

KARAKTERIZACIJA I POSTUPCI OBRADNE OTPADNE VODE NASTALE TIJEKOM PROIZVODNJE ETANOLA IZ MELASE

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

U radu je ukratko opisan proces proizvodnje etanola iz melase obzirom da isti direktno utječe na količinu i sastav nastalih otpadnih voda. Dani su podatci o sastavu otpadnih voda iz dostupne svjetske literature te toksični učinci ovih voda na različitim test organizmima. Dan je literaturni pregled najčešće korištenih postupaka pročišćavanja te njihove prednosti i nedostatci. Otpadne vode iz destilerija melase su tamne boje, niske pH vrijednosti, visoke vodljivosti, visoko su opterećene organskom tvari niske biorazgradivosti, ekstremno su toksične te se kao takve ne smiju bez prethodne obrade ispustiti u okoliš ili sustav javne odvodnje. Stoga, u svrhu smanjenja rizika za sastavnice prirode i okoliša, destilerijske otpadne vode zahtijevaju visok stupanj obrade kombinacijom različitih postupaka kako bi ih se učinilo neškodljivim za prirodu i okoliš te zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispust u okoliš.

Ključne riječi: melasa, proizvodnja etanola, otpadne vode, postupci obrade

1. UVOD

Obzirom na porast cijene fosilnih goriva proizvodnja etanola za energetske potrebe postaje vrlo privlačna alternativa. Svjetska proizvodnja samo za energetske potrebe u 2014. godini je iznosila oko 93×10^9 litara, od čega 58,2% otpada na SAD, 25,2% na Brazil, 5,9% na EU, 2,6% na Kinu, 2,1% na Kanadu, dok ostatak svijeta sudjeluje sa 6,1%. Svjetska proizvodnja u 2014. godini se gotovo udvostručila u odnosu na 2007. godinu kad je iznosila $49,7 \times 10^9$ litara (Licht, 2015). Ovim se vrijednostima trebaju pridodati vrijednosti proizvedenog etanola za druge industrijske potrebe te proizvodnju alkoholnih pića.

Proizvodnja etanola iz melase generira velike količine visoko opterećenih otpadnih voda koje predstavljaju ozbiljan rizik za okoliš. Na svaku litru proizvedenog alkohola nastaje između 13 i 15 L otpadnih voda. Vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK) najčešće se kreće od 80000 do 100000 mg/L, a petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) od 40000 do 50000 mg/L. Osim navedenog, za ove vode je karakteristična relativno niska pH vrijednost, visok udio hranjivih soli, intenzivan miris i tamno smeđa boja (Satyawali i Balakrishnan, 2008.; Manisankar et al., 2004.). Na boju otpadnih voda najviše utječe prisustvo tamno smeđeg pigmenta, melanoidina.

2. PROIZVODNJA ALKOHOLA IZ MELASE

Proizvodnja alkohola u destilerijama sastoji se od četiri glavna koraka, a to su: priprema sirovine, fermentacija, destilacija i pakiranje.

2.1. Sirovine

Etanol se može proizvesti iz širokog raspona sirovina. To uključuje sirovine na bazi šećera (trska i šećerna repa, melasa, sok trske), škroba (kukuruz, pšenica, manioka, riža, ječam) i celuloze (ostatci usjeva, drvo, komunalni otpad). Međutim, zbog jednostavnosti procesa, gotovo 61% svjetske proizvodnje etanola se dobiva iz sirovina na bazi šećera (Satyawali i Balakrishnan, 2008.). Nusprodukt proizvodnje šećera je melasa čiji sastav melase varira ovisno o vrsti sirovine, agro klimatskim uvjetima, procesu proizvodnje šećera te načinu rukovanja i skladištenja (Satyawali i Balakrishnan, 2008.).

2.2. Priprema melase i kvasca

Melasa se razrjeđuje vodom do određenog postotka suhe tvari. Dobivena otopina se zatim predgrijava upuhivanjem pare pomoću injektora, nakon čega slijedi bistrenje klarifikatorom, sterilizacija i hlađenje. Optimalan

pH se postiže dodatkom 10%-tne sulfatne kiseline, a kao hranjiva tvar se koristi diamonijev hidrogen sulfat. Priprema kvasca obuhvaća faze propagacije, predvrenja i početnog vrenja.

