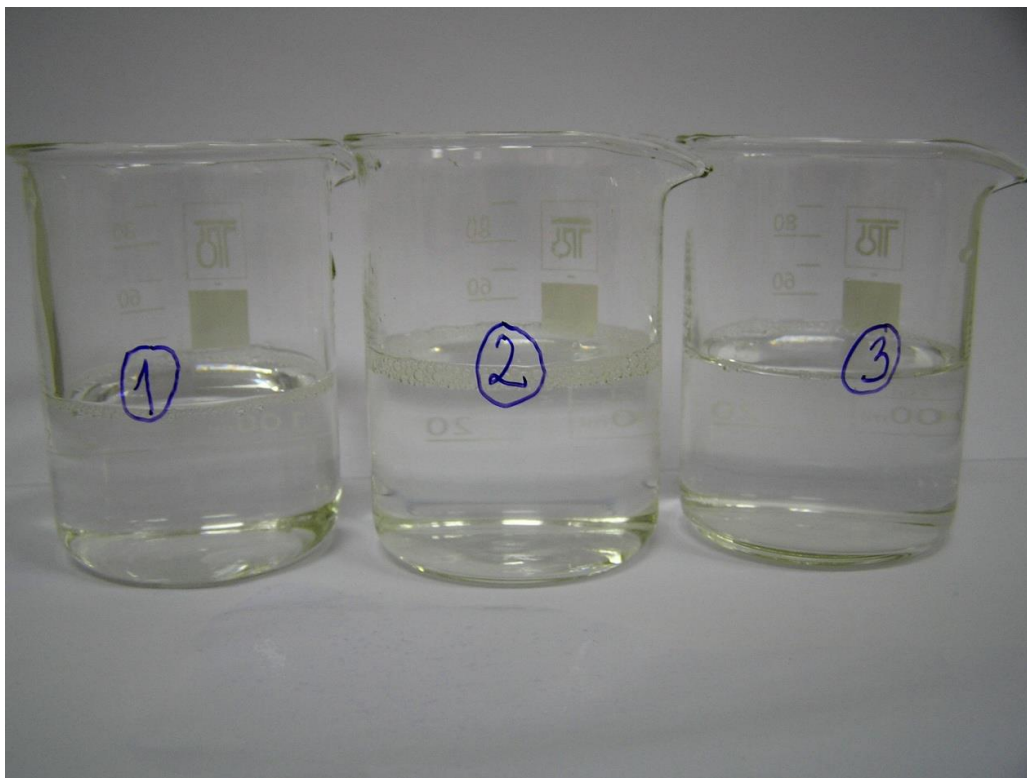
Volumen modelne otpadne vode:	1 l
Proizvod	Volumen (ml)
Gel za tuširanje	0,23
Šampon	0,2
Sapun	0,08

Pomoću analitičke vage i menzure od 100 ml određena je gustoća jednoga sapuna ($1,018 \text{ g/cm}^3$) koja je prihvaćena za sve ostale proizvode. Na temelju određene gustoće izračunata je potrebna masa svakog proizvoda iskorištenoga za pripremu modelnih otpadnih voda kako bi se mogla izračunati masena koncentracija svakoga od njih. (Tablica 4.).

Tablica 4.: Mase proizvoda potrebne za 1 litru modelne otpadne vode te njihove masene koncentracije

Izračunata gustoća proizvoda:	1,018 g/cm ³	
Proizvod	Masa (g)	Masena koncentracija γ (g/l)
Gel za tuširanje	0,23414	0,23414
Šampon	0,20360	0,20360
Sapun	0,08144	0,08144

Na **Slici 1.** prikazane su pripremljene modelne otpadne vode 1, 2 i 3, dok je u daljnjem tekstu izložen način njihove pripreme.



Slika 1.: Modelne otpadne vode 1, 2 i 3

2.3.1.1. Modelna otpadna voda 1

Sastojci modelne otpadne vode 1 (MOV 1) bili su gel za tuširanje, šampon i sapun koji imaju sastav tipičan za ove skupine proizvoda te sadrže sastojke zastupljene s 50% ili više u svim proizvodima svake pojedine skupine, odabranima u okviru ovog istraživanja (njihov točan sastav dan je u **Tablici 5.** Priloga). Također, ovi proizvodi sadrže najzastupljenija od 23 pronađena organska sintetska bojila, odnosno, bojila zastupljena u više od deset proizvoda studiranih u okviru ovog rada (osim CI 14720 koje je zastupljeno u 9 proizvoda). Pregled bojila u *gelu za tuširanje 1*, *šamponu 1* i *sapunu 1*, zajedno s njihovom ukupnom zastupljenošću u proizvodima dan je u **Tablici 6.** Na **Slici 1.** prikazani su *gel za tuširanje 1*, *šampon 1* i *sapun 1* u koncentriranom stanju u kakvom dolaze na policama trgovina, a za ovu svrhu su pretočeni u prozirne plastične bočice kako bi se skrenula pažnja na njihovu intenzivnu obojenost.

Tablica 6.: Bojila u sastojcima modelne otpadne vode 1

Sastojak MOV 1	Bojila koja sadrži	Zastupljenost bojila u 293 proizvoda
<i>Gel za tuširanje 1</i>	CI 19140	44
	CI 42090	81
<i>Šampon 1</i>	CI 17200	35
	CI 42090	81
	CI 47005	32
<i>Sapun 1</i>	CI 15985	21
	CI 14720	9



Slika 2.: Sapun 1, gel za tuširanje 1 i šampon 1

Važno je istaknuti kako su o svim ovim bojilima, osim CI 17200, u literaturi pronađeni podaci o štetnim učincima po zdravlje (Poglavlje 2.3.).

2.3.1.2. Modelna otpadna voda 2

Modelna otpadna voda 2 (MOV 2) sadrži gel za tuširanje (*gel za tuširanje 2*), šampon (*šampon 2*) i sapun (*sapun 2*) u čijem su sastavu četiri bojila za koja su u literaturi pronađeni podaci o štetnosti (Poglavlje 2.3), uz još neka bojila čija je prisutnost u MOV 2 zanemarena u daljnjem istraživanju, jer se radi o bojilima koja su već zastupljena u MOV 1. Sastav ovih proizvoda dan je u **Tablici 7.** Priloga. Pregled bojila od interesa u *gelu za tuširanje 2*, *šamponu 2* i *sapunu 2* dan je u **Tablici 8.**, dok je na **Slici 2.** prikazan izgled *gela za tuširanje 2*, *šampona 2* i *sapuna 2* u koncentriranom stanju.

Tablica 8.: Bojila u sastojcima modelne otpadne vode 2

Sastojak MOV 2	Bojila koja sadrži
<i>Gel za tuširanje 2</i>	CI 15510
	CI 42053
<i>Šampon 2</i>	CI 14700
<i>Sapun 2</i>	CI 16185



Slika 3.: Sapun 2, gel za tuširanje 2 i šampon 2

2.3.1.3. Modelna otpadna voda 3

Modelna otpadna voda 3 (MOV 3) sadrži gel za tuširanje (*gel za tuširanje 3*), šampon (*šampon 3*) i sapun (*sapun 3*) u čijem su sastavu preostala četiri bojila, od njih 13 za koja su u literaturi pronađeni podaci o štetnosti (Poglavlje 2.3.), uz još neka bojila čija je prisutnost u MOV 3 zanemarena u daljnjem istraživanju, jer se radi o bojilima koja su već zastupljena u MOV 1. Pregled bojila u *gelu za tuširanje 3*, *šamponu 3* i *sapunu 3* dan je u **Tablici 9.**, dok su na **Slici 3.** prikazani koncentrirani *gel za tuširanje 3*, *šampon 3* i *sapun 3*, čiji je sastav dan u **Tablici 10.** Priloga.

Tablica 9.: Bojila u sastojcima modelne otpadne vode 3

Sastojak MOV 3	Bojila koja sadrži
<i>Gel za tuširanje 3</i>	CI 16255
	CI 42051
<i>Šampon 3</i>	CI 16035
<i>Sapun 3</i>	CI 28440



Slika 4.: Sapun 3, gel za tuširanje 3 i šampon 3

3.2.2. Koagulanti/flokulanti i ostale kemikalije

U **Tablici 11.** dan je popis svih korištenih kemikalija uključujući njihovu molekulsku formulu, relativnu molekulsku masu, čistoću i naziv proizvođača. Kemikalije su upotrebljene bez daljnjeg pročišćavanja.

Tablica 11.: Popis korištenih kemikalija

Kemikalija	Molekulska formula	Mr	Stupanj čistoće	Proizvođač
Željezov(III) klorid	$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	270,30	p.a.	Kemika, Zagreb
Aluminijev(III) sulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	666,42	p.a.	Kemika, Zagreb
Natrijev hidroksid (10%)	NaOH	40,00	p.a.	Kemika, Zagreb
Klorovodična kiselina (1 M)	HCl	36,46	p.a.	Kemika, Zagreb
Sumporna kiselina (1:3)	H_2SO_4	98,08	p.a.	Kemika, Zagreb
Destilirana voda	H_2O	18,01		Laboratorij za geokemiju okoliša, Geotehnički fakultet

Željezov(III) klorid i aluminijev(III) sulfat korišteni su kao koagulanti i to na način da su napravljene njihove otopine odgovarajućih koncentracija, što je detaljnije pojašnjeno

u Poglavljima 3.2.2.1. i 3.2.2.2., dok su 10%-tna otopina natrijevog hidroksida te 1M otopina klorovodične kiseline i otopina sumporne kiseline (1:3) korištene za podešavanje pH vrijednosti reakcijske smjese. Za pripravu otopina koagulanta odgovarajućih koncentracija korištena je destilirana voda.

3.2.2.1. Priprema otopine $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Masena koncentracija krutog $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ potrebnog za pripremu otopine određena je na temelju izmjerenog ukupnog organskog ugljika (TOC) modelnih otpadnih voda. Postavljen je omjer prema koncentraciji istog koagulanta koja se pokazala najefikasnijom u eksperimentima koji su bili sastavni dio pojedinih znanstvenih članaka [81,84] te prema TOC-u otpadnih voda iz kojih su uklanjana bojila u istim člancima. Dobivena je koncentracija od 10 mg/l kao početna koncentracija s kojom se ulazi u prvi set „jar testova“. Kako bi se u čašama u kojima su se provodili „jar testovi“ postigla upravo ta koncentracija, pripremljena je koncentriranija otopina (0,5 g/l) u odmjernoj tikvici od 50 ml. Dodatkom 1 ml koncentriranije otopine koagulanta u 49 ml modelne otpadne vode postignuta je tražena koncentracija od 10 mg/l.

3.2.2.2. Priprema otopine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$

Budući da u literaturi nisu pronađeni podaci u vidu koncentracije za koagulaciju s aluminijevim(III) sulfatom, pristupilo se proračunu koncentracije otopine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ koja bi bila ekvivalentna najmanjoj koncentraciji $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ koja je pokazala neke pozitivne promjene u eksperimentima, što je bila koncentracija od 10 mg/l, kao što je prikazano u nastavku. Kao djelatna tvar u koagulaciji/ flokulaciji podrazumijevani su ioni trovalentnog aluminija i željeza.

$$M(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 270,30 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Fe}^{3+}) = 55,847 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}) = 666,42 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Al}^{3+}) = 2 * 26,982 = 53,964 \text{ g/mol}$$

$$\gamma(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mg/l} \rightarrow m(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mg} = 0,01 \text{ g}$$

$$w(\text{Fe}^{3+}) = \frac{M(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{55,847 \text{ g/mol}}{270,30 \text{ g/mol}} = 0,2066 = 20,66 \%$$

$$w(\text{Al}^{3+}) = \frac{M(\text{Al}^{3+})}{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O})} = \frac{53,964 \text{ g/mol}}{666,42 \text{ g/mol}} = 0,0810 = 8,10 \%$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = w(\text{Fe}^{3+}) * m(\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 0,2066 * 0,01 \text{ g} = 2,066 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{m(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{Fe}^{3+})} = \frac{2,066 \times 10^{-3} \text{ g}}{55,847 \text{ g/mol}} = 3,70 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{n(\text{Fe}^{3+})}{n(\text{Al}^{3+})} = \frac{1}{2}$$

$$n(\text{Al}^{3+}) = 2 * n(\text{Fe}^{3+}) = 2 * 3,70 \times 10^{-5} \text{ mol} = 7,40 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{Al}^{3+}) = \frac{m(\text{Al}^{3+})}{M(\text{Al}^{3+})}$$

$$m(\text{Al}^{3+}) = n(\text{Al}^{3+}) * M(\text{Al}^{3+}) = 7,40 \times 10^{-5} \text{ mol} * 53,964 \text{ g/mol} = 3,99 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Al}^{3+})}{w(\text{Al}^{3+})} = \frac{3,99 \times 10^{-5} \text{ g}}{0,0810} = 0,04926 \text{ g} = 49,26 \text{ mg}$$

Na temelju prethodno izloženog računa preuzeta je koncentracija od 50 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ kao koncentracija s kojom se ulazi u prvi set „jar testova“. Ponovno je pripremljena koncentriranija otopina aluminijeva(III) sulfata od 2,5 g/l u odmjernoj tikvici od 50 ml te je dodatkom 1 ml koncentriranije otopine u 49 ml modelne otpadne vode postignuta željena koncentracija od 50 mg/l.

3.2.3. Instrumenti korišteni u eksperimentima

Prilikom izvođenja eksperimenata korišteni su sljedeći instrumenti:

- pH metar – sension156, HACH,
- 2100 P Turbidimeter HACH,
- Miješalica IKA® KS 130 basic,
- TOC-V_{CPN}, Total Organic Carbon Analyser, Shimadzu,

- Laboratorijska vaga KERN ABJ 220-4M
- UV/VIS spektrofotometar HACH DR5000

3.2.4. Ekološki pokazatelji i apsorbancija

Ekološki pokazatelji koji su praćeni u provedenim eksperimentima bili su mutnoća vode i ukupni organski ugljik (TOC). Kako bi se mogla pratiti promjena koncentracije samih bojila, mjerena je apsorbancija za apsorpcijske maksimume (λ_{max}) bojila u modelnim otpadnim vodama (**Tablica 5.,6. i 7.**). Apsorpcijski maksimumi bojila zastupljenih u modelnim otpadnim vodama 1, 2 i 3 dani su u **Tablici 1.** U daljnjem tekstu dani su rezultati mjerenja početnih parametara svih triju modelnih otpadnih voda.

3.2.4.1. Mutnoća vode

Mutnoću vode čine suspendirane i koloidne čestice u vodi, a inače potječe od suspendiranih čestica gline, mulja, finih organskih i anorganskih tvari, rastopljene obojene organske tvari, mikroorganizama i planktona. [85] Sasvim je sigurno kako u ovim modelnim otpadnim vodama nema niti gline, mulja, mikroorganizama niti planktona. Mutnoću modelnih otpadnih voda čiji sastojci su gelovi za tuširanje, šamponi i detergentski aditivi poput sredstava za povećanje neprozirnosti (magnezijev oksid, cetil alkohol, distearil eter ili silika), ugušćivači (npr. karbomer), titanijev dioksid, različiti prirodni ekstrakti i ulja, surfaktanti te naravno, organska sintetska bojila.

