

ODRŽIVO GOSPODARENJE OTPADNIM VODAMA IZ PROCESA PROIZVODNJE VINA

dr. sc. Višnja Oreščanin
OREŠČANIN j.d.o.o.
A. Jakšića 30, 10000 Zagreb
vorescan@gmail.com

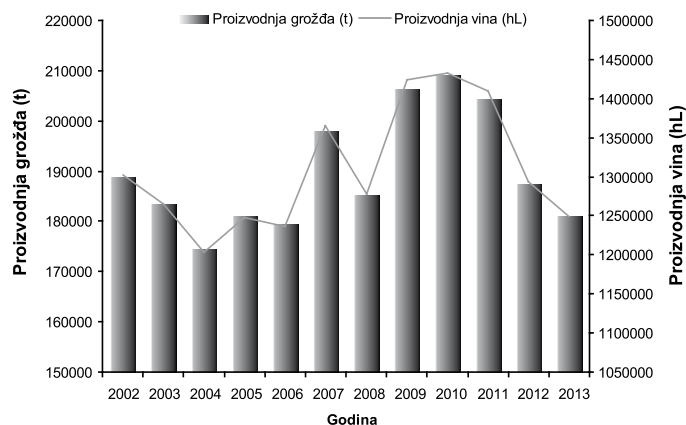
U radu su ukratko prikazani trendovi u svjetskoj i domaćoj proizvodnji vina. Dani su podatci o sastavu otpadnih voda iz dostupne svjetske literature te toksični učinci ovih voda na različitim test sustavima. Dan je literaturni pregled najčešće korištenih metoda pročišćavanja te njihove prednosti i nedostaci. Iz iznesenih podataka moguće je zaključiti da otpadne vode iz procesa proizvodnje vina zbog svoje kompleksnosti sastava te dokazanog visokog toksičnog učinka predstavljaju značajan rizik za sastavnice okoliša i prirode. Visoke vrijednosti organskog onečišćenja, sezonalnost, te prisutnost toksičnih tvari zahtijevaju kombinaciju različitih metoda obrade kako bi se ove vode učinile neškodljivim za okoliš te zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispušt u okoliš. Najviši stupanj detoksikacije se postiže kombinacijom bioloških metoda i naprednih oksidacijskih procesa (kao predobrade ili završne obrade).

Ključne riječi: otpadne vode, proizvodnja vina, KPK, polifenoli, fitotoksičnost, fizikalno-kemijska obrada, biološka obrada, napredni oksidacijski procesi, elektrokemijske metode

1. PROIZVODNJA VINA

Prema izvještaju OIV-a (*engl.* International organization for vine and wine) svjetska proizvodnja vina u 2014. godini je iznosila 271×10^6 hL (OIV, 2014.). Najveći svjetski proizvođač je Francuska s proizvedenih 46,2 mhL, dok Italija drži uvjerljivo drugo mjesto s proizvedenih 44,4 mhL, nakon čega slijede Španjolska (37 mhL), SAD (22,5 mhL), Čile (10 mhL), Njemačka (9,7 mhL) i Novi Zeland (3,2 mhL).

U Republici Hrvatskoj proizvodnja vina (*slika 1*) varira iz godine u godinu. Prema izvješću Državnog zavoda za statistiku RH (DZS, 2014.) uočen je lagani porast proizvodnje od 2002. godine (1302 hL) do 2010. godine (1433 hL) nakon čega slijedi pad proizvodnje. Tako je u 2013. godini proizvedeno svega 1249 hL vina. U upisniku proizvođača grožđa uneseno je 17732 proizvođača vina i voćnih vina koji posjeduju 17063 hektara vinograda. Navedene brojke se odnose samo na vinogradare i vinare koji svoje vino stavljaju na tržište. S druge strane u RH je registrirano oko 150000 vinograda, a većina njih se prostire na površinama manjim od 0,5 ha, iz čega se može zaključiti da prevladavaju proizvođači koji se vinarstvom bave iz tradicije ili hobija, uz neku glavnu poljoprivrednu aktivnost.



Slika 1. Proizvodnja grožđa i vina u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 2002. do 2013. godine

2. SASTAV OTPADNE VODE

Otpadne vode iz procesa proizvodnje vina nastaju uglavnom kao rezultat pranja opreme, materijala za pakiranje i površina tijekom određenih procesa proizvodnje vina (Augustina et al., 2008.; Lucas et al., 2010.; Serrano et al., 2011.; Lucas et al., 2009.; Kirzhner et al., 2008.; Braz et al., 2010.). Sastav i volumen efluenta varira u širokom

rasponu, ovisno o fazi proizvodnje i sezoni (Augustina et al., 2008; Lucas et al., 2010; Bories et al., 2010). Na svaku litru proizvedenog vina nastaje između 0,8 i 14 litara otpadne vode (Mosse et al., 2011). Najveći volumen nastaje tijekom berbe i drobljenja grožđa, nakon čega slijedi proces fermentacije. Takvi efluenti predstavljaju složenu smjesu organskih zagađivala kao što su organske kiseline (vinska, mliječna, octena), šećeri (glukoza, fruktoza), alkoholi (etanol, glicerol) i teško razgradljivi spojevi (Augustina et al., 2008; Lucas et al., 2010) visoke molekulske mase (polifenoli, tanini i lignini). Visoka koncentracija organskih kiselina doprinosi niskom pH, a prisutnost šećera pridonosi uglavnom visokim vrijednostima kemijske potrošnje kisika (KPK) (Augustina et al., 2008.; Lucas et al., 2010.). Iako je sastav ovih voda veoma kompleksan u svrhu racionalizacije troškova analiza, organski udio se najčešće prikazuje preko određivanja sljedećih parametara: kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), ukupni organski ugljik (UOU) te ukupni fenoli (UF). Literaturne vrijednosti najčešće određivanih parametara u različitim vrstama otpadnih voda iz vinarija su prikazane u [tablici 1.](#)

Od anorganskih pokazatelja (Mosse et al., 2011.) ukupni dušik se kreće od 0 do 415 mg/L, ukupni fosfor od 3 do 188 mg/L, natrij od 7 do 470 mg/L, kalij od 29 do 353 mg/L, kalcij od 26 do 2203 mg/L, magnezij od 16 do 87 mg/L, željezo od 1 do 77 mg/L, mangan od 0,2 do 1,74 mg/L, bakar od 0,2 do 3,86 mg/L, cink od 0,09 do 1,4 mg/L, krom od 0,2 do 0,72 mg/L, kadmij od 0,05 do 0,08 mg/L, olovo od 0,55 do 1,34 mg/L.