2.3. Fermentacija

U fermentatore s pripremljenom kominom se dodaje oko 10% inokuluma kvasca *Saccharomyces cerevisiae* (Satyawali i Balakrishnan, 2008.). U anaerobnom procesu koji se provodi u kontroliranim uvjetima temperature i pH dodani kvasci razgrađuju šećere do konačnih produkata etilnog alkohola i ugljičnog dioksida. Obzirom da se radi o egzotermnoj reakciji za održavanje temperature između 25 i 32°C koriste se ili izmjenjivači topline ili hlađenje stjenki fermentatora vodom. Fermentacija se može provesti šaržnim ili kontinuiranim postupkom. U slučaju šaržnog procesa tipično vrijeme fermentacije se kreće između 24 i 36 h, s učinkovitošću procesa od oko 95%. Kontinuirani rad, koji uključuje veću početnu koncentraciju šećera i primjenu osmo-tolerantnih kvasaca, je brži (16–24 h), ali je učinkovitost procesa neznatno niža. Dobivena smjesa sadrži 6–8% alkohola. Nastali mulj (uglavnom biomasa kvasaca) se odvaja taloženjem i ispušta iz fermentatora. Beskvasna komina se upućuje na destilaciju, a kvasno mlijeko se vraća nakon zakiseljavanja u proces vrenja.

2.4. Destilacija

Destilacija se odvija u dva stupnja, a obično se provodi u nizu destilacijskih kolona. Fermentacijska smjesa se uvodi u prvu kolonu u kojoj se odvija primarna separacija. Parna faza ove kolone koja sadrži 35–45% etanola se uvodi u drugu kolonu u kojoj se odvija primarna destilacija, a zatim u treću, rektifikacijsku kolonu, u kojoj se postiže koncentracija etanola do 95,6%, odnosno maksimalno moguća koncentracija azeotropne smjese etanol-voda. Zaostala otpadna voda tamno smeđe boje naziva se alkoholna đibra, koja zbog svojih karakteristika predstavlja veliku opasnost za okoliš.

3. PORIJEKLO I KARAKTERISTIKE OTPADNE VODE

Iz opisanog proizvodnog procesa moguće je zaključiti da proces proizvodnje etanola generira više tipova otpadnih voda i to iz procesa destilacije (alkoholna đibra), pranja fermentatora, hlađenja fermentatora, hlađenja kondenzacijskih jedinica, pranja pogona i punionice. Najveći udio čini upravo alkoholna đibra, koja je ujedno i najopterećenija, kako organskim onečišćenjem tako i hranjivim solima. Iako njen sastav ovisi o vrsti korištene sirovine, vrijednosti karakterističnih pokazatelja se najčešće kreću u sljedećem rasponu; vrijednost KPK od 65000 do 134100 mg/L, vrijednost BPK₅ od 30000 do 96000 mg/L, ukupni dušik od 1000 do 4200 mg/L, ukupni fosfor od 800 do 3038 mg/L, kalij od 8000 do 18475 mg/L, sumpor od 2000 do 3716 mg/L, pH od 3 do 5,4 (Satyawali i

Balakrishnan, 2008.). Otpadne vode često sadrže organske tvari niske molekulske mase kao što su mliječna kiselina, glicerol, etanol i octena kiselina, dok od obojenih spojeva prevladava melanoidin (oko 2%). Melanoidin (C₁₇₋₁₈H₂₆₋₂₇O₁₀N) nastaje kao proizvod neenzimskih reakcija između reducirajućih šećera i amino spojeva u tzv. Maillardovoj reakciji pri temperaturi >50°C i pH između 4 i 7. Nadalje, sastoji se od nisko do visokomolekularnih polimera koji su negativno nabijeni zbog disocijacije karboksilnih kiselina i fenolnih grupa. Melanoidini se ponašaju kao anionski hidrofilni polimeri koji mogu formirati stabilne komplekse s metalnim kationima kao što su željezo, bakar, cink. Osim melanoidina, alkoholna đibra također u manjem udjelu sadrži i druge obojene spojeve kao što su: fenoli, karamel i melanini (Agrawal et al., 2010.).

4. TOKSIČNI UČINCI

Zbog svoje strukturne kompleksnosti, tamne boje i izraženog mirisa destilerijske otpadne vode predstavljaju ozbiljnu prijetnju kopnenim i vodenim eko sustavima (Agarwal et al., 2010.). Ako se takve vode ispuste u vodeni okoliš dolazi do narušavanja biljnog i životinjskog svijeta, odnosno sunčeve zrake ne mogu prodrijeti u vode, što dovodi do smanjene fotosintetske aktivnosti i koncentracije kisika. Nadalje, zbog mogućeg stvaranja kompleksa između melanoidina i metalnih iona prisutnih u vodi, ispuštanje efluenta s visokim udjelom melanoidina može utjecati na biogeokemijski ciklus mnogih komponenata prirodnih vodotoka (Chandra et al., 2008.). Također, visok sadržaj hranjivih soli dušika (1660–4200 mg/L), fosfora (225–3038 mg/L) i kalija (9600–17,475 mg/L) može dovesti do eutrofikacije vodnih tijela (Kumar et al., 1997.; Mahimairaja i Bolan, 2004.).