Turbidimetrija je metoda kojom se određuje koncentracija čestica u suspenziji, a temelji se na pojavi Tyndallovog fenomena karakterističnog za koloidne otopine. Zamućenje ili mutnoća (S) koju mjeri turbidimetar proporcionalno je koncentraciji suspendirane tvari. [85] Budući da se u modelnim otpadnim vodama nalazi veoma mnogo suspendiranih tvari različitih po kemijskom sastavu, učinkovitost koagulacije/flokulacije evaluirana je (između ostalog) usporedbom mutnoće modelnih otpadnih voda tretiranih koagulantom s njihovom početnom mutnoćom.

Jedinice kojima se izražava zamućenje su FAU (formazine attenuation units) i NTU (nephelometric turbidity units). Svi standardi za vodene ekosustave i otpadnu

vodu traže određivanje zamućenja u NTU jedinicama. Pri tome 1 NTU odgovara ekvivalentu od 1 mg/ml suspendiranog SiO₂. [85]

U **Tablici 12.** dane su početne vrijednosti mutnoće izmjerene u modelnim otpadnim vodama 1,2 i 3, izražene u NTU.

Tablica 12. Mutnoća modelnih otpadnih voda

Modelna otpadna voda	S (NTU)
MOV 1	13,90
MOV 2	8,72
MOV 3	6,18

3.2.4.2. Ukupni organski ugljik

Ukupni organski ugljik (TOC, *eng.* Total Organic Carbon) parametar je koji pokazuje kolika je ukupna količina organskih spojeva u nekoj otpadnoj vodi, a može se definirati kao razlika između ukupnog i anorganskog ugljika. Analizator ukupnog organskog ugljika mjeri ukupni organski i anorganski ugljik te iz njihove razlike izračunava ukupni organski ugljik (TOC). Ukupni ugljik (TC) dobiva se spaljivanjem uzorka na temperaturi od 680 °C uz platinu kao katalizator, a nastali CO₂ određuje se infracrvenim detektorom. Anorganski ugljik (IC) dobiva se zakiseljavanjem uzorka fosfornom kiselinom zbog čega dolazi do izdvajanja ugljikova dioksida iz karbonata i hidrogenkarbonata, a nastali CO₂ ponovno se određuje pomoću infracrvenog detektora. [86]

Ekološki pokazatelji koji također služe za analizu ukupne količine organskih spojeva, a nisu studirani u okviru ovoga rada su biološka potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK), s time da se njihovo određivanje temelji na utrošku oksidacijskog sredstva za oksidaciju organskih tvari. [85]

U **Tablici 13.** dane su početne vrijednosti TOC-a za modelne otpadne vode 1,2 i 3.

Tablica 13.: Početne vrijednosti TOC-a modelnih otpadnih voda 1, 2 i 3

Modelna otpadna voda	TOC (mg/l)
MOV 1	16,35
MOV 2	10,61
MOV 3	13,79

3.2.4.3. Apsorbancija

Apsorbancija je bezdimenzionalna veličina kojom se izražava intenzitet apsorpcije elektromagnetskog zračenja, a prema Beer – Lambertovom zakonu proporcionalna je koncentraciji. Organska sintetska bojila apsorbiraju elektromagnetsko zračenje iz vidljivog dijela spektra, što ih čini pogodnima za kvantitativnu analizu UV/VIS spektrofotometrom. UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetlosti koja prolazi kroz uzorak i uspoređuje ga s intenzitetom svjetlosti prije prolaska kroz uzorak, odnosno s intenzitetom svjetlosti koja prolazi kroz slijepu probu. Apsorbancija je tada jednaka negativnom dekadskom logaritmu omjera intenziteta svjetlosti prošle kroz slijepu probu i intenziteta svjetlosti prošle kroz uzorak. Spektrofotometrijska mjerenja apsorbancije u pravilu se izvode s valnom duljinom koja pripada nekom apsorpcijskom maksimumu (λ_{\max}), budući da je u toj točki promjena apsorbancije po jedinici koncentracije najveća. Apsorpcijska krivulja ravna je u maksimumu što omogućuje točniju aproksimaciju te je pogreška manja ako se ne postigne točna valna duljina na instrumentu. [87] Upravo zbog toga je mjerena apsorbancija modelnih otopina za valne duljine jednake vrijednosti λ_{\max} zastupljenih bojila. Vrijednosti izmjerenih apsorbancija za modelne otpadne vode prije i nakon provedenih procesa koagulacije/flokulacije korištene su kao mjerilo učinkovitosti procesa. U **Tablici 14.** dane su vrijednosti početnih apsorbancija za sve tri modelne otpadne vode.

Tablica 14.: Vrijednosti apsorbancije modelnih otpadnih voda 1, 2 i 3

Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ_{\max}	Apsorbancija (A)
MOV 1	CI 15985	480	0,028
	CI 17200	376	0,038
	CI 19140	425	0,033
	CI 42090	630	0,021
	CI 47005	412	0,034
	CI 14720	516	0,025
MOV 2	CI 15510	484	0,015
	CI 42053	628	0,009
	CI 14700	500	0,014
	CI 16185	522	0,013
MOV 3	CI 28440	574	0,012
	CI 42051	637	0,013
	CI 16255	506	0,015
	CI 16035	504	0,015

3.2.5. Provođenje „jar testova“

Prvi set „jar testova“ proveden je sa željezovim(III) kloridom kao koagulantom, s koncentracijom željezova(III) klorida 10 mg/l. U svaku čašu je dodavano po 49 ml modelne otpadne vode i po 1 ml otopine željezova (III) klorida koncentracije 0,5 mg/l da bi se postigla željena koncentracija od 10 mg/l, kako je već opisano u Poglavlju 3.2.2.1. Prvi korak bio je podešavanje pH vrijednosti na 6, 8 i 9 u tri čaše za svaku modelnu otpadnu vodu, dok je u po jednoj čaši sa svakom otpadnom vodom ostavljena pH vrijednost koju su modelne otpadne vode imale same po sebi (izmjerene pH vrijednosti modelnih otpadnih voda 1, 2 i 3 dane su u **Tablici 15.**). Dakle, u prvom setu eksperimenata ukupno je priređeno 12 proba. pH vrijednost podešavana je s 10%-tnim NaOH i 1 M HCl. pH vrijednosti pri kojima su provedeni eksperimenti odabrane su prema podacima iz literature [88]. Nakon što je podešena pH vrijednost, u čaše je dodavana otopina koagulanta te su podvrgnute brzom miješanju (240 okretaja/min) u trajanju jedne minute te sporom miješanju (180 okretaja/min) sljedećih 15 minuta. Tako obrađene otpadne vode 1, 2 i 3 ostavljene su

do idućeg radnog dana kako bi se ostvarilo eventualno gravitacijsko taloženje. Nakon evaluacije rezultata prvog seta eksperimenata pristupilo se provođenju ostalih eksperimenata sa željezovim (III) kloridom na temelju prethodno dobivenih rezultata. Eksperimenti su provedeni s 15 mg/l i 20 mg/l željezova(III) klorida i pH vrijednostima 9, 10 i 11 za svaku modelnu otpadnu vodu te je ukupno pripremljeno 18 proba. Navedene koncentracije u čašama postignute su dodatkom 1,5 ml i 2 ml koncentrirane otopine željezova(III) klorida u modelne otpadne vode s prethodno podešenim pH vrijednostima. Podvrgnute su miješanju i prepuštene gravitacijskom taloženju na isti način kao i u prvom setu eksperimenata.

Tablica 15.: Prirodne pH vrijednosti modelnih otpadnih voda

Modelna otpadna voda (MOV)	pH vrijednost
MOV 1	7,36
MOV 2	7,41
MOV 3	7,45

Kako bi podaci o učinkovitosti željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata bili usporedivi, u eksperimentima s aluminijevim(III) sulfatom korištene su koncentracije ekvivalentne upotrebljenim koncentracijama željezova(III) klorida, dok je isto tako miješanje i taloženje ostvareno na isti način kao u setovima eksperimenata sa željezovim(III) kloridom. Izračun ekvivalentne koncentracije aluminijeva(III) sulfata dan je u Poglavlju 3.2.2.2. pH vrijednosti podešavane su na 5 i 6, dok je u po jednoj čaši svake modelne otpadne vode (za svaku koncentraciju koagulanta) ostavljena pH vrijednost koju su modelne otpadne vode imale same po sebi (**Tablica 15.**). pH vrijednosti odabrane su na temelju podataka iz literature [88], a podešavane su pomoću 10%-tnog NaOH i otopine H₂SO₄ razrijeđene destiliranom vodom u omjeru 1:3. Koncentracije aluminijeva(III) klorida bile su 50 mg/l, 75 mg/l i 100 mg/l, ekvivalentne 10 mg/l, 15 mg/l i 20 mg/l željezova(III) klorida. Ukupno je pripremljeno 27 proba s aluminijevim(III) sulfatom kao koagulantom.

Nakon što su svi uzorci ostavljeni mirovati do idućeg radnog dana, ostvareno je gravitacijsko taloženje te je provedena analiza supernatanata. Za supernatante svih uzoraka izmjerena je apsorbancija UV/VIS spektrofotometrom kako bi se

ustanovio stupanj uklonjenosti bojila te mutnoća. Prilikom mjerenja apsorbancije kao slijepa proba korištena je vodovodna voda s kojom su pripremljene otopine modelnih otpadnih voda. Oni uzorci kod kojih je postignuto značajno smanjenje koncentracije bojila izražene preko apsorbancije i smanjenja mutnoće, podvrgnuti su analizi ukupnog organskog ugljika (TOC), kako bi se ustanovio stupanj uklonjenosti ukupne organske tvari iz MOV 1, 2 i 3. Naime, organska sintetska bojila predstavljaju samo jedan mali dio ukupnog organskog opterećenja ovih modelnih otpadnih voda te je u svakom slučaju ekonomičnije uz organska sintetska bojila ukloniti i ostale organske molekule koje opterećuju otpadnu vodu.

3.3. REZULTATI I RASPRAVA

3.3.1. Rezultati istraživanja prisutnosti organskih sintetskih bojila u gelovima za tuširanje, šamponima i sapunima

Kao što je već iznešeno u Poglavlju 3.2., istražena je prisutnost organskih sintetskih bojila u 138 gelova za tuširanje, 112 šampona i 43 tekuća sapuna te su pregledom znanstvene literature istraženi postojeći podaci o toksičnosti ovih proizvoda. Ukupno je pronađeno 28 bojila, od kojih njih 23 pripada skupini organskih sintetskih bojila. Pregledom mnoštva znanstvenih članaka pronađeni su dokazi o toksičnosti 13 od 23 organskih sintetskih bojila. Iako su pronađeni podaci o toksičnosti već detaljno izloženi u Općem dijelu ovoga rada, u **Tablicama 16.** i **17.** dan je kratak pregled rezultata ovog istraživanja, dok je pregled općih svojstava ovih bojila dan **Tablicom 1.** (Prilozi). Iz **Tablice 1.** može se lako uočiti kako među bojilima, za koja su pronađeni podaci o toksičnosti, prevladavaju bojila azo grupe, dok je za najzastupljenije bojilo među njima, CI 42090, koje je zastupljeno u čak 81 proizvodu (**Tablica 17.**), pronađeno kako se apsorbira kroz blago oštećenu kožu i uzrokuje zdravstvene smetnje (**Tablica 16.**). Iako su druga bojila manje zastupljena, ona se ipak nalaze u nekima od istraživanih proizvoda za osobnu higijenu koje ljudi svakodnevno koriste.

Tablica 16. Pregled pronađenih podataka o toksičnosti organskih sintetskih bojila pronađenih u gelovima za tuširanje, šamponima i sapunima

Bojilo	Manifestacija toksičnosti	Bojilo	Manifestacija toksičnosti	Bojilo	Manifestacija toksičnosti
CI 14700	promjene u jetri, bubrezima, mokraćnom mjehuru i nadbubrežnoj žlijezdi kod pasa	CI 16185	genotoksičnost, citotoksičnost, citostatski potencijal, vezivanje na DNA telećeg timusa, vezivanje na humani serumski albumin, reakcije preosjetljivosti, urtikarija, alergije, fetalne smrti, defekti novorođenčadi i rak u životinja	CI 42051	hipotenzija i osip kod injektiranja u kožu, apsorpcija kroz blago oštećenu kožu i oralnu sluznicu
CI 14720	hiperaktivnost djece, alergije, promjene u jetri i bubrezima te oksidacijski stres kod štakora			CI 42053	inhibicija oslobađanja neurotransmitera, kromosomske aberacije u miševima, mutagenost i karcinogenost u kineskim hrčcima
CI 15510	imunotoksičnost, citotoksičnost, mutagenost, vezivanje za hemoglobin	CI 16255	oštećenje DNA, klastrogeničnost i kromosomske aberacije u miševa, utjecaj na učenje i pamćenje, alergije, hiperaktivnost djece, karcinogenost u životinjama	CI 42090	hipotenzija, acidoza i smrt kod teških bolesnika kod oralnog uzimanja, apsorpcija kroz blago oštećenu kožu i oralnu sluznicu
CI 15985	genotoksičnost kod miševa, tumori kod testnih životinja, imunotoksičnost, hiperaktivnost djece, urtikarija, rinitis, alergije	CI 19140	štetni učinak na jetru i bubrege te oksidativni stres u štakora, citotoksičnost, vezivanje za DNA telećeg timusa, različite alergijske reakcije, vezivanje na tripsin, imunosupresivni učinak	CI 47005	vezivanje na DNA telećeg timusa i goveđi serumski albumin, mutagenost, genotoksičnost, klastrogenost, promjene na koži
CI 16035	smanjen reproduktivni uspjeh i bihevioralne promjene kod štakora, genotoksičnost kod miševa, hiperaktivnost djece, alergije, povećan rizik od raka	CI 28440	genotoksičnost, mutagenost, alergijske reakcije, hiperaktivnost djece		

Tablica 17. Zastupljenost toksičnih organskih sintetskih bojila u gelovima za tuširanje, šamponima i sapunima

Bojilo	Zastupljenost bojila		
	U gelovima za tuširanje (od 138)	U šamponima (od 112)	U sapunima (od 43)
CI 14700	13	1	0
CI 14720	5	0	4
CI 15510	6	0	0
CI 15985	9	7	5
CI 16035	8	5	3
CI 16185	4	0	1
CI 16255	8	1	1
CI 19140	29	10	5
CI 28440	1	0	1
CI 42051	5	1	3
CI 42053	3	0	0
CI 42090	52	18	11
CI 47005	11	11	10

3.3.2. Optimizacija procesa koagulacije/flokulacije

Kako bi se odredili uvjeti u kojima se koagulacija i flokulacija najbolje odvijaju, uz korištenje željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulant, provedeni su „jar testovi“ pri različitim pH vrijednostima i s različitom količinom koagulant, pri sobnoj temperaturi, uz jednake uvjete miješanja i gravitacijskog taloženja. Sve serije eksperimenata provedene su u čašama nazivnog volumena 100 ml s reakcijskim volumenom modelne otpadne vode 50 ml. Najpovoljniji uvjeti koje se nastojalo otkriti eksperimentima podrazumijevaju najveći postotak uklonjenog bojila i ostalog organskog opterećenja, uz što manji utrošak koagulant i uz pH vrijednost što bližu prirodnoj pH vrijednosti modelnih otpadnih voda. No, prije optimizacije samog

procesa, bilo je potrebno ustanoviti procesne uvjete kod kojih će uopće doći do stvaranja flokula. Učinkovitost procesa procijenjena je na temelju rezultata dobivenih mjerenjem apsorbancije na valnim duljinama maksimalne apsorpcije, mjerenjem mutnoće i TOC-a u probama kod kojih je došlo do najznačajnijeg smanjenja apsorbancije i mutnoće.

