

Zorica Davidović, Novak Damjanović

ISSN 0350-350X

GOMABN 53, 1, 19-32

Pregledni rad / Review

## **PREDNOSTI I OGRANIČENJA PRIMJENE "ZELENIH RJEŠENJA" U OBRADI OTPADNIH EMULZIJA I ZAULJENIH VODA IZ INDUSTRIJSKIH SUSTAVA**

### **Sažetak**

*Prema predviđanju OECD-a, do 2030. godine se očekuje da će gotovo polovina svjetske populacije imati probleme s vodom, što će dovesti do povećanja potražnje vode, koja bi mogla preprerasti ponudu za čak 40 %. Međutim, prema brojnim analizama, pravi problem ne leži u realnom nedostatku vode, već u prepoznavanju prave vrijednosti vode, učinkovitoj raspodjeli i planiranju. Stoga, danas se, kao osnovni cilj bioinženjerskih mjera i postupaka, nameće očuvanje „zdrave“ vode putem smanjenja ili uklanjanja postojećeg onečišćenja, bez stvaranja dodatnog utjecaja na okoliš, uz integralni pristup u smislu sinergističkog djelovanja znanstvenika iz različitih područja. U ovom radu ćemo razmotriti mogućnost primjene „zelenih rješenja“ u obradi otpadnih emulzija, kao i zauljenih voda, u cilju smanjenja količine opasnog otpada te utjecaja na vodne resurse, uz ostvarivanje višestruke koristi u ekološkom i ekonomskom smislu.*

**Ključne riječi:** otpadne emulzije, zauljene vode, bioinženjerstvo

### **Emulzijska i u vodi topljiva sredstva za obradu metala**

Emulzijska i u vodi topljiva sredstva za obradu metala se koriste u raznim granama industrije gde je prisutna obrada različitih metala, a gdje je u odnosu na podmazivanje, primarno hlađenje i ispiranje strugotine. Osnovna podjela emulzijskih fluida izvršena je prema sadržaju mineralnog ulja, odnosno sintetičkih komponenata na sljedeći način:

- proizvodi s više od 60 % mineralnog ulja,
- proizvodi s manje od 60 % mineralnog ulja,
- proizvodi na osnovi sintetičkih sirovina (bez mineralnog ulja),
- proizvodi na osnovi topljivih soli i alkohola (bez mineralnog ulja).

Zajednička negativna karakteristika svih emulzija je ograničeno vrijeme korištenja zbog bakteriološke razgradnje. U emulziji se razvijaju aerobne (prisutnost kisika) i anaerobne (bez prisutnosti kisika) bakterije, a vrste mikroorganizama koje žive u

emulzijama tijekom njihove upotrebe ovisne su o pH-vrijednosti. Učinkovita zaštita emulzije od djelovanja mikroorganizama može se ostvariti upotrebom zaštitnih sredstava, kao i redovitom kontrolom bitnih parametara: koncentracija, pH-vrijednost, izdvajanje ulja, pjena, stupanj i vrsta onečišćenja, korozivnost i dr. Prilikom klasifikacije otpada, otpadne emulzije se obrađuju zajedno s otpadnim uljima i zauljenim vodama, iako u odnosu na njih otpadne emulzije sadrže visok postotak vode.

### Postupci obrade otpadnih emulzija i zauljenih voda

Za razliku od otpadnih ulja, otpadne emulzije, kao i zauljene vode karakterizira visok sadržaj vode. Praktično, otpadne emulzije možemo obrađivati kao otpadne vode. Stoga ćemo u radu razmotriti biološki prihvatljive postupke uklanjanja onečišćujućih tvari u cilju njihovog sigurnog ispuštanja u recipijent ili ponovne upotrebe, u okvirima prihvatljivim za okoliš. Uvjetno, procese obrade možemo podijeliti na tri dijela:

- Primarna obrada (izdvajanje mehaničkih nečistoća, suspendiranih i koloidno dispergiranih čestica koje se učinkovito mogu ukloniti taložnim procesima).
- Sekundarna obrada (izdvajanje netaloživih koloidnih čestica i otopljenih organskih onečišćujućih tvari-biološki procesi).
- Proces obrade mulja.

U radu je naglasak stavljen na primjenu „zelenih rješenja“, odnosno biološkim i ekološki prihvatljivim postupcima obrade. Primarna obrada se zasniva na fizikalnim osobinama obrađivanih otpadnih voda i na djelovanju fizikalnih sila. Proces počinje uklanjanjem grubog materijala, plivajućeg i suspendiranog. Nakupljeni materijal (kao i istaložen) može se dalje obraditi zajedno s otpadnim muljem.

Biološka obrada se zasniva na aktivnosti kompleksnih elemenata mikroflore, koja tijekom svog životnog ciklusa, putem različitih mehanizama, usvaja organske i manji dio anorganskih onečišćujućih tvari, koristeći ih kao energente za održavanje svojih životnih aktivnosti.

**Dezodorizacija otpadnih emulzija** – Bakteriološka onečišćenja, zbog različitih produkata metabolizma mikroorganizama, izazivaju pojavu neugodnih mirisa otpadnih emulzija. Praktično, deodorizacija može biti korištena kao predobrada ili u okviru primarne obrade. Za uklanjanje organoleptičkih aktivnih organskih tvari najčešće se primjenjuje: (1) Filtracija onečišćene vode kroz sloj granuliranog aktivnog ugljena, (2) Filtracija uz dodatak praškastog aktivnog ugljena. Naravno, neugodne mirise je moguće ukloniti obradom određenim kemikalijama, ali ovdje ćemo se zadržati samo na postupcima prihvatljivima za okoliš.