Jak ekotoksični učinak destilerijskih otpadnih voda (prije i nakon obrade) je potvrđen na slatkovodnim ribama, *Lebistes reticulatus* (Kumar et al., 1995.). Smrtnost organizama, kao i povećanje različitih promjena u ponašanju se povećavala s porastom koncentracije efluenta. Osim na ribama, također je potvrđen izuzetno jak toksični učinak na zoo i fito plankton, što je direktno povezano s kemijskim sastavom efluenta.

Khargarot et al. (1985) su potvrdili jak toksični učinak destilerijske otpadne vode na slatkovodnim vrstama *Lebistes reticulatus*, *Lymnaea luteola*, *Lymnaea acuminata* i *Viviparus bengalensis*. LC₅₀ za 96-satnu izloženost se kretala od 10,77 do 3,72 % otpadne vode u mediju. Toksični učinak je rastao s porastom vremena izloženosti i stupnjem opterećenosti efluenta.

Izlaganje somova, *Channa punctatus*, različitim udjelima destilerijske otpadne vode je rezultiralo operkularnom aktivnošću i drugim promjenama tipičnim za anoksične uvjete pri udjelima većim od 50% (Kumar i Gopal, 2001.).

Prisutnost anorganskih i organskih zagađivala u destilerijskoj otpadnoj vodi je uzrokovala hipoksične uvjete te posljedično ireverzibilne promjene na škrgamma slatkovodnih

riba, *Labeo rohita* što je dovelo do smanjene opskrbe kisikom i konačno gušenja (Saxena i Chauhan, 2003.).

24-satna izloženost riba *Poecilia velifera* destilerijskoj otpadnoj vodi je uzrokovala 100%-tnu smrtnost organizama (Padma Priya i Murugesan, 2014.). Potrebno je naglasiti da su u ovom istraživanju korištene otpadne vode s koncentracijama karakterističnih pokazatelja i nekoliko stotina puta nižim u odnosu na prosječne vrijednosti iz svjetske literature.

Snažan ekotoksični učinak koji je rastao proporcionalno porastu koncentracije otpadnog efluenta je također potvrđen na slatkovodnim rakovima, *Barythephusa guerini* (Matkar i Gangotri, 2003.).

Mutageni učinak destilerijske otpadne vode nakon postupka anaerobne obrade je potvrđen Ames testom na soju *Salmonella typhimurium* TA98 sa ili bez metaboličke aktivacije sa S9-frakcijom. Ovaj efluent se također pokazao genotoksičnim na vrsti *Allium cepa*, gdje je potvrđen značajno viši broj kromosomskih aberacija i mikronukleusa u odnosu na kontrolu (Oñate et al., 2015.). Uzorci podvrgnuti daljnjim stupnjevima pročišćavanja (aerobna razgradnja pa zatim Fenton oksidacija) također su pokazivali genotoksični učinak.

Ispuštanje destilerijske otpadne vode u tlo uzrokuje snažan toksični učinak na biljke uslijed povećanja kiselosti tla, smanjenja biodostupnosti mangana te inhibicije klijavosti (Kumar et al., 1997.). Svega 5%-tni udio destilerijske otpadne vode je pokazao snažan inhibicijski učinak na klijavost i rast biljke *Vigna radiata* (Kannan i Upreti, 2008.).

Sharma (2013.) je također potvrdio značajan inhibični učinak destilerijske otpadne vode na klijavost soje (*Cicer arietinum*) i mungo graha (*Phaseolus mungo*).

Ispuštanje destilerijskih otpadnih voda u tlo bez odgovarajuće obrade i monitoringa također može imati značajan negativan utjecaj na kvalitetu podzemne vode bilo zbog unosa onečišćenja već prisutnih u otpadnoj vodi, te također zbog izlučivanja anorganskih i organskih tvari iz tla pod djelovanjem kiselog efluenta (Jain et al., 2005.).

Navodnjavanje površina neobrađenom destilerijskom vodom je uzrokovalo značajan negativan utjecaj na mikrobnu floru tla (Juwarakar i Dutta, 1990.) kroz značajno smanjenje broja *Rhizobium* i *Azotobacter* bakterija koje fiksiraju dušik. Nešto niži, ali još uvijek značajan toksični učinak, su pokazivale i vode koje su prošle postupak anaerobne obrade.

Iz svega navedenog moguće je zaključiti da ovakvi efluenti zahtijevaju visok stupanj obrada prije sigurnog ispuštanja u okoliš.

5. METODE OBRADNE

5.1. Biološka obrada

5.1.1. Anaerobna obrada

Anaerobna razgradnja se provodi bez prisustva kisika, a provode ju anaerobni mikroorganizmi, uglavnom bakterijske vrste koje imaju nižu stopu rasta u odnosu

na aerobne mikroorganizme. Iako postoje određene varijacije, glavni stupnjevi u procesu anaerobne obrade su hidroliza, acidogeneza i metanogeneza, pri čemu ova posljednja ima najznačajniju ulogu. Visok udio organskog opterećenja u destilerijskim otpadnim vodama čini anaerobnu obradu prihvatljivijim rješenjem u odnosu na ostale biološke metode.