Udio anorganskih komponenata u otpadnim vodama ovisi kako o sastavu grožđa tako i o vrsti sredstva korištenog za čišćenje spremnika i opreme. Dok natrij uglavnom potječe iz sredstava za čišćenje relativno visoke koncentracije kalija, kalcija i pojedinih teških metala u otpadnim su vodama rezultat njihovih visokih koncentracija u grožđu.

Zbog visoke koncentracije organskih tvari u otpadnim vodama iz proizvodnje vina, ispuštanje takvih voda u okoliš, bez adekvatne obrade, može izazvati značajne negativne učinke na ravnotežu kisika u površinskim vodama te posljedično negativan utjecaj na vodene organizme.

3. TOKSIČNI UČINCI OTPADNIH VODA

Arienzo et al., 2009. su potvrdili visok toksični potencijal otpadnih voda iz procesa proizvodnje vina. Koncentracije otpadne vode jednake ili veće od 25% su izazvale 100%-tnu smrtnost test organizama *Phragmites australis*, *Schoenoplectus Validus* i *Juncus ingens*. EC₅₀ za test organizme *Lepidium sativum* i *Allium cepa* iznosila je svega 0,25%, što upućuje na vrlo visok fitotoksični potencijal ovog efluenta. Visok toksični učinak je povezan s visokim vrijednostima KPK-a, ukupnih fenola (UF), ukupne suspendirane tvari (UST) te niskom pH vrijednošću.

Značajna inhibicija rasta također je potvrđena za biljne vrste *Eichhornia crassipes* i *Hydrocotyle umbellata* nakon izlaganja nerazrijeđenoj i 50% razrijeđenoj vinarijskoj otpadnoj vodi (Zimmels et al., 2008.).

Značajan zastoj u klijavosti, rastu i produkciji biomase je utvrđen na biljkama *Hordeum vulgare*, *Pennisetum glaucum*, *Medicago sativa*, *Phalaris aquatica* nakon izlaganja sjemena različitim koncentracijama otpadne vode iz vinarija (Mosse et al., 2010.).

Također je potvrđen značajan negativan utjecaj nepročišćenih otpadnih voda iz vinarija korištenih za navodnjavanje na respiraciju tla, ciklus dušika i mikrobiološku strukturu tla (Mosse et al. 2012.).

Otpadne vode iz vinarija čak i nakon biološkog pročišćavanja kojim su se i do 10 puta smanjile ulazne vrijednosti zagađivala još uvijek su pokazivale značajan negativan učinak na indeks klijavosti biljke *Lepidium sativum* L. (Oliveira et al., 2009.).

4. METODE PROČIŠĆAVANJA

Obzirom na dokazan značajan toksični potencijal otpadnih voda iz procesa proizvodnje vina, koji najčešće dobro korelira s koncentracijom ukupnih polifenolnih spojeva, ove vode predstavljaju značajan rizik za sastavnice prirode i okoliša te zahtijevaju visok stupanj obrade prije ispuštanja u okoliš.

Do sada su u svijetu razvijene brojne metode obrade otpadnih voda iz proizvodnje vina, uključujući različite fizikalno-kemijske metode, biološku obradu,

Tablica 1. Sastav otpadnih voda iz procesa proizvodnje vina iz dostupnih literaturnih podataka. UST-ukupna suspendirana tvar, BPK₅ – petodnevna biokemijska potrošnja kisika; UF-ukupni fenoli; KPK-kemijska potrošnja kisika

Izvor	pH	UST (mg/L)	BPK ₅ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	UF (mg/L)	KPK (mg/L)
Serrano et al., 2010	3,32-7,15	27-580	22-2950	0-7		92-4283
Lukas et al., 2009a	4,00				103	4650
Kirzhner et al., 2008	3,8-4,0		1560-4380			1500-17100
Braz et al., 2010	4,25-4,56	3490-7660		41-53	1060-1350	25403-36698
Oreščanin et al. 2013	3,74	2860		7,5		10240
Arienzo et al.	4,5±0,5	1000±45			10,6±2,5	16800±58
Bories et al., 2007	3,5					22300
Oliveira et al., 2009	5-7	340-550	1770-8085		6-32	730-10170
Mossa et al., 2011	3-12	0-30300	125-130000	3-188		320-296119
Andreottola et al., 2005	5,7	692±81		6,4±7,2		7130±3533

napredne oksidacijske procese, elektrokemijsku obradu te kombinaciju navedenih metoda. Međutim, obzirom na značajan dnevni dotok, vrlo visoko organsko opterećenje, te visok stupanj biorazgradivosti, u svjetskoj su praksi u praktičnoj primjeni jedino različite biološke metode, dok su ostale uglavnom na razini laboratorijskih istraživanja ili pilot postrojenja. Obzirom na vrlo kompleksan sastav ovog efluenta, najbolji rezultati su postignuti kombinacijom različitih metoda obrade. Kombinacijom biološke obrade (aerobne i anaerobne) i naprednih oksidacijskih procesa (kao predobrade ili završne obrade) postiže se najviši stupanj detoksifikacije otpadne vode, čime se dobiva efluent pogodan za ponovnu upotrebu.