Tablica 1: Mehanizmi uklanjanja zagađujućih tvari

| Fizikalni                       | Kemijski                  | Biološki              |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| sedimentacija                   | taloženje                 | metabolizam bakterija |
| filtracija                      | adsorpcija (kemisorpcija) | metabolizam biljaka   |
| adsorpcija (fizikalna sorpcija) | reakcije hidrolize        | apsorpcija biljkama   |
| volatilizacija                  | reakcije oksidacije       | prirodno odumiranje   |

U problematici obrade otpadnih emulzija i zauljenih voda moguće je primijeniti različita rješenja, odnosno sheme po kojima će se proces odvijati, a ovisit će o:

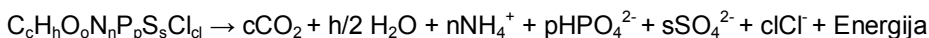
- karakteru onečišćenja,
- zahtijevanom stupnju obrade
- ekonomičnosti pojedinih postupaka
- dostupnom vremenu i prostoru, itd.

**Ekoremedijacije (biotehnologije)** Ekoremedijacije, kao biotehnologija, prije svega, podrazumijeva biološke i za okoliš prihvatljive tehnologije za smanjenje onečišćenja, koje koriste različite mikroorganizme, zelene biljke i drveće za uklanjanje, prijenos, stabilizaciju i razgradnju ekoloških onečišćenja (*in situ*, *in vivo* i *in vitro*).

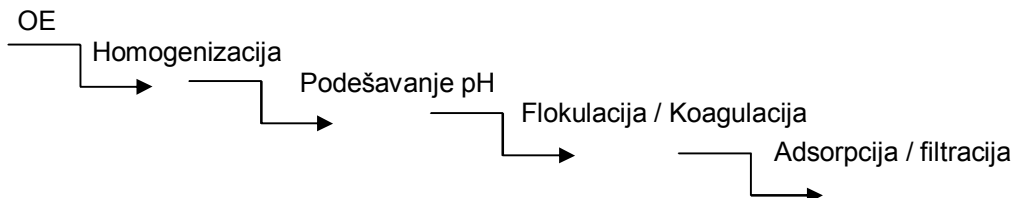
**Bioremedijacija** podrazumijeva skup različitih metoda u kojima se koriste određeni mikroorganizmi u cilju razgradnje i uklanjanja različitih onečišćenja i štetnih tvari, prije svega organskog porijekla. U posljednje vrijeme proveden je veliki broj istraživanja o ekološkoj ulozi velike populacije nepatogenih mikroorganizama, prije svega bakterija, sukladno njihovoj utvrđenoj sposobnosti razgradnje različitih onečišćenja organskog i anorganskog porijekla, u različitim sastavnicama okoliša – vode, tla i zraka. Stoga brojni mikroorganizmi, prije svega bakterije, dobivaju i svoju novu ekološku ulogu. Utvrđeno je da određene heterotrofne bakterije imaju sposobnost razgradnje različitih sintetičkih tvari, pesticida, mineralnih gnojiva i drugih štetnih tvari, kao npr. *Pseudomonas* koji svojim dioksigenazama može razgraditi nekoliko stotina različitih komponenti uključujući PAH. Dosadašnji rezultati laboratorijskih i terenskih ispitivanja, potvrđuju da praktično ne postoji naftni supstrat niti nus-proizvod naftne industrije, koji mikroorganizmi ne mogu razgraditi *ex situ* ili *in situ*.

Bitno je da se najveći uspjeh postiže primjenom autohtonih mikroorganizama (sa samog mjesta onečišćenja, odnosno iz samog onečišćenja), u smislu olakšavanja procesa bioremedijacije primjenom već prilagođenih ili djelomično prilagođenih mikroorganizama.

Jednadžba mikrobiološke mineralizacije organske tvari:



Kao cilj bioremedijacije otpadnih emulzija i zauljenih voda, u kombinaciji s naknadnom fitoremedijacijom, moguće je postići visok stupanj obrade i na taj način istu vodu ponovno upotrijebiti kao sanitarnu ili tehničku vodu. Shemu procesa bioremedijacije otpadnih emulzija (OE) možemo jednostavno prikazati na sljedeći način:



**Fitoremedijacija** (*Phyto* gr., biljka, biljni; *Remedium* lat., lijek, sredstvo, ponovno uspostavljanje ravnoteže u prirodi) kao termin, koristi se za nekoliko različitih metoda u kojima se upotrebljavaju biljke za uklanjanje, stabilizaciju ili kontrolu opasnog otpada. Fundamentalna i primijenjena istraživanja su nedvosmisleno pokazala da odabrane vrste biljaka imaju sposobnost uklanjanja, razgradnje, metabolizirajući ili imobilizirajući širok spektar onečišćujućih tvari.

U industrijskoj ekologiji je široko rasprostranjen naziv fitoremedijacija, ali se u literaturi susrećemo s više naziva kao što su *Wastewater Gardens – Vrtovi otpadnih voda* ili *Living Machines – Živi strojevi*. Ali osnovni principi su slični: sustav koji je projektiran radi olakšanja prirodnog i procesa obrade otpadnih voda, obnove jezera, potoka ili močvara, obrade kanalizacijskih voda ili, što je diskutabilnije, mjesta s toksičnim otpadom.

Procesi u biljkama, uvjetovani prisutnošću onečišćujućih tvari u promatranom okolišu, ukazuju na veliki potencijal obrade pomoću biljaka. Biljke koje posjeduju taj potencijal nazvane su fitoremedijatori.