Od svih anaerobnih postupaka obrade destilerijskih otpadnih voda anaerobne lagune spadaju u najjednostavnije. Subba Rao (1972.) koristeći dvije anaerobne lagune u seriji uspio je spustiti vrijednost BPK_5 na 600 mg/L. Međutim, iako efikasne u uklanjanju organskog onečišćenja lagune zauzimaju velike površine, izvor su neugodnih mirisa, a postoji i mogućnost onečišćenja podzemnih voda (Pathade, 1999.), što su i glavni razlozi za njihovu ograničenu uporabu.

Visokoučinkoviti anaerobni reaktori imaju značajnu primjenu u obradi destilerijskih otpadnih voda (Lata et al., 2002.), a prednost im je mogućnost odvajanja hidrauličkog vremena zadržavanja (eng. *Hydraulic Retention Time*, HRT) od SRT-a (eng. *Solid Retention Time*), što omogućuje da se sporo rastući anaerobni mikroorganizmi zadrže u reaktoru neovisno o protoku otpadne vode. Od anaerobnih reaktora sa suspendiranim slojem mikroorganizama za obradu destilerijskih otpadnih voda najčešće se primjenjuje UASB reaktor (eng. *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*).

Primjenom UASB reaktora postignuto je 75%-tno smanjenje vrijednosti KPK iz otpadnih voda od destilacije melase iz šećerne trske (Goodwin i Stuart, 1994.), dok je smanjenje vrijednosti KPK iz destilerijskih otpadnih voda iz proizvodnje viskija iznosilo 90% (Sanchez Riera et al., 1985.). U oba slučaja ulazni efluent je zahtijevao razrijeđenje prije procesa obrade zbog prisutnosti inhibitornih tvari kao što su: spojevi sumpora, ioni kalija i kalcija te slobodni vodik. Smanjenje vrijednosti KPK preko 90% iz destilerijske otpadne vode također su postigli Wolmarans i de Villiers (2002.). U većini UASB sustava provodi se anaerobna razgradnja u mezofilnim uvjetima rada, odnosno razgradnju provode mezofilni mikroorganizmi. Međutim, pri većim temperaturama (termofilna faza) postiže se veća metanogena aktivnost, ali se troši i više energije što nije ekonomski isplativo. Primjena mezofilnih mikroorganizama u termofilnom UASB reaktoru je rezultirala 85%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK pri opterećenju od 30 kg (KPK)/m³/d (Syutsubo et al., 1997.). Rezultati istraživanja Wiegant et al. (1985.) ukazuju da je prilikom provođenja anaerobne razgradnje vrlo otperećene otpadne vode (86,4 kg (KPK)/m³/d) termofilnim uvjetima postignuto 60%-tno smanjenje vrijednosti KPK. Anaerobnom razgradnjom u termofilnim uvjetima postignuto je smanjenje vrijednosti KPK od 39 do 67%, a BPK_5 više od 80% iz destilerijske otpadne vode opterećene visokim vrijednostima slabo razgradljive organske tvari (Harada et al. 1996.).

Uz UASB reaktore, anaerobni reaktori s fiksnim biokatalitičkim slojem se također često rabe za obradu

destilerijskih otpadnih voda. Prednost ovih reaktora se očituje u imobilizaciji mikroorganizama na neki inertni nosač, čime se smanjuje gubitak biomase i poboljšava bakterijska aktivnost po jedinici volumena reaktora. Štoviše, ovi reaktori omogućavaju veću učinkovitost uklanjanja organskih pokazatelja izraženih kao KPK pri niskom HRT te višu toleranciju mikroorganizama na toksične tvari i naglu promjenu organskog opterećenja. Primjenom reaktora s fiksnim slojem nosača mikroorganizama od poliuretana, opeke, zrnatog aktivnog ugljena, polivinil klorida i drugih plastičnih nosača, smanjenje vrijednosti KPK iz destilerijskih otpadnih voda se kretalo između 67 i 98% (Bories et al., 1988.; Seth et al., 1995.; Goyal et al., 1996.; Vijayaraghavan i Ramanujam, 2000.).

Primjenom anaerobnog FBR-a (eng. *Fluidized Bed Reactor*) s dodatkom perlita kao nosača mikroorganizama uklonjeno je između 75 i 95% ukupnog organskog ugljika iz destilerijske otpadne vode (Garcia-Bernet et al., 1998.).