4.1 Fizikalno-kemijska obrada

Od fizikalno-kemijskih metoda za obradu vinarijskih otpadnih voda najčešće se koristi kemijsko taloženje pomoću vapna, koagulacija primjenom željezovih i aluminijskih soli, adsorpcija na aktivni ugljen te različite alternativne adsorbense. U odnosu na ostale metode obrade, fizikalno-kemijske metode spadaju u jeftine i tehnički manje zahtjevne procese, a njihovom primjenom se postiže visok stupanj uklanjanja boje, mutnoće i suspendirane tvari. Međutim, ove metode pokazuju nisku efikasnost u uklanjanju organskih pokazatelja kao što su KPK-a, BPK₅-a, UOU, UF, a time i nizak detoksifikacijski potencijal. Zahtijevaju prilagodbu pH vrijednosti u toku obrade te dodatak relativno velike količine reagensa, što posljedično rezultira velikom količinom otpadnog mulja. Obično se koriste kao predobrada prije biološke obrade ili naprednih oksidacijskih procesa.

Braz et al., 2010. testirajući četiri koagulanata (FeSO₄, Al₂(SO₄)₃, FeCl₃ i Ca(OH)₂) su utvrdili da aluminijev sulfat ima najveći potencijal za uklanjanje mutnoće (92,6%), a Ca(OH)₂ za uklanjanje ukupne suspendirane tvari (95,4%). Ca(OH)₂ se također pokazao najefikasnijim u uklanjanju KPK-a koje je pri optimalnim uvjetima iznosilo 30% (Braz et al., 2010.).

Korištenjem prirodnog ili modificiranog sepiolita koncentracija ukupne suspendirane tvari je smanjena oko 100 puta, a s jednim kilogramom sepiolita moguće je pročistiti 8000 L otpadne vode iz vinarija (Rytwo et al., 2011.).

Kombinacijom aktivnog ugljena (2%), natrij alginata (5%) i kalcij klorida (0.475 M) postignuto je 100%-tno uklanjanje boje iz vinarijskih otpadnih voda (Devesa-Rey et al., 2014.).

Adsorpcijom na različite vrste bentonita (0,5 g/L) uklonjeno je između 90 i 100% mutnoće iz vinarijskih otpadnih voda.

4.2 Biološka obrada

Biološka obrada se može smatrati metodom izbora za pročišćavanje otpadnih voda iz vinarija (Mosse et al., 2011.) zbog činjenice da je veliki postotak organskih komponenata prisutnih u ovom efluentu biološki lako

razgradljiv (šećeri, organske kiseline, alkohol). Međutim, jedan od najvećih problema s kojim se biološki sustavi suočavaju je značajna varijacija u sastavu i količini otpadnih voda čak i na dnevnoj bazi. Drugi problem je sezonalnost, budući da se glavovina ovih voda generira neposredno prije i za vrijeme kampanje branja i prerade grožđa, dok je dotok otpadne vode u ostatku godine minimalan. Nadalje, prisutnost fenolnih spojeva djeluje toksično na biološke sustave pa je potrebno provesti predobradu efluenta. Biološkim se metodama postiže visok stupanj uklanjanja KPK-a i BPK₅-a (najčešće iznad 90%). Međutim, otpadna voda i dalje zadržava tamno smeđu boju zbog vrlo niskog stupnja razgradnje (6-7%) obojenih organskih spojeva poput melanoidina (Mosse et al., 2011.) te još uvijek može imati značajan toksični potencijal.

4.2.1 Aerobna biološka obrada

Aerobna obrada je bazirana na dodavanju kisika u svrhu mikrobiološke razgradnje organske tvari prisutne u otpadnoj vodi (Mosse et al., 2011.). Heterotrofni mikroorganizmi koriste ugljik kao izvor energije i pretvaraju ga u biomasu i CO₂. Iako je ovaj postupak vrlo učinkovit, rezultira produkcijom velikih količina mulja koji zahtijeva daljnju obradu prije odlaganja ili moguće upotrebe. U toku aerobne obrade također se odvija i proces nitrifikacije, tj. mikrobiološke pretvorbe amonijaka u nitrite te konačno nitrate. Aerobna obrada se odlikuje relativno visokim stupnjem uklanjanja KPK-a.

Braz et al., 2010. su postigli 75%-tno uklanjanje KPK-a nakon 11 tjedana aerobne biološke obrade uz aeraciju u trajanju 4 h/dan. Biološkom obradom na bazi aktivnog mulja stupanj uklanjanja KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda se kretao između 94 i 98% (Fumi et al., 1995.; Petruccioli et al., 2000.; Oliveira et al., 2009.).

Primjenom membranskog bioreaktora uklanjanje KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda se kretalo od 95 do 98% (Artiga et al., 2005.; Artiga et al., 2007.; Guglielmi et al., 2009.; Bolzonella et al., 2010.; Valderrama et al., 2012.). Ovaj sustav se pokazao efikasnijim u odnosu na standardnu obradu pomoću aktivnog mulja (Valderrama et al., 2012.), a izlazni efluent je bio pogodan za navodnjavanje poljoprivrednih površina.

Primjenom sekvencijskog šaržnog reaktora uklanjanje KPK-a se kretalo između 86% i 99% (Andreottola et al. 2002.; Torrijos and Moletta, 1997.).

4.2.2 Anaerobna biološka obrada

Anaerobna razgradnja se odvija u odsutnosti molekularnog kisika oslanjajući se na alternativne metaboličke putove korištenjem konzorcija različitih mikroorganizama (Moletta, 2005.; Mosse et al., 2011.). Iako postoje određene varijacije, generalno, u toku anaerobne razgradnje odvijaju se procesi: (I.) hidrolize pri kojoj se organski polimeri (proteini, lipidi, ugljikohidrati) prevode u organske monomere (amino kiseline, hlapive

masne kiseline, glicerol, šećeri); (II.) acidogeneze u kojoj se organski monomeri prevode u acetate, ugljični dioksid i vodik te (III.) metanogeneze, u kojoj se acetati, ugljični dioksid i vodik pretvaraju u metan. Anaerobni procesi obrade se najčešće koriste za otpadne vode s veoma visokim organskim opterećenjem kao što su upravo otpadne vode od proizvodnje vina. U toku anaerobne razgradnje odvija se i proces denitrifikacije kod kojeg se posredstvom bakterija odvija redukcija nitrata do plinovitog dušika. Glavne prednosti korištenja anaerobne obrade u odnosu na aerobnu su niska produkcija mulja obzirom na sporiji rast mikroorganizama te proizvodnja energije iz metana dobivenog kao nusprodukta anaerobne razgradnje organske tvari. Najznačajniji nedostatak ove metode je produkcija hlapivih masnih kiselina koje su nosioci neugodnih mirisa u vinarijskim otpadnim vodama te nizak stupanj uklanjanja boje.