3.3.2.1. Optimizacija procesa koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom kao koagulantom

Prvi set eksperimenata sa željezovim(III) kloridom kao koagulantom proveden je s koncentracijom koagulanta od 10 mg/l i pri pH vrijednostima 6, 8 i 9 te pri pH vrijednosti koju su sve tri modelne otpadne vode imale same po sebi, a koja je iznosila nešto manje od 7,5. Dodatkom koagulanta i pri brzom i sporom miješanju nije došlo do nastanka flokula i destabilizacije koloidnog sustava koja bi bila vidljiva golom oku. Unatoč tome, sve su čaše prepuštene gravitacijskom taloženju do narednog radnog dana te je izmjerena apsorbancija i mutnoća izoliranog supernatanta. Rezultati ovih mjerenja dani su u **Tablicama 18. i 19.**, a u čašama nakon dva dana taloženja nije došlo do pojave taloga.

Tablica 18.: Izmjerene vrijednosti i stupanj uklonjenog zamućenja

$\gamma (\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mg/l}$								
Modelna otpadna voda	S (NTU)				Stupanj uklonjenog zamućenja (%)			
	pH = 6	pH = 7,36	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,36	pH = 8	pH = 9
MOV 1	nema promjene	nema promjene	nema promjene	6,12	0,0	0,0	0,0	56,0
	pH = 6	pH = 7,41	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,41	pH = 8	pH = 9
MOV 2	nema promjene	nema promjene	nema promjene	2,85	0,0	0,0	0,0	67,3
	pH = 6	pH = 7,45	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,45	pH = 8	pH = 9
MOV 3	nema promjene	nema promjene	nema promjene	1,88	0,0	0,0	0,0	69,6
	pH = 6	pH = 7,45	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,45	pH = 8	pH = 9

Tablica 19. Izmjerene vrijednosti apsorbancije i stupanj uklonjenosti bojila

γ (FeCl ₃ ×6H ₂ O) = 10 mg/l										
Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ _{max} (nm)	Apsorbancija (A)				Stupanj uklonjenosti bojila (%)			
			pH = 6	pH = 7,36	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,36	pH = 8	pH = 9
MOV 1	CI 15985	480	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene	0,014	0,0	0,0	0,0	50,0
	CI 17200	376				0,043	0,0	0,0	0,0	interferencija
	CI 19140	425				0,026	0,0	0,0	0,0	21,2
	CI 42090	630				0,008	0,0	0,0	0,0	61,9
	CI 47005	412				0,030	0,0	0,0	0,0	11,8
	CI 14720	516				0,014	0,0	0,0	0,0	44,0
			pH = 6	pH = 7,41	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,41	pH = 8	pH = 9
MOV 2	CI 15510	484	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene	0,003	0,0	0,0	0,0	80,0
	CI 42053	628				0,002	0,0	0,0	0,0	77,8
	CI 14700	500				0,002	0,0	0,0	0,0	85,7
	CI 16185	522				0,002	0,0	0,0	0,0	84,6
			pH = 6	pH = 7,45	pH = 8	pH = 9	pH = 6	pH = 7,45	pH = 8	pH = 9
MOV 3	CI 28440	574	Nema promjene	Nema promjene	Nema promjene	0,003	0,0	0,0	0,0	75,0
	CI 42051	637				0,002	0,0	0,0	0,0	84,6
	CI 16255	506				0,004	0,0	0,0	0,0	73,3
	CI 16035	504				0,004	0,0	0,0	0,0	73,3

Kod proba s pH vrijednostima 6 i 8 te u modelnim otpadnim vodama bez podešene pH vrijednosti, nije došlo ni do kakvih promjena nakon provedene koagulacije/flokulacije s 10 mg/l željezova(III) klorida (**Tablice 18. i 19.**). Međutim, kod pH vrijednosti 9 zamijećeno je smanjenje zamućenja za više od 50% u sve tri tretirane modelne otpadne vode te smanjenje apsorbancije u odnosu na početnu. Apsorbancija je smanjena za oko 70%, odnosno 80% u modelnim otpadnim vodama 2 i 3 pri pH 9, dok niže vrijednosti smanjenja apsorbancije u modelnoj otpadnoj vodi 1 (u odnosu na MOV 2 i 3 pri istom pH) upućuju na manji postotak uklonjenosti bojila (**Tablica 19.**). Iz rezultata je također moguće vidjeti kako su kompleksi trovalentnog željeza još uvijek prisutni u otopini zbog vrlo velikog povećanja apsorbancije na valnoj duljini 376 nm, što je u **Tablici 19.** zabilježeno kao „interferencija“. U svim

probama ovog seta eksperimenata bilo je prisutno žuto obojenje koje je općenito upućivalo na prisutnost Fe^{3+} iona u sustavu i izostanak taloženja. Također, u probama pri pH 9 određena je vrijednost TOC-a, koja je bila gotovo nepromjenjena u odnosu na početne vrijednosti (**Tablice 13. i 24.**)

Iako rezultati prve serije eksperimenata nisu bili ni približno zadovoljavajući, usmjerili su tijek daljnjeg eksperimentiranja. Budući da su pozitivne promjene uočene samo pri pH vrijednosti 9, odlučeno je kako će se u sljedećoj seriji eksperimenata pH vrijednosti kretati u rasponu od 9 do 11 (9, 10 i 11), što je u skladu s literaturom u kojoj je navedeno da iako su željezove soli najbolji koagulanti pri pH vrijednostima od 5 do 8,5, one mogu djelovati i u području pH vrijednosti iznad 8,5 [88]. Također, povećana je i koncentracija koagulanta na 15 mg/l, odnosno 20 mg/l. Rezultati mjerenja замуćenja i apsorbancije za eksperimente s koncentracijom koagulanta 15 mg/l dani su u **Tablicama 20. i 21.**

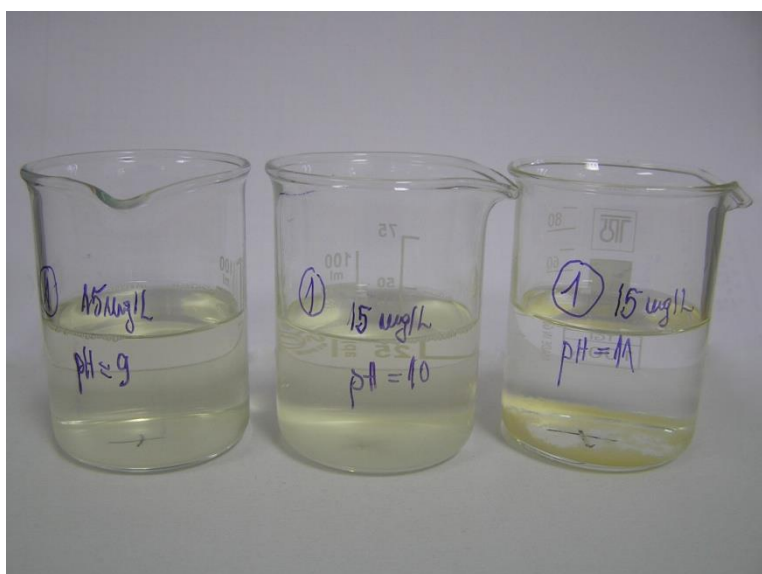
Tablica 20. Izmjerene vrijednosti apsorbancije i stupanj uklonjenosti bojila

$\gamma (\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ mg/l}$								
Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ_{max}	Apsorbancija (A)			Stupanj uklonjenosti bojila (%)		
			pH = 9	pH = 10	pH = 11	pH = 9	pH = 10	pH = 11
MOV 1	CI 15985	480	Nema promjene	Nema promjene	0,004	0,0	0,0	85,7
	CI 17200	376			0,011	0,0	0,0	71,1
	CI 19140	425			0,007	0,0	0,0	78,8
	CI 42090	630			0,002	0,0	0,0	90,5
	CI 47005	412			0,007	0,0	0,0	79,4
	CI 14720	516			0,004	0,0	0,0	84,0
MOV 2	CI 15510	484	0,000	0,000	0,000	100,0	100,0	100,0
	CI 42053	628	0,000	0,000	0,000	100,0	100,0	100,0
	CI 14700	500	0,000	0,001	0,000	100,0	92,9	100,0
	CI 16185	522	0,000	0,001	0,000	100,0	92,3	100,0
MOV 3	CI 28440	574	0,003	0,004	0,001	75,0	66,7	91,7
	CI 42051	637	0,003	0,004	0,003	76,9	69,2	76,9
	CI 16255	506	0,010	0,006	0,004	33,3	60,0	73,3
	CI 16035	504	0,010	0,006	0,004	33,3	60,0	73,3

Tablica 21.: Izmjerene vrijednosti i stupanj uklonjenog zamućenja

$\gamma (\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ mg/l}$						
Modelna otpadna voda	S (NTU)			Stupanj uklonjenog zamućenja (%)		
	pH = 9	pH = 10	pH = 11	pH = 9	pH = 10	pH = 11
MOV 1	41,40	5,34	3,14	-	61,6	77,4
MOV 2	0,35	0,43	0,60	96,0	95,1	93,1
MOV 3	1,29	1,33	1,34	79,1	78,5	78,3

Pri gotovo svim ispitivanim pH vrijednostima u modelnoj otpadnoj vodi 2 postignut je stupanj uklonjenosti bojila u iznosu od 100%, dok je uklonjeni stupanj zamućenja iznosio više od 90%. Zadovoljavajući je bio i stupanj uklonjenosti bojila i smanjenje zamućenja pri svim pH vrijednostima u modelnoj otpadnoj vodi 3 (nešto je bio lošiji kod pH 9), dok u modelnoj otpadnoj vodi 1, pri pH vrijednostima 9 i 10 nije došlo do smanjenja koncentracije bojila, jedino je nešto smanjena mutnoća kod pH 10. Zamućenje se pri pH 9 još i povećalo zbog prisutnosti željezovih kompleksa u sustavu (**Tablice 20. i 21.**). Već tijekom prvih nekoliko minuta miješanja mogla se u svim probama (osim za MOV 1, pH 9 i 10) zamijetiti destabilizacija sustava u vidu povećanja zamućenja zbog stvaranja flokula te njihovog taloženja u obliku različitih kompleksa hidroksida željeza, što se u probama manifestiralo kao nastanak žutog taloga. Na **Slikama 5.-7.** prikazana je pojava žutog taloga u čašama, odnosno izostanak iste pri pH vrijednostima 9 i 10 MOV 1.



Slika 5.: Pojava taloga u MOV 1 pri pH 11 i njegov izostanak pri pH 9 i 10



Slika 6.: Pojava taloga u MOV 2



Slika 7.: Pojava taloga u MOV 3

Već se na fotografijama vrlo dobro može uočiti kako je pojava žutog taloga u obliku kompleksa željezovih hidroksida najizraženija u modelnoj otpadnoj vodi 2 (MOV 2).

Rezultati mjerenja apsorpcije i zamućenja nakon koagulacije/flokulacije s 20 mg/l željezova(III) klorida prikazani su u **Tablicama 22. i 23..**

Tablica 22.: Izmjerene vrijednosti apsorbancije i stupanj uklonjenosti bojila

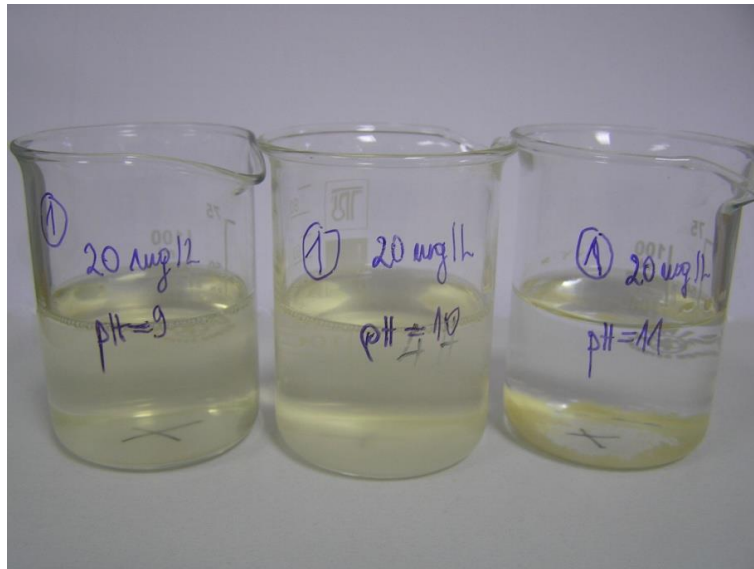
γ (FeCl ₃ ×6H ₂ O) = 20 mg/l								
Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ_{max}	Apsorbancija (A)			Stupanj uklonjenosti bojila (%)		
			pH = 9	pH = 10	pH = 11	pH = 9	pH = 10	pH = 11
MOV 1	CI 15985	480	Nema promjene	Nema promjene	0,002	0,0	0,0	92,9
	CI 17200	376			0,007	0,0	0,0	81,6
	CI 19140	425			0,004	0,0	0,0	87,9
	CI 42090	630			0,001	0,0	0,0	95,2
	CI 47005	412			0,005	0,0	0,0	85,3
	CI 14720	516			0,002	0,0	0,0	92,0
MOV 2	CI 15510	484	0,000	0,001	0,000	100,0	93,3	100,0
	CI 42053	628	0,000	0,000	0,000	100,0	100,0	100,0
	CI 14700	500	0,000	0,000	0,000	100,0	100,0	100,0
	CI 16185	522	0,000	0,000	0,000	100,0	100,0	100,0
MOV 3	CI 28440	574	0,005	0,004	0,002	58,3	66,7	83,3
	CI 42051	637	0,006	0,004	0,002	53,8	69,2	84,6
	CI 16255	506	0,007	0,005	0,004	53,3	66,7	73,3
	CI 16035	504	0,007	0,005	0,004	53,3	66,7	73,3

Tablica 23. Izmjerene vrijednosti i stupanj uklonjenog zamućenja

γ (FeCl ₃ ×6H ₂ O) = 20 mg/l						
Modelna otpadna voda	S (NTU)			Stupanj uklonjenog zamućenja (%)		
	pH = 9	pH = 10	pH = 11	pH = 9	pH = 10	pH = 11
MOV 1	41,80	7,22	4,71	-	48,1	66,1
MOV 2	0,80	0,60	1,26	90,8	93,1	85,6
MOV 3	2,05	1,39	2,71	66,8	77,5	56,1

Rezultati su pokazali kako je povećanje koncentracije koagulanta s 15 mg/l na 20 mg/l neznatno utjecalo na stupanj uklonjenosti bojila u modelnim otpadnim vodama 2 i 3, dok je nešto veće poboljšanje uočeno kod pH 11 modelne otpadne vode 1 (Tablice 20. i 22.). Također, opaženo je neznatno povećanje zamućenja u svim

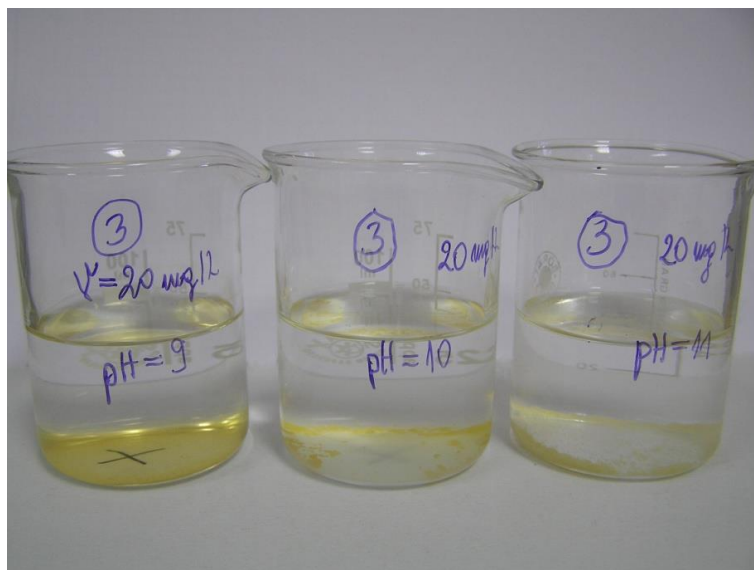
probama u odnosu na stupanj замуćenja izmjeren kod koagulacije s koncentracijom koagulanta 15 mg/l (**Tablice 21. i 23.**). U modelnoj otpadnoj vodi 1 ponovno nije došlo do destabilizacije sustava kod pH 9 i 10. Na **Slikama 8.-10.** prikazana je pojava taloga u probama kod koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom koncentracije 20 mg/l.