Dvostupanjskom anaerobnom razgradnjom postižu se znatno bolji rezultati u uklanjanju organske tvari. Blonskaja et al. (2003.) odvajanjem acidogene od metanogene faze su postigli 93%-tno smanjenje vrijednosti KPK te veću koncentraciju bioplina u odnosu na jednofaznu obradu. Yeoh (1997.) je postigao čak trostruko povećanje koncentracije bioplina u dvofaznom odnosu na jednofazni anaerobni proces te 65%-tno smanjenje vrijednosti KPK iz destilerijske otpadne vode. Boopathy i Tilche (1991.) su postigli 77%-tno smanjenje vrijednosti KPK u trostupanjskom hibridnom reaktoru. Međutim, ulazni efluent je bilo potrebno razrijediti od 3 do 12 puta te dodati hranjive soli.

5.1.2 Aerobna obrada

Aerobna obrada kao samostalna metoda nije ekonomski isplativa za obradu destilerijskih otpadnih voda obzirom na visoku potrošnju energije za potrebe aeracije, hlađenja i sl. te aerobnom razgradnjom nastaje velika količina mulja koji zahtijeva daljnju obradu prije konačnog odlaganja ili ponovne upotrebe. Naime, aerobnom obradom 50% organske tvari izražene kao KPK se pretvara u mulj (Sennitt, 2005.). Stoga se aerobni postupci koriste za obradu otpadne vode koja je prošla odgovarajući stupanj anaerobne razgradnje.

Među aerobnim procesima, umjetne lagune se često primjenjuju za obradu destilerijskih otpadnih voda. Proces pročišćavanja u umjetnoj laguni se provodi pomoću močvarnih biljaka koje apsorbiraju organske 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 destilerijskih 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 učinka na biljne sustave korištene za pročišćavanje. Billore et

al. (2001.) korištenjem rogoza (*Typha latifolia*) i trske (*Phragmites karka*) u laguni s horizontalnim strujanjem, uz prosječno vrijeme zadržavanja od 14,4 dana su postigli smanjenje vrijednosti KPK za 64%, BPK₅ za 85%, ukupne suspendirane tvari (UST) za 42% i fosfora za 79% iz anaerobno predobrađene destilerijske otpadne vode. Trivedy i Nakate, 2000. navode da su nakon svega 10 dana zadržavanja u laguni s rogozom uklonili 78% KPK iz razrijeđene destilerijske otpadne vode, dok je učinkovitost uklanjanja BPK₅ za isto vrijeme zadržavanja iznosila 47%.

Od ostalih aerobnih procesa oni na bazi aktivnog mulja nalaze čestu primjenu u obradi anaerobno predobrađene destilerijske otpadne vode. Torrijos i Moletta, (1997.) su primjenom sekvencijskog šaržnog reaktora smanjili vrijednost KPK za 93% te vrijednost BPK₅ za čak 97,5%. Primjenom rotirajućeg aerobnog reaktora na anaerobno predobrađenu otpadnu vodu smanjena je vrijednost KPK za 46%.

5.1.3. Uklanjanje toksičnih spojeva i boje biološkim postupcima

Smanjenje toksičnosti

Obzirom da destilerijska otpadna voda može sadržavati za mikroorganizme toksične spojeve kao što su polifenoli, istraživanja je primjena čistih kultura aerobnih mikroorganizama otpornih na toksični učinak destilerijske otpadne vode. Jimenez et al., 2003. primjenom plijesni *Penicillium decumbens* su postigli uklanjanje fenolnih spojeva za 74% te redukciju boje za 40%, čime je ovaj efluent postao znatno podložniji sljedećim fazama obrade. Kvasac *Geotrichum candidum* se također pokazao pogodnom vrstom za uklanjanje fenolnih spojeva (gentizinska kiselina, galna kiselina, kvercetin, p-kumarinska kiselina) iz destilerijskih otpadnih voda, čime je znatno poboljšana učinkovitost kasnije obrade anaerobnim procesima (Borja et al., 1993.).

Uklanjanje boje

Obzirom na vrlo nizak stupanj uklanjanja melanoidina (svega oko 6-7%), a time i boje konvencionalnim anaerobno-aerobnim procesima (Gonzalez et al., 2000.) brojni autori su ispitivali mogućnost primjene čistih kultura gljiva, bakterija i algi u svrhu uklanjanja boje iz destilerijskih otpadnih voda.