Stupanj uklanjanja KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda pomoću dvostupanjskog anaerobnog filtra se kretao između 88% i 98% (Habouzit and Torrijos, 1998.).

Ruiz et al., 2002. koristeći anaerobni sekvencijski šaržni reaktor su uklonili preko 98% KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda.

Molina et al., 2007. korištenjem anaerobnog sekvencijskog šaržnog filtra su postigli uklanjanje KPK-a do 98%, uz udio metana u bioplenu između 70 i 74%.

Korištenjem UASB reaktora (*eng.* upflow anaerobic sludge blankets) stupanj uklanjanja KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda se kretao između 85 i 90% (Keyser et al., 2003). Variranjem različitih parametara u UASB reaktoru postignuto je uklanjanje KPK-a između 60 i 85% (Kalyuzhnyi et al., 2000; Kalyuzhnyi et al., 2001.).

Primjenom MBBR tehnologije (*eng.* moving bed biofilm reactor) u anaerobnim uvjetima uklonjeno je oko 80% topljivog KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda (Chai et al., 2014.).

Korištenjem FBBR sustava (*eng.* fixed bed biofilm reactor) u anaerobnim uvjetima efikasnost uklanjanja KPK iz vinarijskih otpadnih voda se kretala oko 91% (Andreottola et al., 2005.).

Stupanj uklanjanja KPK između 80 i 86% je postignut pomoću anaerobnog reaktora s plutajućim slojem i prirodnog zeolita kao bakterijske podloge (Montalvo et al., 2008.).

Oko 80% KPK-a je uklonjeno iz vinarijskih otpadnih voda (Arnaud et al., 2009.) pomoću AnRBC pilot sustava (*eng.* anaerobic rotating biological contactor).

4.2.3 Lagune

Proces pročišćavanja u umjetnoj laguni se oslanja na sposobnost pojedinih močvarnih biljaka da apsorbiraju veliku količinu hranjivih tvari iz otpadne vode. Postupak pročišćavanja se odvija u zoni rizosfere, u porama posteljice koja se primarno sastoji od šljunka i pijeska. Obzirom na način prihvata efluenta mogu biti s horizontalnim i vertikalnim strujanjem. Prednosti uporabe laguna za

pročišćavanje vinarijskih otpadnih voda su niska cijena izgradnje, niski troškovi održavanja te lagana prilagodba na promjene sastava i količine ulaznog efluenta. Glavni nedostatak je potreba razrjeđivanja ili predobrade efluenta zbog njegovog toksičnog potencijala na biljne sustave korištene za pročišćavanje.

Serrano et al., 2011, pomoću biljaka *Phragmites australis* i *Juncus effusus* su uklonili 86,8% UST-a, 74,2% BPK₅-a, 73,3% KPK-a, 55,4% amonija i 17,4% fosfata iz otpadnih voda iz vinarije, dok je Mulidzi, 2007. postigao 90%-tno uklanjanje KPK-a, a dobiveni efluent je bio pogodan za navodnjavanje poljoprivrednih površina. Kraćim vremenom zadržavanja u laguni (svoga 7 dana) stupanj uklanjanja KPK-a se kretao oko 60% (Mulidzi, 2010.). Kombinacijom pješčane filtracije i pročišćavanja u laguni uklonjeno je do 98% KPK-a i do 97% UST-a iz vinarijskih otpadnih voda (Shepherd et al., 2001.). Pročišćavanjem u različitim tipovima laguna je uklonjeno između 92 i 98% BPK₅-a, od 87 do 98% KPK-a te od 70 do 90% UST-a iz vinarijskih otpadnih voda (Masi et al., 2002.). Maksimalna efikasnost uklanjanja KPK-a (Montalvo et al., 2010.) u aeriranim lagunama uz postupni dotok efluenta je iznosila 91%.

4.3 Oksidacijski i napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi imaju široku primjenu u obradi otpadnih voda s visokim organskim opterećenjem i visokim toksičnim potencijalom uključujući i otpadne vode iz proizvodnje vina. Njihova svrha je potpuna mineralizacija organske tvari do završnih produkata (CO₂ i H₂O). Kemijska oksidacija se također koristi za povećanje biorazgradivosti teško razgradljive organske tvari prije biološke obrade. U tu se svrhu najčešće koriste ozon, fentonov reagens, kombinacija UV zračenja (prirodnog ili umjetnog) i vodikovog peroksida sa ili bez primjene katalizatora, kombinacija UV zračenja i fentonovog reagensa. Oksidirajući agensi imaju različiti oksidacijski potencijal a kinetika reakcije ovisi o njihovoj koncentraciji, ulaznom opterećenju efluenta i udjelu tvari koje neutraliziraju slobodne radikale kao što je bikarbonatni ion. Nedostatci ovih metoda se očituju u visokoj jediničnoj cijeni obrade te mogućnosti stvaranja toksičnih nusprodukata (Ruk, 2012.).

Oksidacija ozonom je pogodna za uklanjanje mirisa i u određenoj mjeri boje te razgradnju dvostrukih i trostrukih veza alifatskih spojeva. Mehanizam reakcije može biti dvojak. U kiselom pH području odvija se direktni elektrofilni napad na C=C i C≡C veze gdje nastaju alifatske kiseline i aldehidi, dok se na višim pH vrijednostima (>9) O₃ raspada, a u toj se reakciji stvara hidroksil (OH[·]) radikal koji ima znatno veći oksidativni potencijal u odnosu na ozon (Ruk, 2012.). Nedostatci ozonacije su visoka cijena postrojenja, potrošnja energije za stvaranje ozona, sporije reagiranje sa rezistentnim aromata, te mala apsorpcija ozona, što ga čini neprikladnim rješenjem za samostalnu obradu visoko

opterećenih efluenta kao što su vinarijske otpadne vode.