Slika 8.: Pojava taloga u MOV 1 pri pH 11 i njegov izostanak kod pH 9 i 10



Slika 9.: Pojava taloga u MOV 2



Slika 10.: Pojava taloga u MOV 3

Nakon analize apsorbancije i stupnja zamućenja odabrani su uzorci u kojima se određivala vrijednost ukupnog organskog ugljika (TOC). Uglavnom su odabrani uzorci iz serije eksperimenata s koncentracijom koagulanta 15 mg/l (za MOV 2 i 3), jer je u ovom slučaju stupanj zamućenja nakon obrade bio manji nego kod koncentracije 20 mg/l (**Tablice 21. i 23.**), a stupanj uklonjenosti bojila neznatno manji ili veći (**Tablice 20. i 22.**), dok je manja količina utrošenoga koagulanta u svakom slučaju ekonomski povoljnija. Za analizu TOC-a uzoraka MOV 2 i 3 uzeti su uzorci pH vrijednosti 9 i 10, budući da je pH bliži početnoj vrijednosti pH također ekonomski povoljniji. Za analizu ukupnog organskog ugljika supernatanta MOV 1 uzeti su uzorci pH 11 obrađeni koagulantom koncentracije 15 mg/l i 20 mg/l, budući da su to jedini uzorci MOV 1 u kojima je došlo do uklanjanja bojila. Izmjerene vrijednosti TOC-a u navedenim uzorcima oba seta eksperimenata sa željezovim(III) kloridom dane su u **Tablici 24.**, dok su uzorci za koje je izmjeren TOC u **Tablicama 18.-23.** označeni **crvenom bojom.**

Tablica 24.: Vrijednosti TOC-a za odabrane uzorke

Modelna otpadna voda	Koncentracija FeCl ₃ ×6H ₂ O (mg/l)	pH vrijednost	TOC (mg/l)	Stupanj uklonjenog TOC-a (%)
MOV 1	10	9	16,35	0,0
MOV 2	10	9	10,61	0,0
MOV 3	10	9	11,64	15,6
MOV 1	15	11	16,35	0,0
MOV 1	20	11	7,19	56,0
MOV 2	15	9	6,98	34,2
MOV 2	15	10	6,73	36,6
MOV 3	15	9	5,98	56,6
MOV 3	15	10	5,90	57,2

Na temelju izmjerenih vrijednosti TOC-a, ali i apsorbancije i stupnja zamućenja određene su optimalne koncentracije željezova(III) klorida kao koagulanta i optimalne pH vrijednosti za koagulaciju u modelnim otpadnim vodama 1, 2 i 3, pri čemu se vodilo računa o ekonomičnosti procesa. Za modelnu otpadnu vodu 1 optimalna koncentracija koagulanta je 20 mg/l uz pH vrijednost 11, jer je stupanj uklonjenosti bojila kod koncentracije 20 mg/l veći (**Tablice 20. i 22.**), a prisutno je i smanjenje TOC-a (za razliku od koncentracije 15 mg/l) (**Tablice 13. i 24.**). Optimalna koncentracija koagulanta u modelnoj otpadnoj vodi 2 je 15 mg/l, a optimalni pH 9, jer je kod te pH vrijednosti stupanj zamućenja manji, a i pH 9 je ekonomski povoljniji zbog manjeg utroška lužine (i kiseline nakon obrade). Iako je izmjereni TOC nešto niži kod pH 10, to je zaista zanemarivo s obzirom na to da je stupanj uklonjenosti bojila 100% pri pH 9 (**Tablice 20., 22. i 24.**). Optimalna koncentracija koagulanta za modelnu otpadnu vodu 3 je 15 mg/l, a iako je stupanj uklonjenosti bojila neznatno viši kod koncentracije 20 mg/l (**Tablice 20. i 22.**), ovo je ekonomski povoljnije. Kao optimalan pH može se uzeti pH 10 jer je postotak uklonjenosti bojila nešto veći, a TOC nešto manji u odnosu na pH vrijednost jednaku 9 (**Tablice 20., 22. i 24.**).

3.3.2.2. Optimizacija procesa koagulacije/flokulacije s aluminijevim(III) sulfatom kao koagulantom

Nakon provedenih eksperimenata i određivanja optimalnih uvjeta koagulacije sa željezovim(III) kloridom pristupilo se proračunu ekvivalentnih koncentracija aluminijeva(III) sulfata (Poglavlje 3.2.2.2.), kako bi se mogla usporediti učinkovitost ovih koagulanata. pH vrijednosti kod kojih se provodila koagulacija/flokulacija bile su 5, 6 i početna pH vrijednost modelnih otpadnih voda (**Tablica 15.**), dok su koncentracije aluminijeva sulfata bile 50 mg/l, 75 mg/l i 100 mg/l. Rezultati određivanja stupnja zamućenja dani su u **Tablici 25.**, dok su rezultati mjerenja apsorbancije dani u **Tablicama 26., 27. i 28.**

Tablica 25. Izmjerene vrijednosti i stupanj uklonjenog zamućenja za koncentracije koagulanta 50 mg/l, 75 mg/l i 100 mg/l

$\gamma (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mg/l}$						
Modelna otpadna voda	S (NTU)			Stupanj uklonjenog zamućenja (%)		
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36
MOV 1	4,11	2,32	1,89	70,4	83,3	86,4
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41
MOV 2	4,20	0,82	0,99	51,8	90,6	88,6
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45
MOV 3	3,79	1,34	1,13	38,7	78,3	81,7
$\gamma (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}) = 75 \text{ mg/l}$						
Modelna otpadna voda	S (NTU)			Stupanj uklonjenog zamućenja (%)		
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36
MOV 1	1,19	0,95	1,20	91,4	93,2	91,4
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41
MOV 2	0,73	3,48	0,60	91,6	60,1	93,1
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45
MOV 3	5,07	0,69	0,45	18,0	88,8	92,7

$\gamma (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mg/l}$						
Modelna otpadna voda	S (NTU)			Stupanj uklonjenog zamućenja (%)		
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36
MOV 1	1,84	0,51	0,38	86,8	96,3	97,3
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41
MOV 2	5,61	0,56	0,38	35,7	93,6	95,6
	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45
MOV 3	8,46	0,74	0,33	-	88,0	94,7

Tablica 26. Izmjerene vrijednosti apsorbancije i stupanj uklonjenosti bojila za koncentraciju 50 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

$\gamma (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mg/l}$								
Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ_{max}	Apsorbancija (A)			Stupanj uklonjenosti bojila (%)		
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,36	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36
MOV 1	CI 15985	480	0,018	0,004	0,003	35,7	85,7	89,3
	CI 17200	376	0,024	0,005	0,005	36,8	86,8	86,8
	CI 19140	425	0,021	0,004	0,004	36,4	87,9	87,9
	CI 42090	630	0,012	0,001	0,002	42,9	95,2	90,5
	CI 47005	412	0,021	0,004	0,004	38,2	88,2	88,2
	CI 14720	516	0,016	0,003	0,002	36,0	88,0	92,0
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,41	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41
MOV 2	CI 15510	484	0,007	0,002	0,003	53,3	86,7	80,0
	CI 42053	628	0,005	0,001	0,003	44,4	88,9	66,7
	CI 14700	500	0,006	0,002	0,004	57,1	85,7	71,4
	CI 16185	522	0,005	0,002	0,003	61,5	84,6	76,9
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,45	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45
MOV 3	CI 28440	574	0,008	0,002	0,002	33,3	83,3	83,3
	CI 42051	637	0,007	0,002	0,002	46,2	84,6	84,6
	CI 16255	506	0,011	0,004	0,004	26,7	73,3	73,3
	CI 16035	504	0,009	0,004	0,003	40,0	73,3	80,0

Tablica 27. Izmjerene vrijednosti apsorbcije i stupanj uklonjenosti bojila za koncentraciju 75 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

$\gamma (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 75 \text{ mg/l}$								
Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ_{max}	Apsorbancija (A)			Stupanj uklonjenosti bojila (%)		
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,36	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36
MOV 1	CI 15985	480	0,002	0,001	0,000	92,9	96,4	100,0
	CI 17200	376	0,003	0,001	0,002	92,1	97,4	94,7
	CI 19140	425	0,003	0,000	0,001	90,9	100,0	97,0
	CI 42090	630	0,002	0,000	0,000	90,5	100,0	100,0
	CI 47005	412	0,002	0,000	0,001	94,1	100,0	97,1
	CI 14720	516	0,002	0,000	0,000	92,0	100,0	100,0
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,41	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41
MOV 2	CI 15510	484	0,000	0,005	0,000	100,0	66,7	100,0
	CI 42053	628	0,000	0,002	0,000	100,0	77,8	100,0
	CI 14700	500	0,000	0,004	0,000	100,0	71,4	100,0
	CI 16185	522	0,000	0,004	0,000	100,0	69,2	100,0
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,45	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45
MOV 3	CI 28440	574	0,004	0,000	0,000	66,7	100,0	100,0
	CI 42051	637	0,003	0,000	0,000	76,9	100,0	100,0
	CI 16255	506	0,007	0,000	0,000	53,3	100,0	100,0
	CI 16035	504	0,007	0,000	0,000	53,3	100,0	100,0

Tablica 28. Izmjerene vrijednosti apsorbancije i stupanj uklonjenosti bojila za koncentraciju 100 mg/l $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

$\gamma (Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O) = 100 \text{ mg/l}$								
Modelna otpadna voda (MOV)	Bojila koja MOV sadrži	λ_{max}	Apsorbancija (A)			Stupanj uklonjenosti bojila (%)		
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,36	pH = 5	pH = 6	pH = 7,36
MOV 1	CI 15985	480	0,003	0,000	0,000	89,3	100,0	100,0
	CI 17200	376	0,005	0,000	0,000	86,8	100,0	100,0
	CI 19140	425	0,004	0,002	0,000	87,9	93,9	100,0
	CI 42090	630	0,002	0,001	0,000	90,5	95,2	100,0
	CI 47005	412	0,007	0,002	0,000	79,4	94,1	100,0
	CI 14720	516	0,005	0,002	0,000	80,0	92,0	100,0
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,41	pH = 5	pH = 6	pH = 7,41
MOV 2	CI 15510	484	0,010	0,000	0,001	33,3	100,0	93,3
	CI 42053	628	0,006	0,000	0,001	33,3	100,0	88,9
	CI 14700	500	0,009	0,003	0,001	35,7	78,6	92,9
	CI 16185	522	0,008	0,002	0,001	38,5	84,6	92,3
			pH = 5	pH = 6	pH = 7,45	pH = 5	pH = 6	pH = 7,45
MOV 3	CI 28440	574	Nema promjene	0,005	0,000	0,0	58,3	100,0
	CI 42051	637		0,005	0,000	0,0	61,5	100,0
	CI 16255	506		0,007	0,002	0,0	53,3	86,7
	CI 16035	504		0,007	0,002	0,0	53,3	86,7

Iz priloženih rezultata vidljivo je kako je stupanj uklonjenosti bojila u pravilu daleko najveći kod pH vrijednosti koju modelne otpadne vode imaju same po sebi, dok se u nekoliko slučajeva kao optimalna pH vrijednost za maksimalno uklanjanje obojenja pokazao pH 6, ali za neznatne vrijednosti (**Tablice 26.-28.**). Jednako je i sa smanjenjem stupnja zamućenja. Razlike u stupnju uklonjenosti bojila i smanjenju zamućenja kod modelnih otpadnih voda obrađenih različitim koncentracijama aluminijeva(III) sulfata također nisu velike. Može se uočiti lagani trend porasta stupnja uklonjenosti bojila prilikom povećanja koncentracije koagulanta s 50 mg/l na 75 mg/l pri svim pH vrijednostima i smanjenja zamućenja uz nekoliko iznimaka, ali i

lagani pad stupnja uklonjenosti bojila s daljnjim povećanjem koncentracije na 100 mg/l. Iznimno, s povećanjem koncentracije na 100 mg/l povećan je stupanj uklonjenosti bojila kod pH 6 u MOV 2, dok je došlo do izrazitog smanjenja stupnja uklonjenosti kod pH vrijednosti 5 u MOV 2 i 3, pri čemu u MOV 3 kod navedenog pH nije niti došlo do taloženja. Stupanj uklonjenosti bojila u ovim uvjetima također je znatno pao kod pH 6 u MOV 3. Što se tiče zamućenja, ono je očekivano poraslo u ovim uzorcima, dok je za sve ostale uzorke prisutan trend daljnjeg smanjenja zamućenja (**Tablice 25.-28.**).