5.1.3.1. Uklanjanje organske tvari iz otpadne vode inokulacijom gljiva

Poznato je da gljive truljenjem koje uzrokuje bijelu trulež izlučuju ligninolitike enzime koji su sposobni razgraditi različite ksenobiotike i biološki slabo razgradljivo organsko onečišćenje. Među ovim gljivama najčešće su proučavane *Phanerochaete chrysosporium* i *Trametes versicolor* (Gonzales et al., 2000.). 80% boje je uklonjeno iz otopine koja je sadržavala sintetički melanoidin pomoću vrste *P. chrysosporium* JAG 40 (Kumar et al., 1998.). Pomoću vrste *T. versicolor*, koja proizvodi izvanstanične metabolite poput H₂O₂ i peroksidaze, uklonjeno je 82% boje iz destilerijske

otpadne vode bilo razgradnjom melanoidina (oko 90%) ili njegovom adsorpcijom na micelije (Dehorter i Blondeau, 1993.; Benito et al., 1997.). Također je utvrđeno da vrsta *Trametes* I-62 (CECT 20197) može značajno smanjiti toksičnost efluenta razgradnjom furana (Gonzalez et al., 2000.). Utvrđeno je da vrsta *Coriolus hirsutus* (Miyata et al., 1998.) također može razgraditi melanoidin pomoću proizvedenih izvanstaničnih metabolita vodikovog peroksida i peroksidaze (Miyata et al., 1998.). Primjenom *Coriolus hirsutus* uklonjeno je između 71 i 75% boje i 90% vrijednosti KPK iz destilerijske otpadne vode (Kumar et al., 1998.). Potvrđeno je da se uklanjanje boje iz otpadne vode pomoću vrste *Coriolus versicolor* Ps4a odvija preko razgradnje melanoidina, a ne djelomičnom transformacijom kromofora. Naime, prisutnost melanoidina inducira aktivnost unutarstaničnih enzima koji potiču lučenje metabolita potrebnih za razgradnju melanoidina (Aoshima et al., 1985.). Chopra et al. (2004.) su postigli uklanjanje boje za 53% iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode pomoću gljivice *C. versicolor*. Raghukumar et al. (2004.) korištenjem morske gljivice *Flavodon flavus* su uklonili 73% boje. Eksperimenti su potvrdili da navedene gljive pokazuju veću učinkovitost u uklanjanju boje iz sirove destilerijske otpadne vode u odnosu na onu koja je prošla odgovarajući stupanj anaerobno-aerobne obrade, što se može povezati s promjenama u kemijskoj strukturi melanoidina tijekom procesa obrade.

Za potrebe obrade destilerijskih otpadnih voda također su istraživane plijesni. Radi se o relativno sporo rastućim vrstama koje su više osjetljive na toksične tvari, ali lučenje različitih izvanstaničnih hidrolitičkih enzima olakšava im rast na škrobnim i celuloznim podlogama. Među plijesnima, *Aspergillus* sp. se najčešće primjenjuju u obradi otpadnih voda (Friedrich, 2004.). Primjenom vrsta *A. niveus* i *A. niger* je rezultiralo 60-69%-tnim smanjenjem boje te 75-95%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK. Nadalje, ova obrada je također imala pozitivan utjecaj na rast kukuruza (*Zea mays*) (Angayarkanni et al., 2003.; Miranda et al., 1996.). Primjenom izolata *A. niger* UM2 postignuto je 80%-tno uklanjanje boje iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode (Patil et al., 2003.). Slično tome, Inokulacijom *A. fumigatus* G-2-6 u destilerijsku otpadnu vodu pri 45°C uklonjeno je 75% melanoidina, a najpodložnije razgradnji su bile frakcije melanoidina najveće molekulske mase (Ohmomo et al., 1987.).

Osim bijelih gljiva truljenja i plijesni, kvasci su također primjenjivi za pročišćavanje destilerijskih otpadnih voda. Karakterizira ih brzi rast i manja osjetljivost na onečišćenje u odnosu na druge mikroorganizme, a nastala biomasa je visoke nutritivne vrijednosti (Friedrich, 2004.). Inokulacijom *Citeromyces* WR-43-6 u razrijeđenu destilerijsku otpadnu vodu je uklonjeno 75% boje i 76% vrijednosti BPK₅ (Sirianuntapiboon et al., 2004.a). Vrlo dobri rezultati su također postignuti pomoću vrsta *Hansenula* sp. (Shojaosadati et al., 1999.) koje osim razgradnje melanoidina za svoj metabolizam koriste laktat i acetat koji predstavljaju inhibitorne tvari u proizvodnji etanola.

Shodno tome, voda pročišćena posredstvom *Hansenula* se može tijekom fermentacije koristiti za razrjeđivanje te se na taj način smanjuje produkcija otpadne vode čak do 70%. Inokulacijom *Hansenula anomala* J 45-N-5 i I-44 izoliranih iz tla u destilerijsku otpadnu vodu postignuto je 74%-tno smanjenje ukupnog organskog ugljika (Moriya et al., 1990.). Kvasac *S. cerevisiae* je također pokazao obećavajuće rezultate u obradi destilerijskih otpadnih voda. Inokulacija čiste kulture *S. cerevisiae* u destilerijsku otpadnu vodu je rezultirala s 82,7% uklanjanjem boje i 84%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK iz anaerobno predobrađene vode (Selim et al., 1991.; Rajor et al., 2002.).