Lukas et al. 2009. su proučavali demineralizaciju organske tvari iz otpadne vode iz vinarija pomoću ozona u kiselom (pH=4), neutralnom (pH=7) i alkalnom (pH = 10) području. Očekivano, najbolji rezultati su dobiveni u alkalnim uvjetima zbog stvaranja reaktivnih oksidativnih vrsta, nusprodukata razgradnje ozona koji su znatno jači oksidansi u odnosu na sam ozon. Utvrđeno je da je razgradnja aromata i polifenola brža u odnosu na smanjenje KPK-a. Pod alkalnim uvjetima uklonjeno je svega oko 25% KPK-a nakon 3 sata ozoniranja dok je u isto vrijeme uklonjeno 75% aromatskih spojeva.

Oksidacija vrlo opterećene otpadne vode iz vinarije ozonom (1 L/min) u kiselom pH području je rezultirala uklanjanjem 13,6% BPK₅-a i 47,6% KPK-a (Kirzhner et al., 2008).

Znatno bolji rezultati u uklanjanju KPK-a te detoksifikaciji otpadne vode iz vinarija se postižu korištenjem složenih oksidacijskih procesa, budući da u međusobnim reakcijama reagenska nastaju različiti reaktivni oksidativni produkti visokog oksidacijskog potencijala dok dodatak katalizatora značajno skraćuje vrijeme obrade efluenta.

Istovremena obrada s O₃/UV/H₂O₂ je rezultirala značajnim uklanjanjem KPK-a i UOU iz otpadne vode iz vinarije, a efikasnost uklanjanja se povećavala s povećanjem pH vrijednosti uslijed stvaranja reaktivnih oksidativnih vrsta kao što je hidrosil radikal. Pri optimalnim uvjetima (pH=10; KPK/H₂O₂= 4; t = 300 minuta) uklonjeno je 57% KPK (Lucas et al., 2010.).

Stupanj uklanjanja ukupnog organskog ugljika (Moseo et al., 2006) iz vinarijskih otpadnih voda heterogenom foto-Fenton oksidacijom se kretao oko 50%, dok su Ormad et al., 2006. primjenom standardne foto Fenton oksidacije postigli stupanj uklanjanja UOU čak do 95%.

Korištenjem foto-Fenton oksidacije posredovane sunčevom svjetlošću za završnu obradu biološki nerazgradljive organske tvari (zaostale nakon obrade vinarijskih otpadnih voda u membranskom bioreaktoru) uklonjeno je oko 70% KPK-a te oko 75% boje nakon 120 minuta obrade.

Fotolitička UV razgradnja pod optimalnim uvjetima (brzina protoka plina od 6 L/min; pH vrijednost 6,5; vrijeme reakcije 60 h) je rezultirala s 84% uklanjanja KPK-a iz otpadnih voda iz vinarije (Agustina et al., 2008.).

Kombinacijom UV-A/vis obrade i ozoniranja u prisutnosti TiO₂ je rezultiralo 80%-tnim uklanjanjem KPK. Ova metoda je rezultirala potpunom mineralizacijom KPK-a (Gimeno et al., 2007).

4.4 Elektrokemijska obrada

Između različitih elektrokemijskih metoda za obradu otpadnih voda iz vinarija najčešće se primjenjuje elektrokoagulacija. Elektrokoagulacijom se postiže uklanjanje organske tvari visoke molekulske mase i suspendirane tvari, što se manifestira kroz značajno

uklanjanje boje i mutnoće. Ovom metodom postiže se i visok stupanj uklanjanja anorganskih pokazatelja. U toku elektrokoagulacije (Oreščanin, 2014.) u reakcijskoj posudi (elektrokemijskom reaktoru) pod utjecajem električnog polja iz žrtvujućih anoda se oslobađaju kationi (npr. Fe²⁺, Al³⁺) potrebni za postupak koagulacije/flokulacije onečišćenja prisutnih u vodi uz istovremenu oksidaciju vode u kisik i H⁺ ione. Istovremeno na katodi dolazi do redukcije vode pri čemu nastaje vodik i OH⁻ ioni. Reakcijom kationa i OH⁻ iona nastaju stabilni hidroksidi željeza i aluminijski. Uklanjanje suspendiranih i otopljenih nečistoća vrši se koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski stvorenih kationa željeza i aluminijski, sutaloženjem s hidroksidima željeza i aluminijski te taloženjem odgovarajućih hidroksida. Miješanje suspenzije se vrši elektrokemijski generiranim plinovima (H₂, O₂) koji transportiraju nečistoće na površinu efluenta stvarajući gustu pjenu (elektroflotacija).

U prisutnosti većih koncentracija klorida u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama na anodi i katodi nastaju slobodni klor i hipoklorit koji su vrlo jaki oksidansi i uzrokuju indirektnu oksidaciju organske tvari, što se očituje kroz značajno smanjenje ulaznih koncentracija KPK-a, UOU te polifenola. U ovim oksidacijsko-redukcijskim reakcijama također nastaju u manjoj mjeri i vodikov peroksid, ozon, fentonov reagens koji također vrše oksidaciju organske tvari.

Elektrokoagulacijom (Kirzhner et al., 2008.) pomoću aluminijskih elektroda uklonjeno je 52,4% BPK₅-a, 36,7% KPK-a i 93,8% ukupnog fosfora iz otpadne vode iz vinarije nakon 40 minuta obrade.

Elektrokoagulacijom (Kara et al., 2013.) pomoću željezovih elektroda (pH=7; I=300 A/m²; t=90 min.) je uklonjeno 46,6% KPK-a, 80,3% boje i 92,3% mutnoće dok je u slučaju korištenja aluminijskih elektroda (pH=5,2; I=300 A/m²; t=90 min.) efikasnost uklanjanja bila nešto viša i iznosila je 48,5% za KPK, 97,2% za boju i 98,6% za mutnoću.