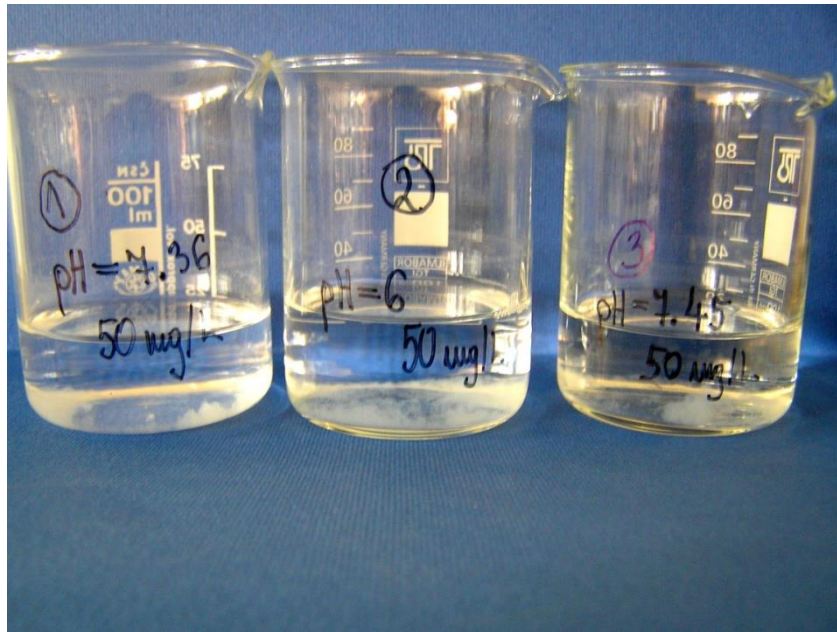
Dodatkom aluminijskoga(III) sulfata i nakon provedenog brzog i sporog miješanja došlo je do destabilizacije koloidnih sustava gotovo svih uzoraka te pojave manjih ili većih flokula, no taloženje kompleksa aluminijskih hidroksida uočeno je tek idućeg radnog dana. U svim probama pojavio se pahuljasti bijeli talog, s malim varijacijama u količini i teksturi ovisno o pH vrijednosti i koncentraciji koagulanta (**Slike 11.-13.**).

Za analizu vrijednosti TOC-a odabrana su po tri uzorka za svaku koncentraciju koagulanta, po jedan od svake modelne otpadne vode, za onu pH vrijednost koja se kod svake koncentracije (za svaku modelnu otpadnu vodu) pokazala kao najpovoljnija u smislu smanjenja stupnja zamućenja i koncentracije bojila. Uzorci za koje je analizirana vrijednost TOC-a u **Tablicama 25.-28.** označeni su **crvenom bojom**, dok su izmjerene vrijednosti dane u **Tablici 29.**

Tablica 29. Izmjerene vrijednosti TOC-a za odabrane uzorke

Modelna otpadna voda	Koncentracija $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (mg/l)	pH vrijednost	TOC (mg/l)	Stupanj uklonjenog TOC-a (%)
MOV 1	50	7,36	9,67	40,8
MOV 2	50	6	7,90	25,5
MOV 3	50	7,45	6,45	53,2
MOV 1	75	6	8,79	46,2
MOV 2	75	7,41	7,37	30,5
MOV 3	75	7,45	7,69	44,2
MOV 1	100	7,36	8,64	47,2
MOV 2	100	7,41	8,08	23,9
MOV 3	100	7,45	7,15	48,2

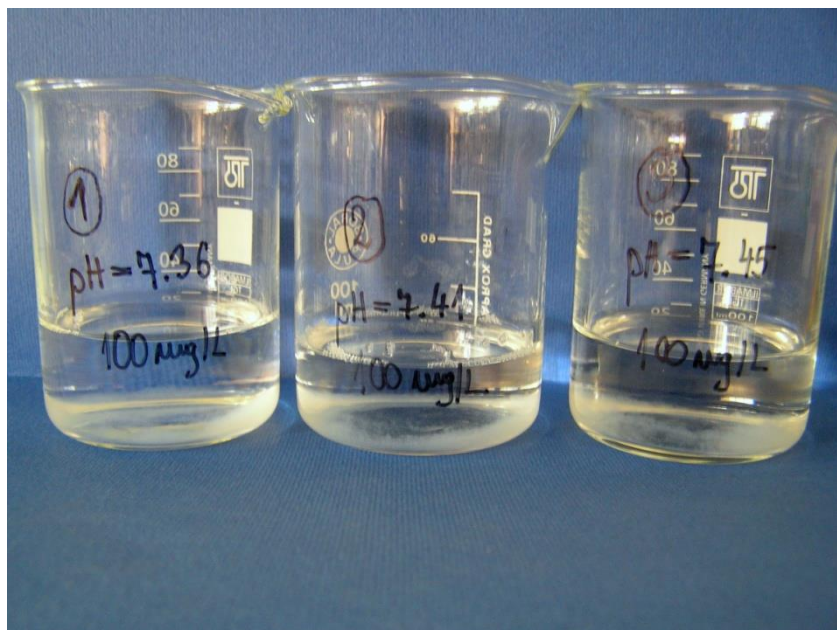
Na **Slikama 11.-13.** prikazane su fotografije uzoraka za koje je određena vrijednost TOC-a . Na fotografijama je vidljiva pojava bijelog pahuljastog taloga.



Slika 11.: Pojava taloga u uzorcima obrađenima aluminiјevim(III) sulfatom koncentracije 50 mg/l



Slika 12.: Pojava taloga u uzorcima obrađenima aluminiјevim(III) sulfatom koncentracije 75 mg/l



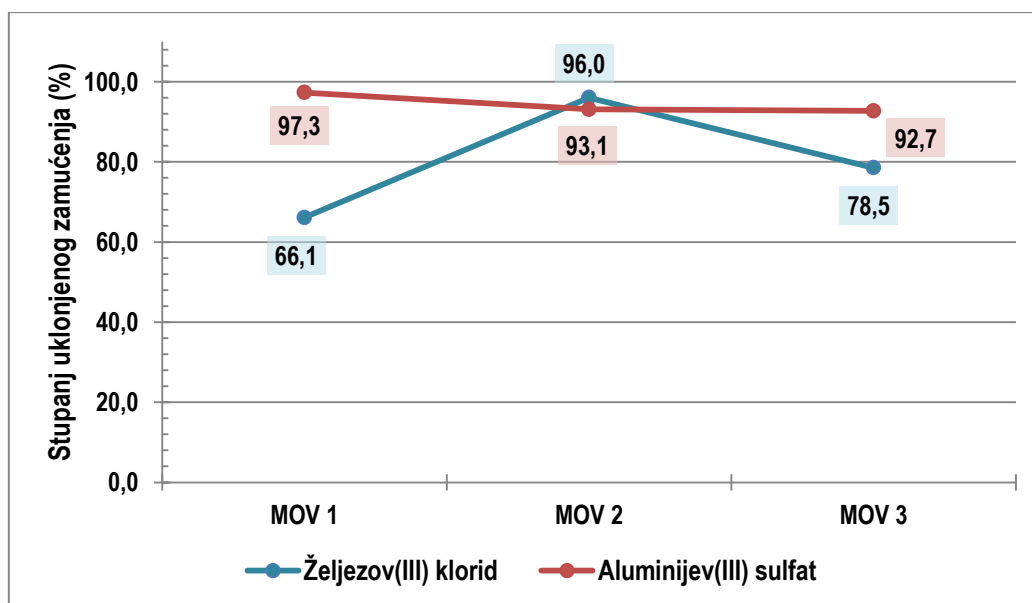
Slika 13.: Pojava taloga u uzorcima obrađenima aluminijevim(III) sulfatom koncentracije 100 mg/l

Lako je uočiti i kako je smanjenje TOC-a u uzorcima svih obrađenih modelnih otpadnih voda podjednako, slično kao i u slučaju mjerene apsorpcije i zamućenja (**Tablica 29.**). Za modelnu otpadnu vodu 1 svakako je koagulacija s najviše učinka bila ona sa 100 mg/l aluminijeva(III) klorida kod početne vrijednosti pH 7,36, budući da je ona rezultirala najvećim smanjenjem mutnoće, TOC-a i 100%-tnim uklanjanjem bojila. Međutim, ako bi se pokazalo da je cijena kiseline i lužine za podešavanje pH vrijednosti efluenta i influenta manja od cijene povećanja koncentracije koagulanta sa 75 mg/l na 100 mg/l, kao optimalni uvjeti mogu se uzeti i pH 6 uz koncentraciju 75 mg/l. Koncentracija od 75 mg/l koagulanta i početni pH 7,41 pokazali su se kao daleko najpovoljniji za uklanjanje bojila i ostalog organskog opterećenja iz modelne otpadne vode 2, budući da je stupanj uklonjenosti bojila 100% i najviše smanjena vrijednost TOC-a upravo kod ovih uvjeta. Za modelnu otpadnu vodu 3 najpovoljniji pH je početni pH 7,45, dok je najveće smanjenje TOC-a bilo kod 50 mg/l. Usprkos tome, kod koncentracije aluminijeva(III) sulfata 75 mg/l postignuto je 100%-tno uklanjanje bojila i veće smanjenje stupnja zamućenja te bi se ova koncentracija odabrala kao optimalna u svrhu uklanjanja organskih sintetskih bojila (**Tablice 25.-29.**).

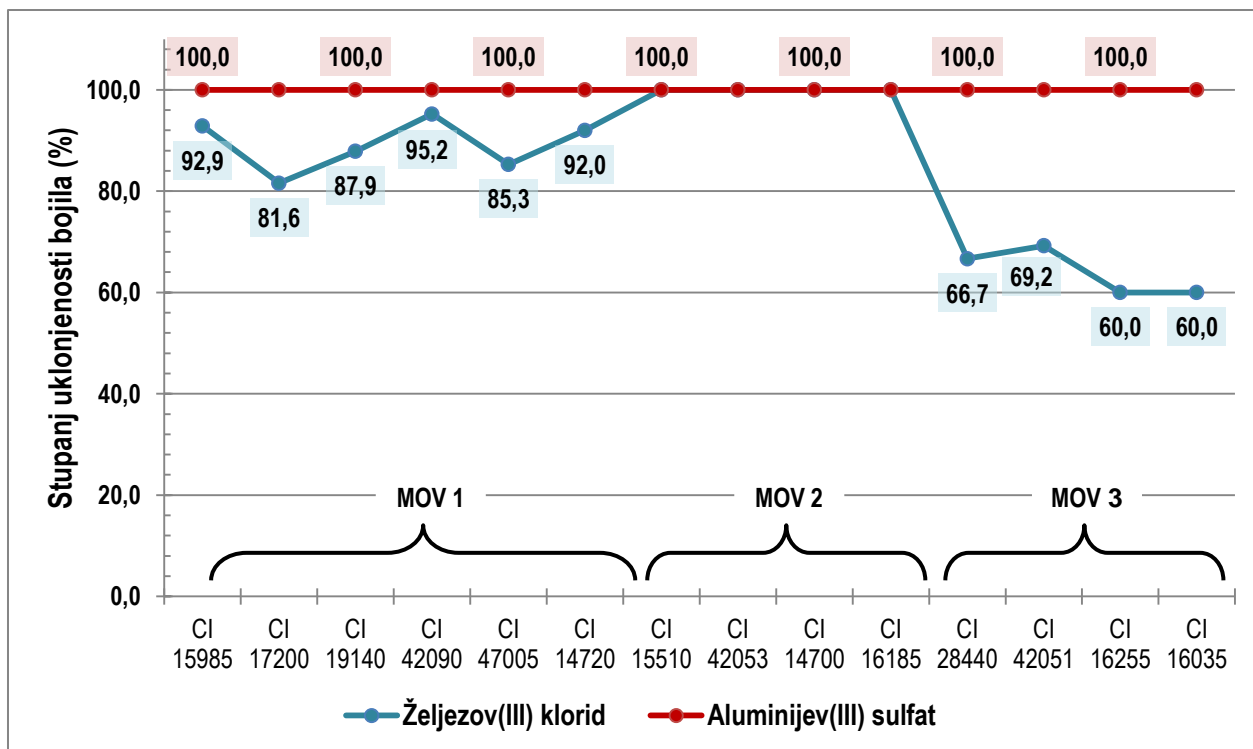
3.3.2.3. Usporedba učinkovitosti željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata

U ovom poglavlju razmotrit će se učinkovitost željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata u uvjetima koji su za svaku modelnu otpadnu vodu određeni kao optimalni. Za svaku modelnu otpadnu vodu odredit će se koagulant čija je upotreba u procesu koagulacije/flokulacije rezultirala većim stupnjem uklanjanja bojila te većim smanjenjem mutnoće i vrijednosti TOC-a.

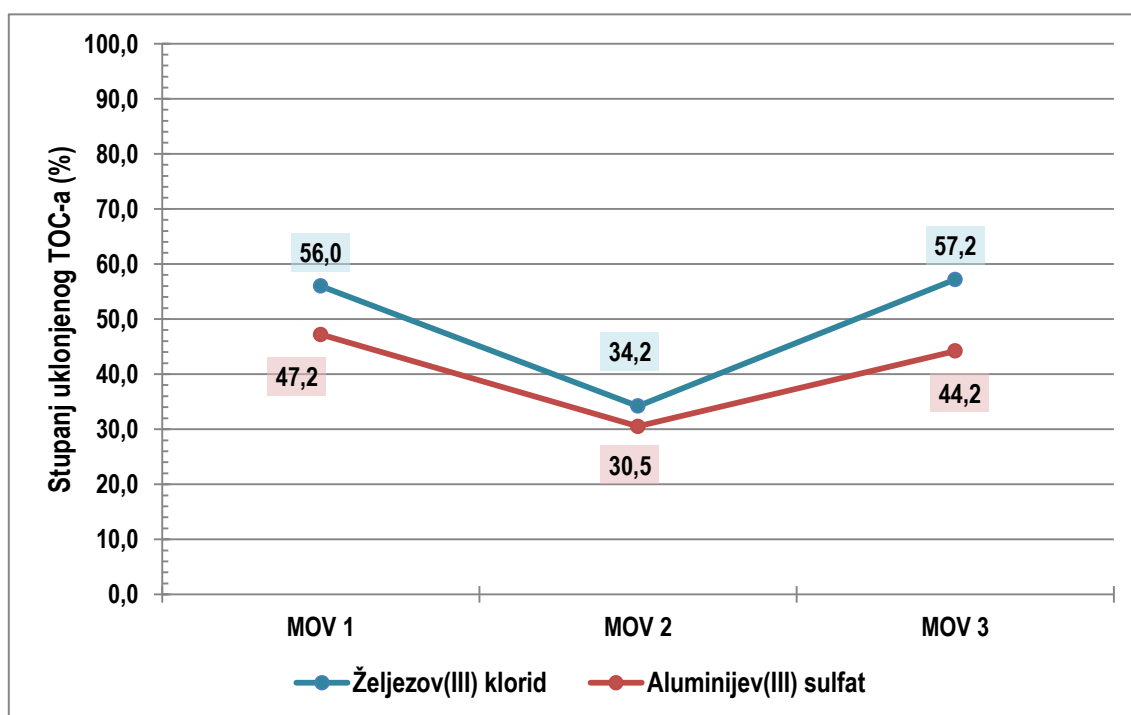
Gledajući globalno, moglo bi se reći da su rezultati dobiveni koagulacijom/flokulacijom s aluminijevim(III) sulfatom povoljniji zbog višeg stupnja uklonjenosti bojila i većeg smanjenja zamućenja pri svim pH vrijednostima, a osobito onima bliskima prirodnom i kod prirodnog pH, dok su se kao uglavnom najpovoljnije pH vrijednosti prilikom korištenja željezova(III) klorida pokazale one u lužnatom području – pH 10 i 11. Međutim, smanjenje TOC-a općenito je bilo veće kod korištenja željezova(III) klorida kao koagulanta. Važno je spomenuti i kako je cijena aluminijeva sulfata oko 6 puta manja od cijene željezova(III) klorida, što je detaljnije razrađeno u Poglavlju 3.3.3.. Na **Slikama 14.-16.** prikazani su dijagrami u kojima se uspoređuje stupanj smanjenja koncentracije bojila, smanjenja zamućenja i TOC-a kod optimalnih uvjeta pri koagulaciji/flokulaciji sa željezovim(III) kloridom i aluminijevim(III) sulfatom za svaku modelnu otpadnu vodu.