### Mehanizmi fitoremedijacije i vrste fitoremedijacijskih tehnika

Tablica 2: Različiti mehanizmi fitoremedijacije prema GHOSHU i SINGHU

| Proces            | Mehanizam              | Onečišćujuće tvari    |
|-------------------|------------------------|-----------------------|
| fitofiltracija    | rizosferna akumulacija | organski i anorganski |
| fitostabilizacija | stvaranje kompleksa    | anorganski            |
| fitoekstrakcija   | hiper akumulacija      | anorganski            |
| fitovolatizacija  | volatizacija lišćem    | organski i anorganski |

Prilikom odabira tehnike fitoremedijacije u obzir se moraju uzeti određeni ekološki faktori, kao npr. utjecaj na interspecijske odnose. Brojna istraživanja su otkrila da određeni mikroorganizmi, kao i biljke, imaju mogućnost razgradnje ili mineralizacije derivata nafte u procesu tzv. "biološkog izgaranja", uz ostvarivanje višestruke koristi, kao što je dobivanje humificiranog materijala.

**Rizosferna biorazgradnja** predstavlja mikrobiološku razgradnju organskih onečišćujućih tvari, koja je potpomognuta korijenovim sustavima viših biljaka, jer sami korijenovi sustavi produciraju i osiguravaju enzime i organske tvari (polisaharidi, aminokiseline, organske i masne kiseline, faktori rasta), koji stimuliraju rast i razmnožavanje mikroorganizama i omogućavaju im da svojom aktivnošću razgrade onečišćujuće tvari. S druge strane, korijenov sustav (mikrorizosfera može biti i do 200000 puta duža od korijena) povećava aktivnu površinu za odvijanje razgradnje onečišćujućih tvari i općenito doprinosi stvaranju optimalnijih uvjeta za djelovanje mikroorganizama. Prednosti ove metode su *in situ* uvjeti razgradnje onečišćujućih organskih spojeva, što doprinosi znatnoj uštedi materijalnih sredstava pri sanaciji onečišćenja, dok je osnovni nedostatak u tome što je za odvijanje ovog procesa potrebno dosta vremena. Ova vrsta fitoremedijacije je naročito uspješna za razgradnju organskih spojeva porijeklom iz nafte i derivata, zatim za BTEX komplekse (benzen, toluen, etil-benzen i ksilen), pesticide, itd.

U procesu fitoremedijacije voda, glavnu ulogu ima rizosfera zbog asocijacije korijena biljke i mikroorganizama. Brojnim ispitivanjima ustanovljeno je da vrste iz rodova *Salix* i *Populus* najučinkovitije provode fitoremedijaciju zahvaljujući velikom potencijalu transpiracije i plastičnosti korijenovog sustava. Tako, na primjer, istražen je mehanizam razgradnje trikloretilena od *Populus* sp. do triklorovog etanola, kloriranih acetata i konačno do CO<sub>2</sub>.

Na učinkovitost djelovanja korijenskog sustava utječe i dostupnost hranjivih tvari i pH vodene sredine, dok istovremeno prisutnost korijenja stimulira mikrobiološku aktivnost preko brojnosti mikroorganizama (ne preko brojnosti njihovih vrsta). Kada različite tvari dospiju u korijen, bivaju razgrađene pomoću peroksidaza, nitroreduktaza, fosfataza ili esteraza i zatim ulaze u metabolizam biljke. Za učinkovitost fitoremedijacije neophodno je poznavati interakcije enzima koje biljke izlučuju u rizosferu tijekom svog rasta i enzima mikroorganizama koji mogu razgraditi ili deaktivirati obrambene komponente iz korijenovih eksudata. Jer upravo od neto efekta ovih interakcija – stimulacije i regulacije korijenovog sustava na rast i raznovrsnost mikroorganizama, ovisi raznolikost mikroorganizama na površini korijena. Postoji direktna analogija između korijenskih eksudata, onečišćenja i alelopatskih kemikalija. Bitno je da je cijeli sustav neophodno promatrati holistički, odnosno bakterije, gljive i biljke treba promatrati kao jedinstven ekosistem, koji odgovara na stres, u našem slučaju onečišćujuće tvari u vodenoj sredini, a ne svaki element pojedinačno. Naime, mikroorganizmi žive u asocijaciji s određenom vrstom biljaka ili naseljavaju određenu rizosferu. U slučaju bakterija koje razgrađuju PCB spojeve nađeno je da korijenje biljaka producira fenolne spojeve i u prisutnosti i u odsutnosti onečišćenja. Na taj način se formira ekološka niša za preko 17 vrsta bakterija koje razgrađuju fenole u rizosferi dunda. Dodavanje terpena (kore naranče, list eukaliptusa, iglice bora, biljke mente) stimulira razgradnju PCB. Ovako inducirane bakterije mogu razgraditi PCB kada se inokuliraju u onečišćenu vodenu sredinu ili muljeve.

**Metabolizam onečišćenja u biljci**, odnosno generalnu shemu biljnog metabolizma ksenobionata, možemo najšire prikazati kroz procese oksidoredukcije, glikolize ili konjugacije s glutationom, preko transporta u centralnu vakuolu i/ili staničnu stijenku. Relativno dobro su istraženi metabolički putevi sljedećih grupa organskih onečišćenja:

- klorirani ugljikovodici (vrbe i topole),
- eksploziv i ostaci municije (TNT- trinitrotoluen) (*Cyperus*, *Phaseolus*, *Medicago*, *Allium*, sve u nesterilnim uvjetima, akvatične vrste, *Triticum aestivum* u sterilnoj kulturi),
- BHT (antioksidansi na bazi benzotriazola) (gljive bijelog korijena iz žive biljke),
- PCB i PAH (surfaktanti, poliklorirani bifenili i policiklični ugljikovodici) (*Solanum nigrum*),
- cijanidi (vrbe).