Primjenom elektrokemijskih metoda (elektrooksidacija, elektrokoagulacija) uz dodatak klorida kao elektrolita uklonjeno je 98,17% boje, 98,09% mutnoće, 98,18% UST-a, 72,22% amonija, 93,33% fosfata, 55,27% KPK-a, 92,94% željeza, 94,24% bakra i 45,99% sulfata iz vinarijskih otpadnih voda (Oreščanin et al., 2013.).

4.5 Kombinirana obrada

Obzirom na veoma kompleksan sastav, prisutnost toksičnih spojeva te sezonalnost otpadne vode iz proizvodnje vina ni jednom od prethodno navedenih metoda se ne mogu postići izlazne vrijednosti efluenta koje bi zadovoljile po kemijskim i toksikološkim kriterijima za ispušt u okoliš. Stoga je potrebno primijeniti kombinaciju različitih metoda obrade.

Kombinacija biološke obrade i koagulacije pomoću Ca(OH)₂ je rezultiralo 84,5%-tnim uklanjanjem KPK-a. Nešto bolji rezultati dobiveni su u slučaju bijelih u odnosu na crna vina (Braz et al., 2010.).

Kirzhner et al., 2008. kombinacijom elektrokoagulacije i pročišćavanja u aeriranoj laguni korištenjem biljaka *Hydrocotyle umbellata* i *Eichhornia crassipes* su uklonili 99,2% BPK₅-a i 98,2% KPK-a.

Kombinacijom elektrokemijske obrade i naprednih oksidacijskih procesa uklonjeno je 77% KPK-a, dok je uklanjanje boje, mutnoće, suspendirane tvari i fosfata prelazilo 99% (Oreščanin et al., 2013.).

Kombinacijom aerobne biološke obrade i foto-Fenton oksidacije (Souza et al., 2013.) postignuto je uklanjanje KPK-a iz vinarijskih otpadnih voda ispod granične vrijednosti za ispušt u okoliš (150 mg/L). Korištenjem heterogene foto-Fenton oksidacije kao predobrade te biološke obrade pomoću aktivnog mulja postignuto je 90%-tno uklanjanje UOU, a vrijednost KPK-a u izlaznom efluentu je iznosila 128 mg/L (Moseto et al., 2008.).

Kombiniranjem biološke predobrade i elektrokemijskih naprednih oksidacijskih procesa stupanj uklanjanja organskih i anorganskih pokazatelja u pročišćenoj vodi je zadovoljavao njeno ispuštanje u okoliš (Moreira et al., 2015.).

Kombinacijom aerobne biološke obrade i Fenton oksidacije (Lucas et al., 2009.) stupanj uklanjanje KPK iz vinarijskih otpadnih voda pri optimalnim uvjetima dosegaio je čak 99,5%.

Kombinacija biološke obrade pomoću kvasca *Cryptococcus laurentii* te završne obrade pomoću Fenton reagensa je rezultirala uklanjanjem 98% KPK-a i 96% ukupnih polifenola, a značajno je smanjena i toksičnost pročišćene vode u odnosu na ishodišni uzorak (Santos et al., 2014.).

Iz rezultata prikazanih u **tablici 2** je vidljivo da se najviši stupanj uklanjanja KPK-a postiže upravo kombinacijom različitih metoda obrade.

5. ZAKLJUČCI

Otpadne vode iz procesa proizvodnje vina se odlikuju niskom pH vrijednošću, visokim udjelom organskog opterećenja veoma kompleksnog sastava te povišenim koncentracijama hranjivih soli, makro i mikro elemenata, a sastav i volumen ovise o fazi proizvodnje i sezoni.

Prisutnost polifenolnih spojeva doprinosi njenom visokom ekotoksičnom potencijalu te je čini neprikladnom za biološku obradu bez prethodne razgradnje ovih spojeva.

U svjetskoj praksi za obradu efluenta iz procesa proizvodnje vina najčešće se koriste različite fizikalno-kemijske, biološke i elektrokemijske metode te napredni oksidacijski procesi. Međutim, zbog veoma kompleksnog sastava koji varira u širokom rasponu te prisutnosti toksičnih i refraktornih tvari ni jednom od navedenih metoda nije moguće postići uklanjanje karakterističnih pokazatelja ispod graničnih vrijednosti propisanih za ispušt u okoliš.

Zadovoljavanje graničnih vrijednosti, a samim time i uklanjanje ekotoksičnog učinka moguće je postići jedino kombinacijom navedenih metoda obrade, od čega se u praksi najboljom pokazala kombinacija naprednih oksidacijskih procesa i bioloških metoda. Naprednim oksidacijskim procesima se postiže razgradnja toksičnih i refraktornih tvari čime efluent postaje podložniji biološkoj obradi. ■

Tablica 2. Raspon stupnja uklanjanja kemijske potrošnje kisika (KPK) iz vinarijskih otpadnih voda različitim metodama obrade

Metoda	Stupanj uklanjanja KPK (%)
Fizikalno-kemijska obrada	30
Aerobna biološka obrada	75-99
Anaerobna biološka obrada	60-98
Lagune	60-98
Oksidacijski i napredni oksidacijski procesi	25-95
Elektrokemijska obrada	37-55
Kombinirana obrada	77-99,5