Slika 14.: Usporedba stupnja uklonjenog zamućenja korištenjem željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata



Slika 15.: Usporedba stupnja uklonjenosti bojila korištenjem željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata



Slika 15.: Usporedba stupnja uklonjenog TOC-a korištenjem željezova(III) klorida i aluminijeva(III) sulfata kao koagulanata

Iz dijagrama prikazanog na Slici 14. vidljivo je kako je aluminijev(III) sulfat uzrokovao smanjenje stupnja zamućenja u modelnim otpadnim vodama 1 i 3 za oko 30% i

neznatno manje smanjenje stupnja zamućenja (oko 3%) u modelnoj otpadnoj vodi 2 u usporedbi sa željezovim(III) kloridom. Usporedivši stupnjeve uklonjenosti bojila uslijed koagulacije/flokulacije s navedenim koagulantima, u modelnoj otpadnoj vodi 1 aluminijev(III) sulfat bolji je za 10-20% (ovisno o bojilu) od željezovog(III) klorida, dok je u modelnoj otpadnoj vodi 3 bolji za 30-40%. U modelnoj otpadnoj vodi 2 oba su koagulant podjednako dobra – uklonili su 100% bojila. Aluminijev(III) sulfat pokazao se kao stopostotno učinkovit u uklanjanju svih studiranih bojila. Željezov(III) klorid u sve je tri modelne otpadne vode uzrokovao veće smanjenje ukupnog organskog ugljika (TOC) za oko 3-13% u odnosu na aluminijev(III) sulfat.

Može se zaključiti kako je aluminijev(III) sulfat bolji koagulant za uklanjanje organskih sintetskih bojila iz otpadnih voda i uspješniji je u smanjivanju zamućenja, dok je željezov(III) klorid pogodniji kao koagulant za uklanjanje ukupne organske tvari. Dakle, njihove navedene prednosti doći će do izražaja ovisno o tipu i sastavu otpadne vode. U ovome radu naglasak je stavljen prvenstveno na uklanjanje organskih sintetskih bojila iz modelnih otpadnih voda u čijem sastavu su se nalazili gel za tuširanje, šampon i tekući sapun te se u ovom kontekstu aluminijev(III) klorid pokazao kao uspješniji koagulant, posebno što se tiče otpadnih voda 1 i 3, dok bi se moglo reći da su željezov(III) klorid i aluminijev(III) sulfat podjednako dobri koagulant u uklanjanju organskog opterećenja iz MOV 2.

Potrebno je također primjetiti kako su i za jedan i drugi koagulant kao optimalne određene ekvivalentne količine koagulanata. Za modelnu otpadnu vodu 1 to su 20 mg/l željezova(III) klorida i 100 mg/l aluminijeva(III) sulfata, dok su za modelne otpadne vode 2 i 3 optimalne koncentracije 15 mg/l željezova(III) klorida i 75 mg/l aluminijeva(III) sulfata. Potreba za većom koncentracijom koagulant za uspješnu obradu MOV 1 u odnosu na MOV 2 i 3 lako se može protumačiti dvostruko većim vrijednostima apsorbancije (a time i koncentracije) za bojila koja MOV 1 sadrži te višom koncentracijom ukupnog organskog ugljika.

3.3.3. Ekonomska analiza provedenih procesa koagulacije/flokulacije

Analiza isplativosti procesa koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom i aluminijev(III) sulfatom provedena je pomoću izraza koji se uobičajeno koristi u izračunavanju isplativosti procesa obrade otpada i u zaštiti okoliša [89]:

$$\text{Isplativost} = \frac{\text{Trošak}}{\text{Postotak uklonjenog onečišćivala}}$$

Što je vrijednost ovog omjera manja, to je isplativost procesa je veća. Razmatrana je isplativost uklanjanja organskih sintetskih bojila iz 1 m³ otpadne vode koja u svom sastavu sadrži organska sintetska bojila podrijetlom iz gelova za tuširanje, šampona i sapuna. Pretpostavljeno je da je količina koagulanata koja se pritom troši jednaka 20 g/m³ za željezov(III) klorid i 100 g/m³ za aluminijev(III) sulfat, odnosno jednaka najvećoj količini koagulanata koja je određena kao optimalna u razmatranim modelnim otpadnim vodama. Postotak uklonjenog onečišćivala, odnosno uklonjenih organskih sintetskih bojila, uzet je kao srednja vrijednost postotka uklonjenosti svih organskih sintetskih bojila iz modelnih otpadnih voda 1, 2 i 3 u optimalnim uvjetima. Te vrijednosti jednake su 100% za aluminijev(III) sulfat i 85,1% za željezov(III) klorid.

Cijene upotrebljenih kemikalija p.a. stupnja čistoće preuzete su iz važećeg kataloga [90] i preračunate iz eura u kune prema srednjem tečaju Hrvatske narodne banke utvrđenom na dan 20. travnja 2013., kada je vrijednost 1 eura bila 7,607646 kuna. [91] Izračunate cijene korištenih kemikalija dane su **Tablicom 30.**

Tablica 30.: Cijene korištenih kemikalija

Kemikalija	Cijena (kn/kg)
FeCl ₃ ×6H ₂ O	1308,52
Al ₂ (SO ₄) ₃ ×18H ₂ O	219,10
HCl	99,89
NaOH	219,10
H ₂ SO ₄	232,79

Izračunatoj cijeni upotrebljenih koagulanata/flokulanata dodan je i iznos potrošnje električne energije utrošene na miješanje. Izračun je izvršen za ulaznu snagu mješalice od 45 W (snaga mješalice IKA® KS 130 basic koja je korištena u eksperimentima) i za cijenu električne struje od 0,85 kn/kWh (srednja vrijednost skupe i jeftine struje) [92]. Vremenski interval rada mješalice bio je 16 minuta, kao i u

eksperimentima. Istodobno je na ovoj mješalici moguće miješati ukupno 2 kg, što uključuje masu posuđa u kojem se nalazi tekućina i masu same tekućine. Uz pretpostavku da je masa koja otpada na tekućinu jednaka 1,5 kg (što je ekvivalentno 1,5 l modelne otpadne vode korištene u eksperimentima), cijena potrošnje električne struje za miješanje 1 m³ obrađene otpadne vode iznosi 6,8 kn.

Cijena utrošenog željezova(III) klorida na uklanjanje bojila i ostalog organskog opterećenja iz 1m³ otpadne vode iznosila je 26,17 kn, dok je cijena aluminijevog(III) sulfata iznosila 21,91 kn. Ovim cijenama pribrojena je i izračunata cijena potrošnje električne struje od 6,8 kn i s dobivenim iznosom proveden je proračun isplativosti. Isplativost korištenja željezova(III) klorida kao koagulanta iznosila je 0,387 kn/%, dok je isplativost aluminijeva(III) sulfata iznosila 0,287 kn/%. U obzir treba uzeti i potrošnju kiseline i lužine za podešavanje pH vrijednosti prilikom upotrebe željezova(III) klorida kao koagulanta, dok tog utroška nema kod korištenja aluminijeva(III) sulfata jer se reakcije najbolje odvijaju upravo kod pH vrijednosti koju modelne otpadne vode imaju same po sebi.

Lako se može zaključiti da, osim što je aluminijev(III) sulfat učinkovitiji u uklanjanju bojila iz otpadnih voda, proces koagulacije/flokulacije uz upotrebu aluminijevog(III) sulfata ujedno je i ekonomski povoljniji.

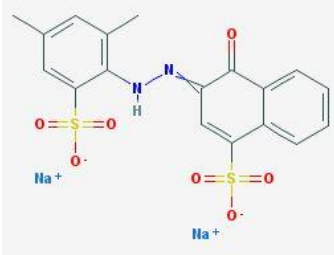
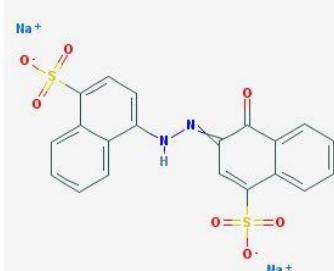
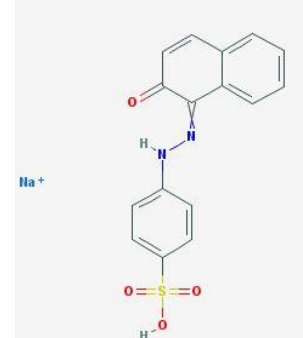
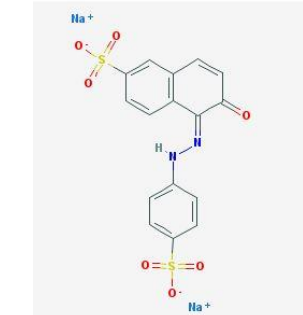
4. ZAKLJUČAK

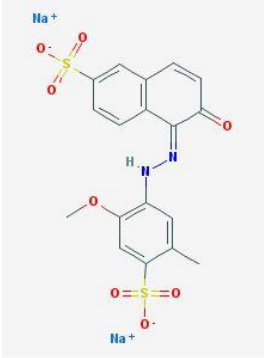
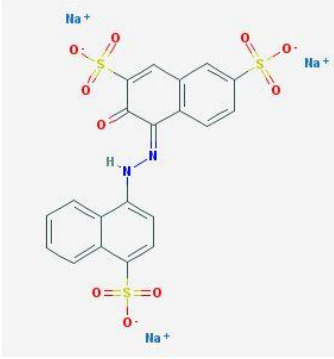
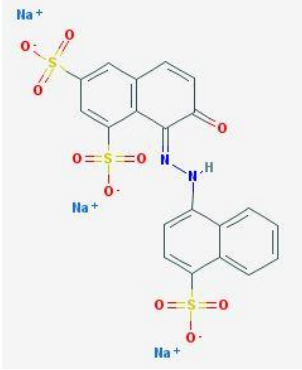
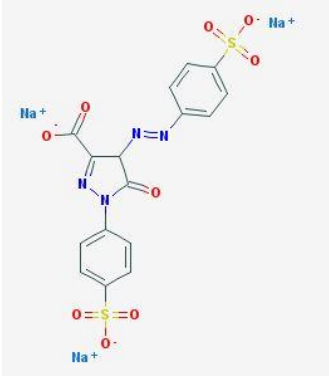
Ovaj rad nastojao je odgovoriti na pitanje koliku opasnost po zdravlje i okoliš predstavlja prisutnost organskih sintetskih bojila u određenim proizvodima za osobnu higijenu te u kojoj je mjeri moguće pročititi otpadnu vodu opterećenu ovim sastojcima pomoću relativno jednostavnog i jeftinog procesa kao što je koagulacija/flokulacija. Istraživanjem prisutnosti organskih sintetskih bojila u gelovima za tuširanje, šamponima i tekućim sapunima te uvidom u brojne znanstvene članke koji se bave istraživanjem utjecaja ovih bojila na ljudsko zdravlje i okoliš pokušalo se ustanoviti koliku ona opasnost predstavljaju za njih. Pronađeni su podaci o toksičnosti i dokazi o štetnom utjecaju trinaest bojila koja se nalaze u sastavu ispitanih gelova za tuširanje, šampona i tekućih sapuna. Ova bojila izazivaju alergijske reakcije i reakcije preosjetljivosti, mahom su genotoksična, citotoksična, mutagena, teratogena i kancerogena, a zbog svoje perzistentnosti, bioakumulativnosti i teške (ili nemoguće) biorazgradnje predstavljaju velik teret za okoliš i biljni i životinjski svijet. Na postavljeno pitanje jesu li ona uistinu potrebna u ovim proizvodima čija je primarna funkcija čišćenje, bilo ruku, tijela ili kose, odgovor je u potpunosti jasan – ne. Njihova jedina svrha je učiniti ove proizvode privlačnijima kupcu, dok istovremeno zapravo štete njima samima i opterećuju okoliš. Korištenjem željezova(III) klorida i aluminijskoga(III) sulfata kao koagulanata provedena je koagulacija/flokulacija i optimizacija parametara pod čijim utjecajem se ovaj proces odvija, kako bi se postigla maksimalna učinkovitost uz minimalnu cijenu. Obje kemikalije pokazale su se kao dobri koagulanti i učinkovito sredstvo za uklanjanje ovih relativno niskih koncentracija organskih sintetskih bojila iz pripremljenih modelnih otpadnih voda, no aluminijski(III) sulfat pokazao se kao osobito učinkovit i ekonomski prihvatljiviji koagulant u odnosu na željezov(III) klorid. Uz nižu cijenu od željezova(III) sulfata i pri pH vrijednosti koju modelne otpadne vode imaju same po sebi (oko 7,5), aluminijski(III) sulfat je pokazao maksimalnu učinkovitost uklonivši sva organska sintetska bojila iz modelnih otpadnih voda. Međutim, najveće sniženje količine ukupnog organskog ugljika bilo je nešto manje od 50% (aluminijski(III) sulfat), te za nešto više od 50% prilikom koagulacije/flokulacije sa željezovim(III) kloridom. Budući da je ekonomičnije i prihvatljivije ukloniti cjelokupnu organsku tvar iz otpadnih voda uključujući bojila, ovdje se ostavlja prostora za daljnja istraživanja i eventualne kombinacije s drugim metodama pročišćavanja adekvatnima za pročišćavanje

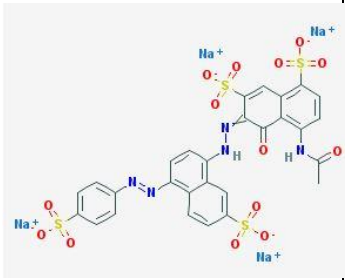
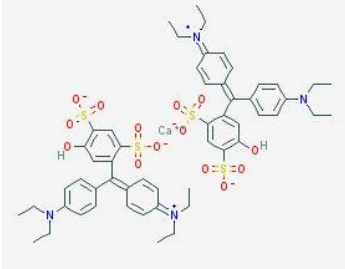
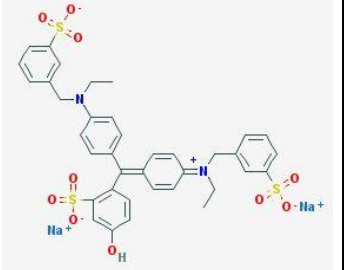
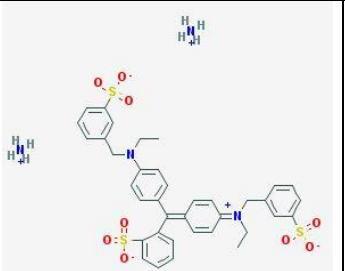
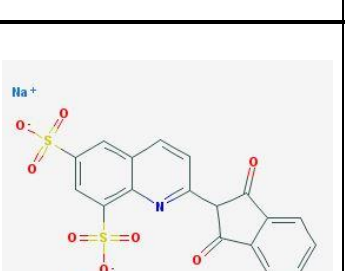
otpadnih voda ovoga tipa, iako bi najbolje za okoliš i ljudsko zdravlje bilo izostaviti ove suvišne sastojke iz proizvoda za osobnu higijenu. Pitanje je samo koliko bi to bilo prihvatljivo za kozmetičku, farmaceutsku i industriju proizvodnje sintetskih bojila, jer ipak je novac ono što pokreće svijet, a ne briga za okoliš i zdravlje potrošača.