Dakle, osnovni mehanizmi u fitoremedijaciji su usvajanje i metabolizam onečišćujućih tvari od strane biljaka. Osobine molekula onečišćujućih spojeva kao što su topljivost, hidrofobnost i polarnost određuju stupanj učinkovitosti ove biotehnologije. Praktično, biljke svojim metabolizmom, nakon što apsorbiraju onečišćenje, mijenjaju oblik organskim molekulima (pesticidima, ind. kemikalijama, itd) iz toksičnog u netoksični, odnosno pretvaraju onečišćujuću tvar u polimerni oblik i skladište je u svoje tkivo. Nedostatak je mogućnost obrazovanja o toksičnim metabolitima i međuproduktima metabolizma o čemu se mora striktno voditi računa prilikom opredjeljivanja i implementacije ove metode u praksi.

**Fitovolatizacija** je pogodna za hlapljive spojeve poput benzena, toluena, kloriranih alkana i alkena, kao i MTBE. Fitovolatizacija je ekonomski najučinkovitija baš za takve molekule jer se oni najčešće nalaze na velikim površinama, a u malim koncentracijama. Posljednjih godina se dosta istražuju biljke koje razgrađuju organske spojeve porijeklom iz naftne industrije, a najveći broj radova i praktičnih rezultata ostvaren je s drvenastim biljkama kao što su topola i vrba. Naročito su se uspješno pokazali pokusi konstruiranih akvatičnih sustava koji koriste vrbu (*Salix viminalis* L) gdje je od značaja tzv. nulto ispuštanje. Otpadna voda, koja se dovodi u korito gdje su zasađene vrbe, gubi se isparavanjem s površine zemljišta i biljaka, a nutritijenti se ugrađuju u biomasu vrbe. Kako bi se omogućilo da vrbe konstantno usvajaju nutritijente, svake godine se siječe oko 1/3 nadzemne biomase. Na ovaj način se postiže, ne samo uklanjanje nutritijenta i teških metala, već se i vrbe održavaju zdravim, a dodatno se postiže i evaporacija. Vrbe (*Salix* spp.) se spominju kao kvalitetni faktori u procesu fitoremedijacije zbog mogućnosti apsorpcije naftnih nusprodukata preko mikroba koji nastanjuju njihov korijenov sustav (ispitivanja su pokazala smanjenje čak do 57 % na ispitivanim lokacijama, dok se za etanol i benzen kreću čak do 99 %), a također su se pokazale kao odličan vegetacijski filter za otpadne vode.

**Izbor biljnih vrsta u fitoremedijaciji** - Odabir vrste koja će se primijeniti u fitoremedijaciji je kritičan korak koji određuje uspješnost fitoremedijacije. Zato je poznavanje vrsta, njihove cjelokupne ekologije, kao i fiziologije i osobina njihovih tkiva i organa, odnosno anatomije i morfologije od vitalnog značaja. Izbor biljnih vrsta u fitoremedijaciji se uglavnom vrši na osnovi empirijskih istraživanja, a posebno na polju provedenih pokusa jer još uvijek ne posjedujemo dovoljno saznanja o karakteristikama biljaka u smislu fitoremedijatora. Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) posjeduje bazu podataka fitoremedijatora, ali to ne znači da neke vrste koje se tu ne nalaze nisu povoljne za fitoremedijaciju u specifičnim slučajevima. Izbor vrste ovisi o identifikaciji klimatski prilagođenih vrsta, a optimalno je korištenje onih koje imaju i ekonomski značaj. Prilikom formiranja oglednih površina, neophodno je ustanoviti plan monitoringa, u cilju praćenja sljedećih parametara radi daljnje primjene odabranih vrsta u fitoremedijaciji:

- stupanj preživljavanja zasađenih biljaka;
- dinamika visinskog i debljinskog prirasta;
- zdravstveno stanje biljaka;

- efekti primijenjenih mjera njege, fertilizacije i zaštite;
- efekti fitoremedijacije;
- troškovi osnivanja, njege i zaštite.

Glavni faktori koji utječu na izbor određenih vrsta jesu ekološki uvjeti za koje se smatra da su povoljni za prirodni rast jedne vrste, dok mogu biti nepovoljni za drugu, tako da bilo kakva rasprava o bonitetu mora biti u kontekstu određenih vrsta ili vrsta mješavina. Određeni ksenobionti su toksični za biljke, stoga se pri izboru mora obratiti pažnja da li i koliko određene biljke imaju određeni stupanj tolerancije prema njima da bi mogle biti korištene u fitoremedijaciji. Učinkovitost fitoremedijacije često ovisi o tome da li su mikorize prisutne. Najznačajniji faktor za komponente topljive u vodi je veliko razrjeđenje zbog prelaska u atmosferu. Primjena fitoremedijacije pod našim klimatskim uvjetima ima pozitivne i znanstvene potvrde u *in situ* i *ex situ* projektima. *In situ* primjena je češća.