LITERATURA

- Agustina T.E; Ang H.M; Pareek, V.K. (2008.): Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 135, 151–156.
- Andreottola G; Foladori P; Nardelli P; Denicolo, A. (2005.): Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 51(1), 71–79.
- Andreottola G; Foladori P; Ragazzi M; Villa, R. (2002.): Treatment of winery wastewater in a sequencing batch biofilm reactor. *Water Science & Technology*, 45(12), 347 – 354.
- Arienzo M; Christen E.W; Quayle. W.C. (2009.): Phytotoxicity testing of winery wastewater for constructed wetland treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 94–99.
- Arnaud, T. (2009.): Treatment of winery wastewater with an anaerobic rotating biological contactor. *Water Science & Technology*, 60(2), 371–379.
- Artiga P; Carballa M; Garrido J.M; Méndez, R. (2007.): Treatment of winery wastewaters in a membrane submerged bioreactor. *Water Science & Technology*, 56(2), 63–69.
- Artiga, P; Ficara, E; Malpei, F; Garrido, J.M. and Mendez, R. (2005.): Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 179, 161–169.
- Bolzonella D; Fatone F; Pavan P; Cecchi, F. (2010.): Application of a membrane bioreactor for winery wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 62(12), 2754–2759.
- Bories A; Sire, Y. (2010.): Impacts of Winemaking Methods on Wastewaters and their Treatment. *S. African Journal of Enology and Viticulture*, 31(1), 38–44.
- Bories A; Guillot J-M; Sire Y, Couderc M; Lemaire S-A; Kreim V; Roux, J-C. (2007.): Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification. *Water Research*, 41, 2987 – 2995.
- Braz R; Pirra A; Lucas M.S; Peres, J.A. (2010.): Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*, 263, 226–232.

- Chai S; Guo J; Chai Y; Cai J; Gao, L. (2014.): Anaerobic treatment of winery wastewater in moving bed biofilm reactors. *Desalination and Water Treatment*, 52(10-12), 1841-1849.
- Devesa-Rey R; Bustos G; Cruz J.M; Moldes, A.B. (2011.): Optimisation of entrapped activated carbon conditions to remove coloured compounds from winery wastewaters. *Bioresources Technology*, 102(11), 6437-6442.
- Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske: Stička izvješća 1509/2014. Poljoprivredna proizvodnja u 2013. Zagreb, 2014.
- Fumi, M.D; Parodi, G; Parodi, E; Silva, A. and Marchetti, R. (1995.): Optimisation of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater. *Bioresource Technology*, 52, 45-51.
- Gimeno O; Rivas F.J; Beltrán F.J; Carbajo M. (2007.): Photocatalytic ozonation of winery wastewaters. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 55(24), 9944-9950.
- Guglielmi G; Andreottola G; Foladori P; Ziglio, G. (2009.): Membrane bioreactors for winery wastewater treatment: case-studies at full scale. *Water Science & Technology*, 60(5), 1201-1207.
- Habouzit, F. and Torrijos, M. (1998.): Presentation des resultats du suivi effectueen 1997 sur la cave de Goult-Lumieres. Rapport pour l'Agence de l'Eau Rhone-Mediterranee e-Corse. <http://www.oiv.int/oiv/info/enstatoivextracts>, 29.05.2015.
- Kalyuzhnyi S.V; Gladchenko M.A; Sklyar V.I; Kizimenko Y.S; Shcherbakov, S.S. (2001.): One- and two-stage upflow anaerobic sludge-bed reactor pretreatment of winery wastewater at 4-10°C. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 90(2), 107-124.
- Kalyuzhnyi S.V; Gladchenko M.A; Sklyar V.I; Kurakova O.V; Shcherbakov, S.S. (2000.): The UASB Treatment of Winery Wastewater under Submesophilic and Psychrophilic Conditions. *Environmental Technology*, 21(8), 919-925.
- Kara S; Gürbulak E; Eyvaz M; Yüksel, E. (2013.): Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 51(28-30), 5421-5429.
- Keyser M; Witthuhn R.C; Ronquest L-C; Britz, T.J. (2003.): Treatment of winery effluent with upflow anaerobic sludge blanket (UASB) – granular sludges enriched with *Enterobacter sakazakii*. *Biotechnology Letters*, 25(22), 1893-1898.
- Kirzhner F; Zimmels Y; Shraiber, Y. (2008.): Combined treatment of highly contaminated winery wastewater. *Separation and Purification Technology*, 63(1), 38-44.
- Lucas M.S; Peres J.A; Li Puma, G. (2010.): Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation Purification Technology*, 72, 235-241.
- Lucas M.S; Peres J.A; Lan BY; Li Puma, G. (2009. a): Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research*, 43(6), 1523-1532.
- Lucas M.S; Mouta M; Pirra A; Peres, J.A. (2009. b): Winery wastewater treatment by a combined process: long term aerated storage and Fenton's reagent. *Water Science & Technology*, 60(4), 1089-1095.
- Masi F; Conte G; Martinuzzi N; Pucci B. Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetlands in mediterranean climate. Proceedings of the IWA 8th international conference on wetland systems for water pollution control. Arusha, Tanzania, 16-19 September, 2002.
- Moletta, R. (2005.): Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 51, 137-144.
- Molina F; Ruiz-Filippi G; Garcia C; Roca E; Lema, J.M. (2007.): Winery effluent treatment at an anaerobic hybrid USBF pilot plant under normal and abnormal operation. *Water Science & Technology*, 56(2), 25-31.
- Montalvo, S; Guerrero, L; Rivera, E. , Borja, R; Chica, A. and Martín A. (2010): Kinetic evaluation and performance of pilot-scale fed-batch aerated lagoons treating winery wastewaters. *Bioresource Technology*, 101, 3452-3456.
- Montalvo S; Guerrero L; Borja R; Cortés I, Sánchez E, Colmenarejo MF. (2008.): Treatment of wastewater from red and tropical fruit wine production by zeolite anaerobic fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 43(5), 437-442.
- Moreira F.C; Boaventura R.A.R; Brillas E; Vilar, V.J.P. (2015.): Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 75, 95-108.
- Mosteo R; Sarasa J; Ormad M.P; Ovelleiro, J.L. (2008.): Sequential solar photo-fenton-biological system for the treatment of winery wastewaters. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 56(16), 7333-7338.
- Mosteo R; Ormad P; Mozas E; Sarasa J; Ovelleiro, J.L. (2006.): Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research*, 40(8), 1561-1568.
- Mosse K.P.M; Patti A.F; Smernik R.J; Christen E.W; Cavagnaro, T.R. (2012.): Physicochemical and microbiological effects of long- and short-term winery wastewater application to soils. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 219-228.
- Mosse K.P.M; Patti A.F; Christen, E.W; Cavagnaro, T.R. (2011.): Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17, 111-122.
- Mosse K.P.M; Patti A.F; Christen E.W; Cavagnaro, T.R. (2010.): Winery wastewater inhibits seed germination and vegetative growth of common crop species. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 63-70.
- Mulidzi, A.R. (2010.): Winery and distillery wastewater treatment by constructed wetland with shorter retention time. *Water Science & Technology*, 61(10), 2611-2615.
- Mulidzi, A.R. (2007.): Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science and Technology*, 56, 103-109.
- Oliveira M; Queda C; Duarte, E. (2009.): Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse. *Water Science and Technology*, 60(5), 1217-1223.
- Oreščanin, V. (2014.): Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja. *Hrvatske vode*, 22(87), 1-12.
- Oreščanin V; Kollar R; Nađ K; Mikelić Lovrenčić I; Findri Guštek, S. (2013.): Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes. *Journal of*

- Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(12), 1543-1547.
- Ormad M.P.; Mosteo R; Ibarz C; Ovelleiro, J.L. (2006.): Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), 58-63.
- Petruccioli, M; Duarte, J. and Federici, F. (2000.): High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90, 381-386.
- Rodríguez E; Márquez G; Carpintero J.C; Beltrán FJ; Alvarez, P. (2008.): Sequential use of bentonites and solar photocatalysis to treat winery wastewater. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 56(24), 11956-11961.
- Ruiz C; Torrijos M; Sousbie P; Lebrato Martínez J; Moletta R; Delgenès, J.P. (2002.): Treatment of winery wastewater by an anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science & Technology*, 45(10), 219-224.
- Ruk, D. (2012.): Kemijska i genotoksična svojstva procjernih voda prije i nakon obrade mikrovalovima i elektrokemijskim metodama. Doktorska disertacija, PMF, Zagreb, 101 str.
- Rytwo G; Rettig A; Gonen, Y. (2011.): Organo-sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: Application to winery effluents. *Applied Clay Science*, 51(3), 390-394.
- Santos C; Lucas M.S; Dias A.A; Bezerra R.M; Peres J.A; Sampaio, A. (2014.): Winery wastewater treatment by combination of *Cryptococcus laurentii* and Fenton's reagent. *Chemosphere*, 117, 53-58.
- Serrano L; de la Varga D; Ruiz I; Soto, M. (2011.): Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. *Ecological Engineering*, 37(5), 744-753.
- Shepherd H.L; Grismer M.E; Tchobanoglous, G. (2001.): Treatment of High-Strength Winery Wastewater Using a Subsurface-Flow Constructed Wetland. *Water Environment Research*, 73(4), 394-403.
- Souza B.S; Moreira F.C; Dezotti M.W.C; Vilar V.J.P; Boaventura, R.A.R. (2013.): Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. *Catalysis Today*, 209, 201-208.
- Torrijos, M. and Moletta, R. (1997.): Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 35, 249-257.
- Valderrama C; Ribera G; Bahí N; Rovira M; Giménez T; Nomen R; Lluch S; Yuste M; Martínez-Lladó, X. (2012.): Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): A comparative case study. *Desalination*, 306, 1-7.
- Zimmels Y; Kirzhner F; Schreiber J. (2008.): Removal of high organic loads from winery wastewater by aquatic plants. *Water Environment Research*, 80(9), 806-822.

SUSTAINABLE MANAGEMENT OF WASTEWATER FROM WINE PRODUCTION

Abstract. The paper briefly presents the trends in global and domestic wine production. It contains data on wastewater composition from available world literature and toxic impacts of this water in different test systems. An overview of the most frequently implemented treatment methods in the literature is provided as well, including their advantages and disadvantages. Based on the presented data, it can be concluded that wastewater from the wine production process, due to the complexity of its composition and proven high toxic impact, poses a significant risk for environmental and nature components. High levels of organic pollutants, seasonality and the presence of toxic substances require a combination of different treatment methods for rendering this wastewater harmless for the environment and compliance with the prescribed legal criteria for discharges into the environment. The highest detoxification level is achieved by implementing a combination of biological methods and advanced oxidation processes (including preliminary or final treatment).

Key words: wastewater, wine production, COD, polyphenols, phytotoxicity, physical/chemical treatment, biological treatment, advanced oxidation processes, electrochemical methods.

NACHHALTIGER UMGANG MIT ABWASSER AUS DER WEINBEREITUNG

Zusammenfassung. In der Arbeit werden in Kürze internationale und nationale Trends in der Weinbereitung dargestellt. Es werden Angaben aus der verfügbaren Literatur über die Abwasserzusammensetzung sowie über toxische Wirkungen des Abwassers an verschiedenen Prüfsystemen bereitgestellt. Ein Literaturüberblick zu den am häufigsten verwendeten Methoden zur Wasseraufbereitung und ihren Vor- und Nachteilen wird gegeben. Aus den Angaben kann man schließen, dass das Abwasser aus der Weinbereitung wegen seiner komplexen Zusammensetzung und der bewiesenen hohen toxischen Wirkungen ein erhebliches Risiko für Umwelt und Natur darstellt. Wegen hoher Werte der organischen Verunreinigung, Saisonalität und Anwesenheit von toxischen Stoffen ist die Anwendung einer Kombination von unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden erforderlich, um solches Abwasser für die Umwelt unschädlich zu machen und die gesetzlich vorgeschriebenen Kriterien für die Freisetzung in die Umwelt zu erfüllen. Die erfolgreichste Entgiftung des Abwassers wird durch die Anwendung einer Kombination von biologischen und fortgeschrittenen oxidativen Verfahren (als Vorbehandlung oder Endbehandlung) erzielt.

Schlüsselwörter: Abwasser, Weinbereitung, CSB, Polyphenole, Phytotoxizität, physikalisch-chemische Behandlung, biologische Verfahren, fortgeschrittene Oxidationsverfahren, elektrochemische Methoden