Pomoću soja *G. candidum* Dec 1 imobiliziranog na poliuretansku pjenu postignuto je 80% -tno uklanjanje boje iz razrijeđene destilerijske vode (Kim i Shoda, 1999.). Kombinacijom vrsta *Candida utilis* i *Trichoderma viridiae* uklonjeno je 89% vrijednosti KPK iz sirove destilerijske otpadne vode (Nudel et al., 1987.). Inokulacijom *Mycelia sterilia* D90 sirovu destilerijsku otpadnu vodu je rezultirala 91%-tnim uklanjanjem boje iz (Sirianuntapiboon et al., 1988.).

5.1.3.2. Uklanjanje organske tvari iz otpadne vode inokulacijom bakterija

Obrada nesterilnih otpadnih voda iz destilerija pomoću bakterijskih vrsta *Pseudomonas putida* i *Aeromonas* sp. u dvostupanjskom bioreaktoru je rezultirala značajnim smanjenjem vrijednosti KPK i boje. Lučenje vodikovog peroksida, kao izvanstaničnog metabolita predstavlja glavni mehanizam uklanjanja boje i vrijednosti KPK pomoću bakterije *P. putida* uz dodatak 1% glukoze, je u konačnici rezultiralo 44%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK i 66%-tnim uklanjanjem boje. Inokulacija *Aeromonas* sp. u destilerijsku otpadnu vodu je rezultirala 66%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK nakon 24-sata (Ghosh et al., 2002.).

Inokulacija *Aeromonas formicans* u destilerijsku otpadnu vodu je rezultirala uklanjanjem boje za 55% i vrijednosti KPK za 57% nakon 72 sata razgradnje (Jain et al. 2000).

Obrada nesterilnog uzorka destilerijske vode pomoću vrste *P. fluorescence* imobilizirane na poroznom celuloznom nosaču je rezultirala 66%-tnim uklanjanjem boje, dok je u slučaju korištenja sterilnog uzorka učinkovitost uklanjanja boje porasla na 90%. Korištenjem celuloznog nosača obloženog kolagenom učinkovitost uklanjanja boje je povećana na 94% (Dahiya et al., 2001.b). Prednost imobiliziranih stanica je u tome da se mogu ponovno koristiti, ali se njihova učinkovitost smanjuje s brojem ciklusa obrade.

Razgradnjom pomoću bakterije *Bacillus cereus* uočeno je 81%-tno smanjenje vrijednosti KPK i 75% smanjenje boje iz destilerijske otpadne vode (Jain et al. 2002.).

Razgradnjom pomoću acetogenih bakterija postignuto je 76%-tno uklanjanje boje iz sirove destilerijske otpadne vode (Sirianuntapiboon et al.

2004. b). Prednost ovih bakterijskih vrsta je sposobnost oksidacije melanoidina, a time i uklanjanja spojeva niske molekulske mase iz sirove otpadne vode te gotovo svih nisko i visoko molekularnih spojeva iz anaerobno predobrađene otpadne vode.

5.1.3.3. Uklanjanje organske tvari iz otpadne vode pomoću algi

Pročišćavanje anaerobno predobrađene destilerijske otpadne vode pomoću mikroalgi *Chlorella vulgaris*, a zatim *Lemna minuscula* je rezultiralo 52%-tnim smanjenjem boje (Valderrama et al., 2002.).

Razgradnjom pomoću cijanobakterije *Oscillatoria boryana* BDU 92181 uklonjeno je 60% boje iz otopine koja je sadržavala 5% melanoidina, što je moguće objasniti oksidacijom melanoidina pomoću vodikovog peroksida, hidroksil radikala i molekularnog kisika koje luči ova bakterija tijekom procesa fotosinteze (Kalavathi et al. 2001.). Osim navedenog, također je potvrđeno da cijanobakterije koriste melanoidin kao izvor dušik za svoj metabolizam. Cijanobakterije također izlučuju koloidne tvari poput lipopolisaharida, proteina polihidroksibutirata, polihidroksialkanoata i sličnih spojeva. Ovi spojevi posjeduju COO^- i OSO_3^- skupine koje mogu stvarati komplekse s kationskim djelovima organskih molekula, čime dolazi do flokulacije organske tvari u otpadnoj vodi. Vrlo visok stupanj uklanjanja boje (96%) iz destilerijske otpadne vode je postignut pomoću vrste *Oscillatoria*, dok su vrste *Lyngbya* i *Synechocystis* manje učinkovite, rezultirajući 81%-postotnim, odnosno 26%-tnim smanjenjem boje (Patel et al., 2001.). Kombinacijom navedenih triju vrsta cijanobakterija postignuto je uklanjanje boje za čak 98%.