**Upotreba biljaka u projektiranim akvatičnim sustavima** - dizajnirani su tako da koriste prirodne procese obrade, koji se normalno odvijaju u prirodnim močvarama i barama, ali u kontroliranim uvjetima. Ovi sustavi se mogu koristiti s većim stupnjem kontrole, izborom vegetacije, medija, a prednosti u odnosu na prirodne močvare su: mogućnost izbora lokacije, veličine, kontrola protjecanja vode i vremena zadržavanja. Onečišćenja, porijeklom iz otpadnih voda emulzija, uklanjaju se fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima. Vegetacija u konstruiranim akvatičnim sustavima pruža osnovu (korijen, stablo, list) na kojoj se mogu vezati mikroorganizmi koji razgrađuju organsku tvar. Mikroorganizmi mogu koristiti biljne izlučevine, a biljke provode razgradnju organske tvari. Ovakva zajednica mikroorganizama ili perifiton odgovorna je za razgradnju i do 95 % prisutnog onečišćenja.

Proces obrade se odvija prolaskom efluenta kroz medij konstruiranog sustava i kroz rizosferu pri čemu se zaostale suspendirane tvari prirodno talože ili dalje filtriraju kroz medij. Uska zona oko korijenovih dlačica je aerobna, jer korijen otpušta kisik, što omogućava olakšanu potpuniju razgradnju organskih tvari pomoću mikroorganizama. Dok biljke potrebnu količinu energije dobivaju procesom fotosinteze, konverzijom CO<sub>2</sub> do organske tvari, mikroorganizmi prisutni u sedimentu/mediju potrebnu energiju za održavanje metabolizma dobivaju oksidacijom organskih tvari. Tijekom ove oksidacije kao krajnji akceptor javlja se kisik (reducira se do H<sub>2</sub>O), a organska tvar se prevodi do CO<sub>2</sub> kao krajnjeg produkta. Zbog manje količine dostupne energije, anaerobni organizmi su manje učinkoviti kada je riječ o razgradnji organskih tvari u odnosu na aerobne. Kao i konvencionalna obrada otpadnih voda, ovi sustavi generalno rade na nekoliko razina. Otpadne emulzije iz sustava idu u primarni rezervoar gdje se vrši predobrada u vidu gravitacijskog taloženja. Zatim se odvođe u reaktor gdje se dijele na uljnu i vodenu frakciju, a zatim se aglomerati zaustavljaju na filtru dok se djelomično obrađena voda odvodi u slojeviti vrt, koji se sastoji iz kaskadnog bazena s vegetacijom na nepropusnoj podlozi preko koje se nanose pogodni pokrovi od šljunka različite granulacije te posebno biranom vegetacijom na vrhu. Dobro projektirani sustavi ispunjavaju američke (EPA) i europske zdravstvene standarde.

Troškovi su procijenjeni na 5 do 10 % od obične cijene održavanja i troškova i mogu biti projektirani tako da ovise o težini, na taj način smanjujući ili eliminirajući potrebu za energijom.

**Ekosustavni procesori (biološki bazeni)** - Osnovna ideja bioloških bazena je vrlo jednostavna, prvi dio je zona taloženja, a drugi dio, tj. zona regeneracije, služi za obradu vode. Kemijska sredstva su potpuno isključena iz koncepta. Biološki bazen može biti cjelina s jezerom odnosno zonom regeneracije. Druga mogućnost je da biološki bazen bude djelomično odvojen od zone regeneracije, a treća je da su biološki bazen i zona regeneracije potpuno odvojene cjeline. Kroz potpuno prirodni i biološki proces obrade, koji se odvija u zoni regeneracije, može se dobiti higijenski čista voda.

Osnovna ideja ovog koncepta je preuzeta iz prirode, odnosno promatranjem kapaciteta samopročišćavanja vodotokova. Biološki procesi pročišćavanja su u osnovi isti kao i procesi samopročišćavanja u prirodnim vodama, s osnovnom razlikom što se biološki postupci zasnivaju na manjoj ili većoj kontroli rasta i razvoja mikroflore. Ovako promatrano, navedeni procesi naginju prema industrijskoj mikrobiologiji, od koje je izdvaja činjenica da se procesi ne odvijaju u optimalnim fiziološkim uvjetima. Stoga koncept uključuje kaskade, preko kojih se prirodnim padom, kroz prelivne kanale, relativno obrađene vode, dovode do zone za regeneraciju. U zoni regeneracije, obradu vode obavljaju razne nadvodne i podvodne biljke. Pažljivo odabrane biljke uzimaju hranjive tvari iz vode, koje otpuštaju mikroorganizmi tijekom procesa razgradnje organskih i neorganskih tvari. Radi intenzivnije filtracije, postavlja se sloj šljunka koji ima ulogu filtra za dodatnu obradu vode. Voda protječe kroz cijeli sustav u slobodnom padu, a pomoću pumpe se dovodi s najniže točke na ulaznu točku bazena, tako da nastaje zatvoreni krug. Preljevni kanal stvara vodeno strujanje na površini bazena koje lagano vuče grube nečistoće kao što su lišće, grančice i druge plutajuće čestice, s vodene površine prema sebi i tako osigurava uvijek čistu vodu. Pomoću dobro postavljene hidraulike (vodovodnih instalacija) zona regeneracije se može postaviti i podzemno tako da ne mora biti vidljiva. To je idealno ukoliko prostor za fitoremedijaciju ne može biti velik.