5. PRILOZI

Tablica 1.: Osnovni podaci o štetnim bojilima prisutnima u modelnim otpadnim vodama 1, 2 i 3

Bojilo	Uobičajena trgovačka imena	Tip bojila	Strukturna formula	Boja	Valna duljina maksimalne apsorpcije λ_{\max}
CI 14700	Ponceau SX	Azo (monoazo)		crvena	500
	FD&C Red 4				
	Scarlet GN				
	Food Red 1				
CI 14720	Carmoisine	Azo (monoazo)		crvena do tamnoružičasta	516
	Azorubine				
	Food Red 3				
	Acid Red 14				
CI 15510	Orange II	Azo (monoazo)		ciglastocrvena do narančasta	484
	Acid Orange 7				
	Naphthol Orange				
CI 15985	Sunset Yellow FCF	Azo (monoazo)		narančasta	480
	FD&C Yellow 6				
	Food Yellow 3				

CI 16035	Allura Red AC	Azo (monoazo)		crvena	504
	FD&C Red 40				
	Food Red 17				
CI 16185	Amaranth	Azo (monoazo)		tamnocrvena	522
	Food Red 9				
	FD&C Red 2				
	Acid Red 27				
CI 16255	Ponceau 4R	Azo (monoazo)		crvena	506
	New Coccine				
	Acid Red 18				
CI 19140	Tartrazine	Pirazolonsko (azo)		žuta	427
	FD&C Yellow 5				
	Acid Yellow 23				
	Food Yellow 4				

CI 28440	Brilliant Black BN	Azo (diaz)		crna	574
	Food Black 1				
CI 42051	Patent Blue V	Trifenilmetansko		plava	637
	Food Blue 5				
	Acid Blue 3				
CI 42053	Fast Green FCF	Trifenilmetansko		plavozelena	628
	Food Green 3				
	FD&C Green 3				
CI 42090	Brilliant Blue FCF	Trifenilmetansko		plava	630
	FD&C Blue 1				
	Acid Blue 9				
	D&C Blue 4				
CI 47005	Quinoline Yellow WS	Kinolinsko		žuta do oker	412
	Food yellow 13				
	D&C Yellow 10				
	Acid Yellow 3				

Tablica 5.: Sastav proizvoda sadržanih u MOV 1

GEL ZA TUŠIRANJE 1	ŠAMPON 1	SAPUN 1
Sastojci:		
Aqua	Aqua	Aqua
Sodium Laureth Sulfate	Sodium Laureth Sulfate	Sodium Laureth Sulfate
Cocamidopropyl Betaine	Sodium Chloride	Cocamidopropyl Betaine
Sodium Chloride	Sodium Xylenesulfonate	Sodium Chloride
Parfum	Cocamidopropyl Betaine	Coco-Glucoside
Sodium Benzoate	Parfum	Glyceril Oleate
Citric Acid	Sodium Benzoate	Glycerin
Limonene	Linalool	Parfum
Linalool	Butylphenyl Methylpropional	Citric Acid
Polyquaternium-7	Benzyl Salicylate	Sodium Benzoate
Hexyl Cinnamal	Propylene Glycol	Styrene/Acrylates Copolymer
Buthylphenyl Methylpropional	Magnesium Nitrate	Punica Granatum Extract
Glycerin	Methylchloroisothiazolinone	Butylene Glycol
Styrene/Acrylates Copolymer	Magnesium Chloride	Salicylic Acid
Alpha-Isomethyl Ionone	Methylisothiazolinone	CI 15985
Citronellol	Hexyl Cinnamal	CI 14720
Aloe Barbadensis Leaf Juice	Citric Acid	
Cocamide MEA	Cocamide MEA	
Geraniol	Glycerin	
Tocopherol	Potassium Sorbate	
Glycol Distearate	Lactic Acid	
Sine Adipe Lac	Sodium Citrate	
Laureth-4	Panthenol	
Tetrasodium EDTA	Panthenyl Ethyl Ether	
Olea Europaea Fruit Oil	Dimethiconol	
Sodium Salicylate	Cassia Hydroxypropyltrimonium Chloride	
Sodium C12-13 Pareth Sulfate	TEA-Dodecylbenzenesulfonate	
Poloxamer 124	Disodium EDTA	
Linoleic Acid	Laureth-23	
Retinyl Palmitate	Dodecylbenzene Sulfonic Acid	
CI 19140	Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde	
CI 42090	Alpha-Isomethyl Ionone	
	Persea Gratissima Oil	
	Bambusa Vulgaris Shoot Extract	
	Vitis Vinifera Seed Extract	
	CI 42090	
	CI 17200	
	CI 47005	

Tablica 7.: Sastav proizvoda sadržanih u MOV 2

GEL ZA TUŠIRANJE 2	ŠAMPON 2	SAPUN 2
Sastojci:		
Aqua	Aqua	Aqua
Sodium Laureth Sulfate	Sodium Chloride	Sodium Laureth Sulfate
Cocamidopropyl Betaine	Cocamidopropyl Betaine	Cocamidopropyl Betaine
Sodium Chloride	Parfum	Sodium Chloride
Parfum	Sodium Benzoate	Glycerin
Sodium Benzoate	Linalool	Parfum
Citric Acid	Limonene	PEG-7 Glyceryl Cocoate
Limonene	Hexyl Cinnamal	Citric Acid
Linalool	Benzyl Alcohol	Sodium Benzoate
Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde	Sodium Hydroxide	Potassium Sorbate
Benzyl Salicylate	Niacinamide	Cocamide DEA
Sodium Lactate	Salicylic Acid	Sorbitan Sesquicaprylate
Hydroxycitronellal	Sugar Cane Extract	Tetrasodium Dicarboxymethyl Glutamate
Dipropylene Glycol	Camellia Sinensis Leaf Extract	C12-15 Pareth-12
Polyquaternium-2	Pyrus Malus Fruit Extract	Styrene/Acrylates Copolymer
CI 17200	Pyridoxine HCl	PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate
CI 47005	Citrus Medica Limonum Peel Extract	CI 16185
CI 15510	Hexylene Glycol	
CI 42053	Ammonium Lauryl Sulfate	
	Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	
	Benzoic Acid	
	Citrus Grandis Fruit Water	
	CI 17200	
	CI 14700	

Tablica 10.: Sastav proizvoda sadržanih u MOV 3

GEL ZA TUŠIRANJE 3	ŠAMPON 3	SAPUN 3
Sastojci:		
Aqua	Aqua	Aqua
Sodium Laureth Sulfate	Sodium Laureth Sulfate	Sodium Laureth Sulfate
Cocamidopropyl Betaine	Glycol Distearate	Cocamidopropyl Betaine
Sodium Chloride	Sodium Chloride	Sodium Chloride
Parfum	Cocamidopropyl Betaine	Glycerin
Sodium Benzoate	Parfum	Parfum
Coco-Glucoside	Sodium Benzoate	PEG-7 Glyceryl Cocoate
Citric Acid	Citric Acid	Citric Acid
Hexyl Cinnamal	Glycerin	Sodium Benzoate
Glycerin	Potassium Sorbate	Potassium Sorbate
Propylene Glycol	Maris Sal	Cocamide DEA
Lactic Acid	Phenoxyethanol	Sorbitan Sesquicaprylate
Panthenol	Tocopherol	Tetrasodium Dicarboxymethyl Glutamate
Methylparaben	Panthenol	C12-15 Pareth-12
Glyceryl Oleate	Laureth-4	PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate
Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	Niacinamide	CI 42090
Glycol Distearate	Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride	CI 28440
Laureth-4	Helianthus Annuus Seed Extract	
Urea	Hydrolyzed Pearl	
Proline	Ficus Carica Fruit Extract	
Glycine	CI 47005	
Sodium Cocoamphoacetate	CI 16035	
Punica Granatum Bark Extract		
Ficus Carica (Fig) Fruit Extract		
CI 42051		
CI 16255		

Zahvala

Najljepše zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Dinku Vujeviću na pruženoj pomoći u svakom aspektu izrade ovoga rada, od sugestija u vezi odabira teme do pomoći prilikom izvođenja eksperimenata i pisanja samoga rada. Veliko hvala na brojnim korisnim savjetima, dostupnosti i susretljivosti te ogromnoj podršci. Zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za geokemiju okoliša, voditeljici laboratorija prof. dr. sc. Sanji Kapelj, Dragani Dogančić, dipl.ing. i ponajviše Saši Zavrtniku na nesebičnom ustupanju laboratorijskog prostora, vremena i instrumenata te izvođenju analiza. Hvala Bojanu Sokaču na pomoći s uređenjem rada i fotografija te brojnim savjetima koji su pripomogli kvaliteti ovoga teksta.

6. POPIS LITERATURE

[1] Rajeev Jain, V.K. Gupta, Shalini Sikarwar, Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S, *Journal of Hazardous Materials Volume 182, Pages 749–756*, 2010.

[2] <http://www.foodcolorworld.com/global-dyestuff-industry.html> [13.3.2013.]

[3] P. Mpountoukas, A. Pantazaki, E. Kostareli, P. Christodoulou, D. Kareli, S. Poliliou, C. Mourelatos, V. Lambropoulou, T. Lialiaris, Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine, *Food and Chemical Toxicology, Volume 48, Pages 2934-2944*, 2010.

[4] <http://greencotton.wordpress.com/2008/06/18/synthetic-dyes-a-look-at-the-good-the-bad-and-the-ugly/> [13.3.2013.]

[5] <http://www.forbes.com/sites/rachelhennessey/2012/08/27/living-in-color-the-potential-dangers-of-artificial-dyes/> [13.3.2013.]

[6] E. Hosseini Koupaie, M.R. Alavi Moghaddam, S.H. Hashemi, Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines, *Journal of Hazardous Materials Volume 195, Pages 147– 154*, 2011.

[7] Cristina Fernández, M. Soledad Larrechi, M. Pilar Callao, An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents, *Trends in Analytical Chemistry, Volume 29, Pages 1202-1211*, 2010.

[8] http://en.wikipedia.org/wiki/Personal_care [15.3.2013.]

[9] G. J. Nohynek, E. Antignac, T. Re, H. Toutain, Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients, Review, *Toxicology and Applied Pharmacology Volume 243, Pages 239–259*, 2010.

[10] Tehnologija bojila i pigmenata, *Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemiju*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Interna skripta

[11] Enciklopedija Britannica Online:

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/174980/dye> [15.3.2013.]

[12] D. Vujević, Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Zagreb, 2007.

[13] I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan i H. Gudelj, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, Volume 62, Stranice 91.-100., 2011.

[14] <http://www.dyes-pigments.com/synthetic-dyes.html> [15.3.2013.]

[15] C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 87, Pages 105-145, 2009.

[16] Tušar B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, *CROATIA KNJIGA*, Zagreb, 2004., str. 24

[17] R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 42, Pages 138-157, 2011.

[18] K.A. Amin, H. Abdel Hameid II, A.H. Abd Elsttar, Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats, *Food and Chemical Toxicology*, Volume 48, Pages 2994-2999, 2010.

[19] D. McCann, A. Barrett, A. Cooper, D. Crumpler, L. Dalen, K. Grimshaw, E. Kitchin, K. Lok, L. Porteous, E. Prince, E. Sonuga-Barke, J. O. Warner, J. Stevenson, Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial, *The Lancet* Volume 370, Pages 1560 – 1567, 2007.

[20] <http://news.bbc.co.uk/2/hi/health/6979976.stm> [16.3.2013.]

[21] http://www.glas-koncila.hr/index.php?option=com_php&Itemid=41&news_ID=12645
[16.3.2013.]

[22] <http://www.slobodnadalmacija.hr/Hrvatska/tabid/66/articleType/ArticleView/articleId/1189/Default.aspx> [16.3.2013.]

[23] Pravilnik o prehranbenim aditivima NN 62/10, Prilog II <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/dodatni/409194.pdf> [16.3.2013.]

[24] K. J. Davis, A. A. Nelson, R. E. Zwickey, W. H. Hansen, O. G. Fitzhugh, Chronic toxicity of ponceau SX to rats, mice, and dogs, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Volume 8, Pages 306-317, 1966.

[25] FSA (Food Standards Agency): <http://www.food.gov.uk/policy-advice/additivesbranch/enumberlist#.UUSfuFd5e9s> [16.3.2013.]

[26] Code of Federal Regulations, Title 21, Chapter I (Food and Drug Administration): <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2012-title21-vol1/xml/CFR-2012-title21-vol1-sec81-10.xml> [16.3.2013.]

[27] The UK Food Guide, E122: <http://www.ukfoodguide.net/e122.htm> [16.3.2013.]

[28] A. Yadav, A. Kumar, P. Dhar Dwivedi, A. Tripathi, M. Das, *In vitro* studies on immunotoxic potential of Orange II in splenocytes, *Toxicology Letters*, Volume 208, Pages 239-245, 2012.

[29] Y. Wang, H. Zhang, Investigation on the binding of human hemoglobin with orange I and orange II, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Volume 113, Pages 14-21, 2012.

[30] P. B. Rastogi, W. G. Thilly, L. Shirnamé-Moré, Long-term low-dose mutation studies in human cells: metanil yellow and orange II, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, Volume 249, Pages 265-273, 1991.

[31] H. M. Sayed, D. Fouad, F. S. Ataya, N. H. Hassan, M. A. Fahmy, The modifying effect of selenium and vitamins A, C, and E on the genotoxicity induced by sunset yellow in male mice, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Volume 744, Pages 145–153, 2012.

- [32] A. Yadav, A. Kumar, A. Tripathi, M. Das, Sunset yellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose, *Toxicology Letters*, Volume 217, Pages 197-204, 2013.
- [33] The UK Food Guide, E110: <http://www.ukfoodguide.net/e110.htm> [16.3.2013.]
- [34] Charles V. Vorhees, Richard E. Butcher, Robert L. Brunner, Virginia Wootten, Thomas J. Sobotka, Developmental toxicity and psychotoxicity of FD and C red dye no. 40 (Allura red AC) in rats, *Toxicology*, Volume 28, Pages 207-217, 1983.
- [35] S. Tsuda, M. Murakami, N. Matsusaka, K. Kano, K. Taniguchi, Y. F. Sasaki, DNA Damage Induced by Red Food Dyes Orally Administered to Pregnant and Male Mice, *Toxicological Sciences*, Volume 61, Pages 92-99, 2001.
- [36] The UK Food Guide, E129: <http://www.ukfoodguide.net/e129.htm> [16.3.2013.]
- [37] <http://thechart.blogs.cnn.com/2010/06/30/food-dyes-a-health-risk/> [16.3.2013.]
- [38] G. Zhang, Y. Ma, Mechanistic and conformational studies on the interaction of food dye amaranth with human serum albumin by multispectroscopic methods, *Food Chemistry*, Volume 136, Pages 442-449, 2013.
- [39] R. Sarikaya, M. Selvi, F. Erkoç, Evaluation of potential genotoxicity of five food dyes using the somatic mutation and recombination test, *Chemosphere*, Volume 88, Pages 974-979, 2012.
- [40] The UK Food Guide, E123: <http://www.ukfoodguide.net/e123.htm> [16.3.2013.]
- [41] K. Agarwal, A. Mukherjee, A. Sharma, In vivo cytogenetic studies on male mice exposed to Ponceau 4R and beta-carotene, *Cytobios* Volume 74, 1993.
- [42] B. M. Ceyhan, F. Gultekin, D. K. Doguc, E. Kulac, Effects of maternally exposed coloring food additives on receptor expressions related to learning and memory in rats, *Food and Chemical Toxicology*, Volume 56, Pages 145-148, 2013.
- [43] The UK Food Guide, E124: <http://www.ukfoodguide.net/e124.htm> [22.3.2013.]