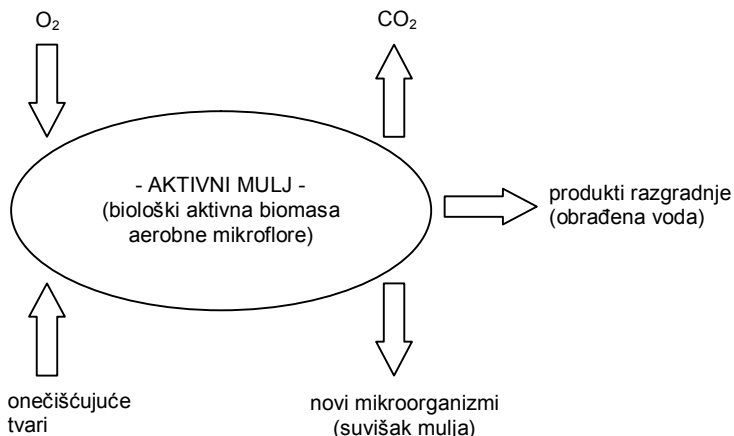
Biološke procese obrade otpadnih emulzija i zauljenih voda načelno možemo podijeliti na aerobne i anaerobne ili njihovu kombinaciju. Aerobna obrada je znatno zastupljenija od anaerobne i pogodna je za primjenu kod voda s malom do srednjom koncentracijom organskog onečišćenja. U našem slučaju, pogodno je primijeniti postupak sa suspendiranom mikroflorom, prije svega tu spadaju:

- postupci s aktivnim muljem,
- aerobne aerirane lagune,
- aerobna plitka jezera ili bazeni.

Postupci s aktivnim muljem – tijekom ovog procesa, otpadna voda se uvodi u reaktor u kome se aktivni mulj održava u suspenziji te se posredstvom njegove aktivne mikroflore omogućava istodobno odvijanje disimilacije (oksidacije organske tvari), asimilacije (sinteze novih stanica mikroflore) i autooksidacije (endogene respiracije mikroflore).

Najbitniji mikroorganizmi aktivnog mulja su gram negativne i nitrifikacijske bakterije, protozoe, rotifere, ali i gljive zbog veće tolerancije na niže pH-vrijednosti. U praksi se susreću različita tehnološka rješenja postupaka aktivnim muljem (slika 1):

- konvencionalni postupak
- postupak stupnjevite aeracije
- kontaktni postupak sa aktivnim muljem



**Aerobne aerirane lagune** – predstavljaju postupak aerobne biološke obrade sa suspendiranom mikroflorom, koji je blizak prirodnim procesima samopročišćavanja.

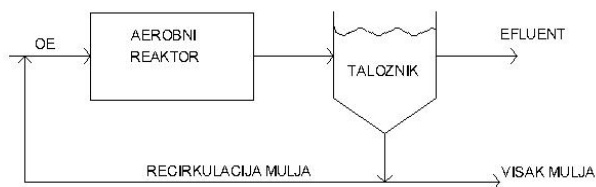
**Aerobna plitka jezera ili bazeni** – postupak koji podržava proces samopročišćenja, uz zadržavanje i do preko 90 dana.

**Membranski procesi** – dosadašnja istraživanja su pokazala da membranski sustavi imaju niz prednosti u odnosu na konvencionalna postrojenja zbog manjih investicijskih ulaganja, nižih eksploatacijskih troškova i minimalne upotrebe kemikalija.

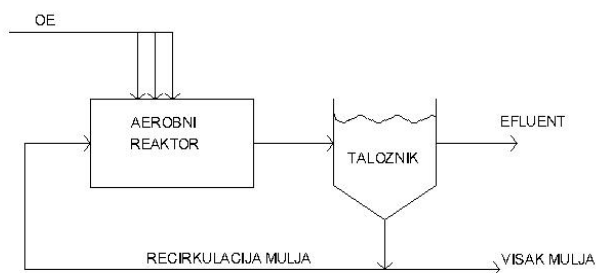
**Reverzna osmoza** se, po mnogim autorima, smatra budućnošću u tehnologiji obrade različito onečišćenih voda. Naime, reverznom osmozom je danas moguće dobiti 75-80 % permeata (obrađene vode), dok se retentat (zaostala voda) može usmjeriti na daljnju obradu pogodnom biotehnologijom. Na slici 2 prikazana je jedna od mogućih konstrukcija kombinirane obrade otpadnih emulzija:

1. Ulaz otpadne emulzije kroz ciklon;
2. Rezervoar za odlaganje otpadnih emulzija;
3. Mini rezervoar za sakupljanje izdvojenog mulja;
4. Mini rezervoar apsorbensa;
5. Reaktor za cijepanje emulzija;
6. Filtar vreće;
7. Ekosustavni procesor;
8. Pokretna krovna konstrukcija.

- KONVENCIONALNI POSTUPAK - (vrijeme zadržavanja vode 4-8 h)

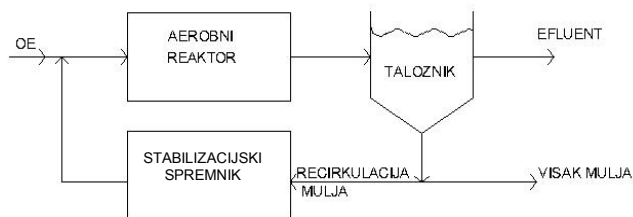


- POSTUPAK STUPNJEVITE AERACIJE -



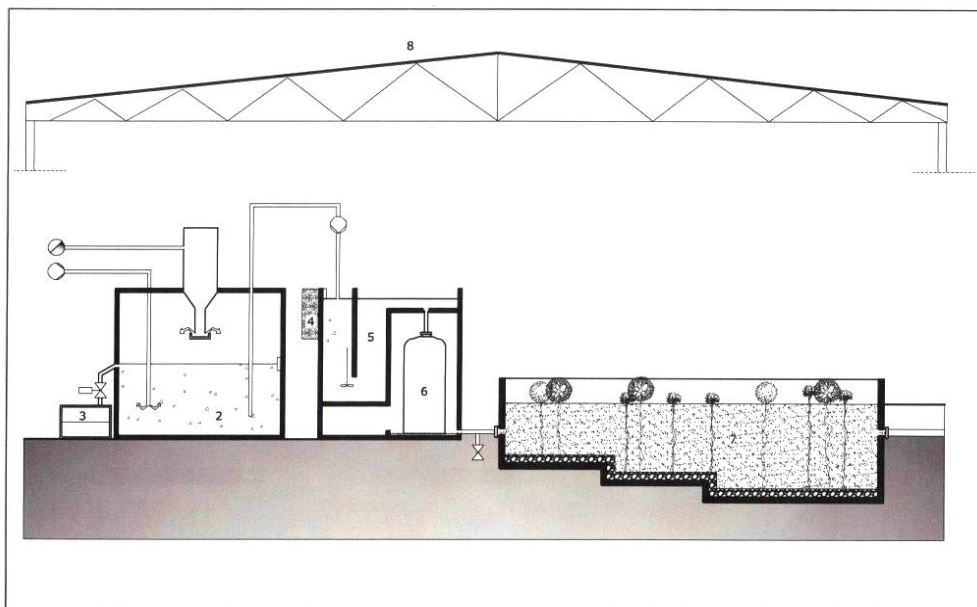
- KONTAKTNI POSTUPAK S AKTIVNIM MULJEM -

(smanjenje veličine spremnika za istu količinu / potrošnju zraka i učinkovitost)



Slika 1: Postupci s aktivnim muljem

Naravno, svaki sustav može predmetnu shemu dopuniti, izmjeniti, u skladu sa svojim specifičnim potrebama, u skladu s tehničkim, ali i vremenskim i prostornim mogućnostima i ograničenjima.



**Zooremedijacija** - Novija istraživanja pokazuju da niži životinjski organizmi, poput školjki, mogu biti uspješno korišteni u remedijaciji onečišćenih voda različitim tvarima. Zbog etičkih načela, životinje, kao sredstva ekoremedijacije, nisu do sada imale više prostora, ali zahvaljujući inicijativama i radovima pojedinih znanstvenika, dobivaju sve više na važnosti uz konkretne primjere. U literaturi se spominje da su neke životinjske vrste vrlo učinkovite u remedijaciji teških metala, mikrobioloških onečišćenja, ugljikovodika i organskih onečišćujućih tvari, naročito u vodenoj sredini. Nedavni primjeri uključuju primjenu školjke (biserna školjka) za uklanjanje metala i organskih tvari iz vodenih ekosustava u cilju uklanjanja polikloriranih bifenila (PCB). Najvjerojatnije je da mnoge taksonomske kategorije životinja posjeduju svojstva potrebna za bioremedijacijske procese.

Napredak istraživanja ogleda se i u uvođenju novih definicija koje se koriste u literaturi, kao što su zooekstrakcija, zootransformacija, zoostabilizacija, zoohiperakumulacija itd., koje predstavljaju analogiju terminima fitoremedijacije. Radi razvoja zooremedijacijskih tehnika, neophodno je uvesti mjerila za vrednovanje pogodnih kandidata iz životinjskog svijeta za remedijacijske postupke, u cilju konačnog prepoznavanja i priznavanja koncepta zooremedijacije. Na taj će se način otvoriti nove mogućnosti za buduća istraživanja u ovom području.

Tablica 3: Moguće obrade otpadnih emulzija "zelenim tehnologijama"

| Vrsta                                                          | Prednosti                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Nedostaci                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Membranski procesi –<br>- Ultrafiltracija<br>- Reverzna osmoza | <ul style="list-style-type: none"> <li>• primjenjiva za različite vrste emulzija,</li> <li>• jednostavna upotreba,</li> <li>• nema upotrebe kemikalija,</li> <li>• može se lako automatizirati,</li> <li>• nisu potrebni specijalni instrumenti,</li> <li>• osnovna koncepcija lako razumljiva,</li> </ul>                                                                                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• visoka cijena membrane,</li> <li>• osjetljivost membrana,</li> <li>• začepljivanje pora membrana nekim koloidnim tvarima,</li> <li>• troškovi energije veći nego kod kemijske obrade, manji nego kod uparavanja,</li> <li>• sekundarno izdvajanje ulja teško,</li> <li>• neučinkovita obrada emulzija na bazi sintetičkih ulja</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Bioremedijacija                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• primjenjiva za otpadne emulzije koje se ne mogu obrađivati ultrafiltracijom ili kemijski zbog sadržaja masnih kiselina ili amina.</li> <li>• mogućnost remedijacije vlastitim konzorcijom prije selekcioniranih i prilagođenih zimogenih mikroorganizama</li> <li>• korištenje mobilnih bireaktora</li> <li>• dobivanje humificiranog materijala koji ima upotrebnu vrijednost</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• neki kemijski spojevi ne razgrađuju se lako biološki,</li> <li>• prisutnost biocida inhibira mikrobiološku aktivnost,</li> <li>• brzina bioloških reakcija spora, potrebni su skladišni rezervoari većeg volumena,</li> <li>• izmjena sastava otpadne emulzije može jako smanjiti učinkovitost obrade,</li> <li>• potrebno stalno dodavanje bakterijskih stanica.</li> <li>• ograničena vrstom onečišćenja koje može ukloniti, uvjetima u okolišu i vremenom potrebnim za njeno odvijanje</li> </ul>                                                                                               |
| Fitoremedijacija                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ekonomična biotehnologija,</li> <li>• prirodna - environmental friendly,</li> <li>• osigurava energiju na prirodan način jer biljke same koriste energiju sunca,</li> <li>• stvaranje biomase,</li> <li>• estetski ugodaj</li> </ul>                                                                                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• primjena je ograničena,</li> <li>• za svaku biljnu vrstu postoje nepoželjne vrijednosti ekoloških faktora pa tako i glede tolerancije biljaka prema toksičnim tvarima,</li> <li>• vremensko razdoblje za uklanjanje onečišćenja iz okoliša je veći nego kod neke druge metode, npr. mehaničkog uklanjanja,</li> <li>• fitoremedijacija je učinkovita samo kod umjereno hidrofobnih spojeva,</li> <li>• potencijalna opasnost od ulaska toksina u lanac ishrane unošenjem biljnih tkiva s akumuliranim onečišćujućim tvarima u životinje i njegova dalja distribucija kroz lanac ishrane</li> </ul> |
| Zooremedijacija                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• istraživanja u tijeku</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• mogućnost obrazovanja o toksičnim metabolitima i međuproduktima metabolizma potencijalna opasnost od ulaska toksina u lanac ishrane i njegova dalja distribucija kroz lanac ishrane</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