- [44] Food and Drug Administration:
<http://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/ComplianceEnforcement/ucm073305.pdf> [22.3.2013.]
- [45] The UK Food Guide, E102: <http://www.ukfoodguide.net/e102.htm>
- [46] E. Alvarez Cuesta, R. Alcover Sánchez, T. Sainz Martín, M. Anaya Turrientes, D. García Rodríguez, Pharmaceutical preparations which contain tartrazine, *Allergol Immunopathol (Madr.)*, Volume 9, Pages 45-54, 1981.
- [47] J. Wang, R. Liu, P. Qin, Toxic interaction between acid yellow 23 and trypsin: spectroscopic methods coupled with molecular docking, *Journal of biochemical and molecular toxicology*, Volume 26, Pages 360-367, 2012.
- [48] S. Kashanian, S. H. Zeidali, DNA binding studies of tartrazine food additive, *DNA and cell biology*, Volume 30, Pages 499-505, 2011.
- [49] L. Koutsogeorgopoulou, C. Maravelias, G. Methenitou, A. Koutselinis, Immunological aspects of the common food colorants, amaranth and tartrazine, *Veterinary and human toxicology*, Volume 40, Pages 1-4, 1998.
- [50] M. S. Bhatia, Allergy to tartrazine in psychotropic drugs, *The Journal of clinical psychiatry*, Volume 61, Pages 473-476, 2000.
- [51] M. S. Bhatia, Allergy to tartrazine in alprazolam, *Indian journal of medical sciences*, Volume 50, Pages 285-286, 1996.
- [52] V. K. Macioszek, A. K. Kononowicz, The evaluation of the genotoxicity of two commonly used food colors: Quinoline Yellow (E 104) and Brilliant Black BN (E 151), *Cellular & molecular biology letters*, Volume 9, Pages 107-122, 2004.
- [53] <http://www.lookcut.com/tools/food-additives/brilliant-black.html> [22.3.2013.]
- [54] The UK Food Guide, E151: <http://www.ukfoodguide.net/e151.htm> [22.3.2013.]
- [55] C. J. Ogugbue, T. Sawidis, Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from

Industrial Effluent, *Biotechnology Research International*, Volume 2011, 11 pages, 2011.

[56] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 22, Pages 185–191, 1998.

[57] J. Cheriaa, M. Khaireddine, M. Rouabhia, A. Bakhrouf, Removal of Triphenylmethane Dyes by Bacterial Consortium, *The Scientific World Journal*, Volume 2012, 9 pages, 2012.

[58] Beat Keller, Nikhil Yawalkar, Christiane Pichler, Lasse R. Braathen, Robert E. Hunger, Hypersensitivity reaction against patent blue during sentinel lymph node removal in three melanoma patients, *The American Journal of Surgery*, Volume 193, Pages 122-124, 2007.

[59] L. Barthelmes, A. Goyal, P. Sudheer, R.E. Mansel, Investigation of anaphylactic reaction after patent blue V dye injection, *The Breast*, Volume 19, Pages 516-520, 2010.

[60] S. Wohrl, M. Focke, G. Hinterhuber, G. Stingl, M. Binder, Near-fatal anaphylaxis to patent blue V, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, Volume 113, Pages S72, 2004.

[61] L. Thierrin, D. Steiger, J.-P. Zuber, F. Spertini, Y. Brunisholz, J.-F. Delaloye, Severe anaphylactic shock to Patent Blue V with cardiac arrest during breast carcinoma surgery with lymphatic mapping, *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, Volume 140, Pages 140-141, 2008.

[62] M. Lucová, J. Hojerová, S. Pažoureková, Z. Klimová, Absorption of triphenylmethane dyes Brilliant Blue and Patent Blue through intact skin, shaven skin and lingual mucosa from daily life products, *Food and Chemical Toxicology*, Volume 52, Pages 19-27, 2013.

[63] The UK Food Guide, E131: <http://www.ukfoodguide.net/e131.htm> [23.3.2013.]

[64] J. A. van Hooff, Fast Green FCF (Food Green 3) inhibits synaptic activity in rat hippocampal interneurons, *Neuroscience Letters*, Volume 318, Pages 163-165, 2002.

[65] A. K. Giri, T. S. Banerjee, G. Talukder, A. Sharma, Effects of dyes (Indigo Carmine, Metanil Yellow, Fast Green FCF) and nitrite in vivo on bone marrow chromosomes of mice, *Cancer Letters*, Volume 30, Pages 315-320, 1986.

[66] R.N. Misra, B. Misra, Genetic toxicological testing of some dyes by the micronucleus test, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, Volume 170, Pages 75-78, 1986.

[67] M. Ishidate Jr, T. Sofuni, K. Yoshikawa, M. Hayashi, T. Nohmi, M. Sawada, A. Matsuoka, Primary mutagenicity screening of food additives currently used in Japan, *Food and chemical toxicology*, Volume 22, Pages 623-636, 1984.

[68] <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/rws00016002/fast-green-fcf>
[23.3.2013.]

[69] S. Gaur, T. Sorg, V. Shukla, Systemic absorption of FD&C blue dye associated with patient mortality, *Postgraduate Medical Journal*, Volume 79, Pages 602-603, 2003.

[70] The UK Food Guide, E 133: <http://www.ukfoodguide.net/e133.htm> [23.3.2013.]

[71] K. Lau, W. G. McLean, D. P. Williams, C. V. Howard, Synergistic interactions between commonly used food additives in a developmental neurotoxicity test, *Toxicological sciences*, Volume 90, Pages 178-187, 2005.

[72] O. P. Agarwal, Synthetic Organic Chemistry, *GOEL Publishing House, Meerut*, 2006.

[73] <http://www.gazdarica.com/stranice/zdravlje/bojila/E104> [23.3.2013.]

[74] N. Shahabadi, M. Maghsudi, Gel electrophoresis and DNA interaction studies of the food colorant quinoline yellow, *Dyes and Pigments*, Volume 96, Pages 377-382, 2013.

- [75] N. Shahabadi, M. Maghsudi, S. Rouhani, Study on the interaction of food colourant quinoline yellow with bovine serum albumin by spectroscopic techniques, *Food Chemistry*, Volume 135, Pages 1836-1841, 2012.
- [76] F. M. Drumond Chequer, V. de P. Venâncio, M. V. Boldrin Zanoni, M. de L. Pires Bianchi, L. M. Greggi Antunes, The food dye quinoline yellow can exerce mutagenic effects in human cells, *Toxicology Letters*, Volume 211, Pages S70-S71, 2012.
- [77] The UK Food Guide, E 104: <http://www.ukfoodguide.net/e104.htm> [24.3.2013.]
- [78] B. Björkner B, B. Niklasson, Contact allergic reaction to D & C Yellow No. 11 and Quinoline Yellow, *Contact Dermatitis*, Volume 9, Pages 263-268, 1983.
- [79] <http://online.wsj.com/public/article/SB118580938555882301.html> [24.3.2013.]
- [80] I. Khouni, B. Marrot, P. Moulin, R. B. Amar, Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes, *Desalination*, Volume 268, Pages 27-37, 2011.
- [81] V. Golob, A. Vinder, M. Simonič, Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes and Pigments*, Volume 67, Pages 93-97, 2005.
- [82] Z. Satterfield: Jar testing, *Tech Brief*:
http://www.nesc.wvu.edu/pdf/dw/publications/ontap/2009_tb/jar_testing_dwfsom73.pdf [24.3.2013.]
- [83] <http://www.lerotic.de/eko/voda.htm> [1.4.2013.]
- [84] A. Meteš, D. Kovačević, D. Vujević, S. Papić, The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks, *Water Research*, Volume 38, Pages 3373-3381, 2004.
- [85] P. Tepeš, Laboratorijske vježbe iz Analitičke kemije okoliša (skripta), *Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu*, 2011.
- [86] M. Perušina, Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, Završni rad, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu*, 2010.

[87] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, *Školska knjiga*, Zagreb, 1999., str. 500., 503., 542., 553.

[88] http://water.me.vccs.edu/exam_prep/coagulation.html [19.4.2013.]

[89] E.S. Rubin, C.I. Davidson, Introduction to Engineering & the Environment, *McGraw-Hill International Edition*, New York, 2001., str. 3, 545, 561.

[90] Katalog „Laboratory Chemicals and Analytical Reagents“, Fluka, Riedel de Haën, 2007/08.

[91] <http://www.hpb.hr/?hr=mod.exchange-rates> [20.4.2013.]

[92] <http://www.smbwireless.hr/potrosnjastruje.htm> [20.4.2013.]

SAŽETAK

Andrea Gredelj, ORGANSKA SINTETSKA BOJILA U ODABRANIM PROIZVODIMA ZA OSOBNU HIGIJENU – NEGATIVAN UTJECAJ NA ZDRAVLJE I OKOLIŠ

Organska sintetska bojila su aditivi koji imaju široku primjenu u svim sferama ljudskoga društva, budući da proizvodnja svakog komercijalnog proizvoda u nekoj fazi uključuje bojenje. Uz to, njihova proizvodnja je u neprestanom porastu. Međutim, s porastom njihove proizvodnje raste i ugroženost ljudskog zdravlja i okoliša, jer su ovi spojevi poznati ksenobiotici koji izazivaju brojne zdravstvene smetnje poput alergija i promjena na koži, često su imunotoksična, genotoksična, karcenogena i mutagena, a neka imaju sposobnost izravne apsorpcije u krvotok kroz blago oštećenu kožu i sluznicu. Sintetska bojila su perzistentni, bioakumulativni i teško razgradivi organski spojevi koji narušavaju estetiku okoliša i štete flori i fauni. U svjetlu ovih saznanja istražena je njihova prisutnosti u određenim proizvodima za osobnu higijenu – gelovima za tuširanje, šamponima i tekućim sapunima. Najmanje jedno bojilo pronađeno je u 102 od 138 gelova za tuširanje, 40 od 112 šampona i 29 od 43 tekuća sapuna, od kojih je njih 13 dokazano toksično. To su proizvodi široke upotrebe, koji dnevno završavaju u kućanskim otpadnim vodama domaćinstava, a budući da se u Republici Hrvatskoj pročišćava manje od 35% otpadnih voda, oni će sasvim sigurno završiti u prijemnicima, zajedno s organskim sintetskim bojilima koja sadrže. Budući da se radi o umjetno proizvedenim i teško razgradivim spojevima koji teško gube svoju obojenost, proces uklanjanja sintetskih bojila iz otpadnih voda dugotrajan je, složen i skup. Također, razgradnjom ovih ksenobiotika nerijetko nastaju spojevi još toksičniji od samih bojila. U ovom radu istraživana je primjena nedestruktivne i relativno jeftine metode pročišćavanja otpadnih voda, koagulacije/flokulacije. Ova metoda upotrebljena je za uklanjanje bojila iz modelnih otpadnih voda u čijem sastavu su se nalazili gelovi za tuširanje, šamponi i tekući sapuni koji sadrže neka od najupotrebljivanijih i najtoksičnijih bojila. Kao koagulantni upotrebljeni su željezov(III) klorid i aluminijev(III) sulfat te je evaluirana i uspoređena njihova učinkovitost.

Ključne riječi: organska sintetska bojila, proizvodi za osobnu higijenu, koagulacija/flokulacija, modelne otpadne vode

SUMMARY

Andrea Gredelj, ORGANIC SYNTHETIC DYES IN SELECTED PERSONAL CARE PRODUCTS – THE NEGATIVE IMPACT ON HEALTH AND ENVIRONMENT

Organic synthetic dyes are additives widely used in all spheres of society, as manufacturing of each commercial product includes dyeing at some phase. Apart from that, manufacturing is steadily rising. However, the increase in the manufacture of such products implies an increasing threat to human health and the environment because these compounds are well-known xenobiotics that cause numerous health problems such as allergies and skin changes. They are often immunotoxic, genotoxic, carcinogenic and mutagenic, and some of them can be directly absorbed into the bloodstream through slightly damaged skin and mucous membranes. Synthetic dyes are persistent, bioaccumulative and hardly degradable organic compounds which disturb the aesthetics of the environment and destroy flora and fauna. Consequently, their presence in certain personal hygiene products – shower gels, shampoos and liquid soaps – was examined. At least one dye was found in 102 of 138 shower gels, 40 of 112 shampoos and 29 out of 43 liquid soaps, and 13 of them have proved to be toxic. These products are widely used and daily end up in household wastewater. Since less than 35% of the wastewater in Croatia is purified, they will certainly end up in water flows, along with organic synthetic dyes that they contain. Because these compounds are artificially produced, as well as difficult to degrade and to lose their colour, their removal from wastewater is a long, complex and expensive process. Moreover, compounds which result from the degradation of these xenobiotics are often more toxic than the dyes themselves. This work is dealing with the application of a non-destructive and relatively cheap method of wastewater treatment, coagulation/flocculation. The method was used for the removal of dyes from model wastewaters consisting shower gels, shampoos and liquid soaps that contain some of the most used and most toxic dyes. Iron(III) chloride and aluminium(III) sulphate were used as coagulants and their efficiency was evaluated and compared.

Key words: organic synthetic dyes, personal care products, coagulation/flocculation, model wastewaters

ŽIVOTOPIS

Zovem se Andrea Gredelj i rođena sam 22. rujna 1991. u Varaždinu. Pohađala sam Šestu osnovnu školu u Varaždinu, gdje sam u školskoj godini 1997./1998. upisana u prvi razred. Godine 2006. sam upisala prirodoslovno – matematički smjer u Prvoj gimnaziji Varaždin. Sva četiri razreda završila sam s odličnim uspjehom (s prosjekom 5,0 četvrti razred) i ukupnim prosjekom ocjena 4,83, a izvrsne rezultate postigla sam i na državnoj maturi. Sve ispite položila sam s odličnim, a istakla bih 100% riješeni ispit državne mature iz fizike. Na temelju srednjoškolskih i uspjeha na državnoj maturi upisala sam prvu godinu preddiplomskog studija Geoinženjerstvo na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu u akademskoj godini 2010./2011. te sam dobila Državnu stipendiju u kategoriji za nadarene. Ove akademske godine upisala sam smjer Inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu. Položila sam sve ispite prve i druge godine te zimskog semestra treće godine preddiplomskog studija s prosjekom ocjena 5,0. Na fakultetu radim kao demonstratorica iz kolegija Fizika I i Fizika II već dvije akademske godine zbog izvrsnih rezultata na navedenim kolegijima te zbog svoje komunikativnosti i učinkovitosti u prenošenju znanja drugima. Ove godine dodijeljena mi je novčana potpora iz Fonda za darovite Sveučilišta u Zagrebu za ovu akademsku godinu, na temelju dosadašnjeg rada i postignuća. Za sljedeću akademsku godinu izabrana sam u Studentski zbor Geotehničkog fakulteta u Varaždinu.