## Zaključak

Postoji sve više primjera koji dokazuju da bioremedijacija, zajedno s fitoremedijacijom predstavlja budućnost "zelenih" tehnologija. Kao što se može vidjeti iz prikazanog, svaki od navedenih postupaka ima određene prednosti i ograničenja te se stoga multidisciplinarni pristup nameće kao najpogodniji. Kao relativno nove biotehnologije, još uvijek postoje mnoga otvorena pitanja, ali i velike mogućnosti za dalja istraživanja. Kako biotehnologije zahtijevaju različita znanja, nameće se neophodnost sinergističkog pristupa različitih znanstvenih disciplina usmjerenih ka rješavanju iste problematike.

Rezultati terenskih testova provedenih u NIS-u pokazali su značajne rezultate u primjeni „zelenih“ tehnologija, prije svega bioremedijacije za obradu: onečišćenog tla i podzemnih voda, isplaćnih jama, deponiranih isplaka, svih vrsta zauljenih otpadnih voda, uključujući i one od pranja postrojenja i cjevovoda, rezervoarskih i procesnih taloga i muljeva, sredstava i sklopova za apsorpciju nafte i derivata, koji su permanentno, akcidentno i incidentno izliveni. Također, za potrebe tvornice FAM Kruševac, uspješno je izvršena višestupanjska obrada izvanbilančnih emulzija (~ 600 m<sup>3</sup>) primjenom bioremedijacije.

Najbitnija karakteristika „zelenih rješenja“ je njihova ekološka prihvatljivost u smislu da se ovim postupcima ne generira dodatni otpad te ne stvara dodatni utjecaj na okoliš. Emulzije i zauljene vode su klasificirane kao opasan otpad prema zakonu republike Srbije, zajedno s otpadnim uljima. To je neosporno, ali zbog ovakve kvalifikacije, podliježu praktično i istoj obradi. Sadašnja nerealno niska ekonomska cijena vode uz krizu s kojom se planet suočava kad je u pitanju voda, dovela je do širokih razmjera nepotrebnog i neučinkovitog korištenja i trošenja vode. Iako znanost može i treba imati svoj dobar udio u rješavanju ovog problema, važno je usporedno rješavati i ekonomski dio, odnosno u realnom ekonomskom okviru. Naravno, to podrazumijeva da bi cijena vode za piće trebala biti zaštićena, ali svako drugo korištenje moralo bi imati odgovarajuću cijenu. Poljoprivredni i industrijski sektori morali bi platiti vodu mnogo više. Dakle, opcije postoje. Da li ćemo izabrati prave opcije, pitanje je za svakog od nas.

## Literatura

- [1] Antonijević, D. (2009): *Ekosistemske tehnologije*, Faculty for Applied Ecology, Singidunum University, Beograd.
- [2] Blažević, D., Rasulić, G., Govedarica, M. (2002): Bioremedijacija zemljišta zagađenog ugljovodonicima nafte, Zbornik radova Jugoslovenskog udruženja za naftu i gas, Novi Sad.
- [3] Davis, L., Castro-Diaz, S. Zhang, Q., Ericson L. (2002): *Benefits of vegetation for soils with organic contaminants*. Critical Reviews in Plant Sciences, 21, 457-491.
- [4] Dražić, G. (2009): *Ekoremedijacije*, Fakultet za primenjenu ekologiju, Singidunum University, Beograd.

- [5] Pilipović, A., Klašnja, B., Orlović, S. (2002.): Uloga topola u fitoremedijaciji zemljišta i podzemnih voda, *Topola*, 169/170: 57-66,
- [6] Sing, O. V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R. i Jain, R. K. Phytoremediation: an overview of metallion decontamination from soil, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61, 2003, 405-412.
- [7] Stojilković, M. (2011): *Primena maziva*, Beograd.
- [8] Vrvic, M. (2012): Bioremedijacija u "Naftnoj industriji Srbije": Naša iskustva i izgledi za budućnost, Međunarodna konferencija o životnoj sredini "Gazprom neft"-a: Najnovije tehnologije i svetska praksa u preradi zauljenog otpada, Direkcija "NIS", Novi Sad 24.-25.4. 2012.
- [9] Kothe, E., Varma, A. (2012) *Bio-Geo Interactions in Metal-Contaminated Soils*, Soil Biology, Springer, Njemačka.

#### **Autori**

<sup>1</sup>Zorica Davidović, <sup>2</sup>Novak Damjanović,

<sup>1</sup>BARGOS LOA, Beograd, Srbija; bargos@bargos.co.rs

<sup>2</sup>NIS, Banja Luka, Bosna i Hercegovina

#### **Primljeno**

29.11.2013.

#### **Prihvaćeno**

13.1.2014.