5.2. Fizikalno-kemijska obrada

Destilerijske otpadne vode nakon standardne anaerobno-aerobne biološke obrade još uvijek mogu imati vrijednosti BPK_5 od 250 do 500 mg/L (Mall i Kumar, 1997.). Iako se ovim postupcima postiže visok stupanj smanjenja vrijednosti KPK, zbog vrlo niskog stupnja razgradnje melanoidina ove vode zadržavaju tamno-smeđu boju (nanç et al., 1999.). Naime, uz izuzetak odgovarajućih plijesni, kvasaca i gljiva koje mogu ukloniti boju kako je to opisano u poglavljima 5.1.3.1-5.1.3.3., konvencionalnom višestupanjskom biološkom obradom intenzitet boje vode se pojačava zbog re-polimerizacije obojenih spojeva poput melanoidina (Pena et al., 2003.). Fizikalno-kemijska obrada najčešće se koristi upravo za uklanjanje boje iz destilerijskih otpadnih voda koje su prošle odgovarajući stupanj biološke ili neke druge obrade.

5.2.1. Adsorpcija

Aktivni ugljen ima široku primjenu kao adsorbens za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari iz otpadne vode, ali relativno visoka cijena ograničava njegovu širu uporabu. Bernardo et al. (1997.) su postigli gotovo potpuno obezbojenje otopine sintetičkog melanoidina

pomoću komercijalno dostupnog aktivnog ugljena, kao i aktivnog ugljena proizvedenog od otpada šećerne trske.

Primjenom kemijski modificiranog aktivnog ugljena (0,6 g/100 mL vode; $t = 4$ h) je postignuto 50%-tno uklanjanje boje (Mane et al., 2006) iz originalne destilerijske otpadne vode je.

Gotovo potpuno obezbojenje (99%) anaerobno obrađene otpadne vode te $> 90\%$ -tno smanjenje vrijednosti BPK_5 i KPK je postignuto pomoću kolone punjene komercijalnim aktivnim ugljenom površine 1400 m^2/g pakiranog u kolonu (Chandra i Pandey, 2000.).

Potpuno suprotne rezultate su dobili Sekar i Murthy (1998.) te Mandal et al. (2003.), gdje se adsorpcija na aktivni ugljen pokazala potpuno neučinkovitom za pročišćavanje destilerijskih otpadnih voda. Adsorpcija na komercijalno dostupni praškasti aktivni ugljen je rezultirala smanjenjem boje za svega 18%. Međutim, kombinacijom koagulacije/flokulacije pomoću polielektrolita i adsorpcije na aktivni ugljen postignuto je gotovo potpuno obezbojenje efluenta (Sekar i Murthy, 1998.).

Ramteke et al. (1989.) korištenjem aktivnog ugljena proizvedenog iz otpadnih materijala komercijalnog naziva „pyrochar“ su postigli 98%-tno uklanjanje boje. Međutim, za isti stupanj uklanjanja boje potrebno je dodati značajno veću količinu ugljena u odnosu na komercijalni aktivni ugljen za isti stupanj uklanjanja.

Mall i Kumar (1997.) su uz dodatak 30 g/L aktivnog ugljena dobivenog iz otpadaka šećerne trske uklonili 58% boje, dok je s 20 g/L komercijalnog aktivnog ugljena postignuta učinkovitost uklanjanja od 80,7%.

Lalov et al. (2000.) su koristeći 10 g hitozana kao prirodnog ugljikohidratnog polimera i uz kontaktno vrijeme od 30 minuta postigli smanjenje vrijednosti boje za 98%, a KPK za čak 99%.

5.2.2 Koagulacija/flokulacija

Inanç et al. (1999.) su iz anaerobno predobrađene otpadne vode nakon 30 minuta obrade i dodatka vapna (10 g/L) uz istovremeno ozoniranje postigli smanjenje vrijednosti KPK za 82,5%, a boje za 67,6%, dok su se aluminijeve i željezove soli pokazale potpuno neučinkovite.

Suprotno tome, Migo et al. (1993.), korištenjem komercijalnog koagulant na bazi željeza $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ su uklonili 87% boje iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode.

Primjenom FeCl_3 ili AlCl_3 (40 g/L) u kombinaciji s 30 g/L CaO uklonjeno je iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode 93% boje. Visok stupanj uklanjanja može se povezati sa sposobnošću kalcijevih iona da destabiliziraju negativno nabijeni melanoidin. Dodatak CaO također je pozitivno utjecao na smanjenje koncentracije fluorida zbog taloženja fluorita (Migo et al. 1993.).

Gotovo potpuno uklanjanje boje (98%) iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode je postignuto primjenom konvencionalnih koagulanata poput FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ u alkalnim uvjetima (Pandey

et al., 2003.). Međutim, još bolji rezultati su postignuti kombinacijom organskog anionskog polielektrolita s FeSO_4 i CaO . Ova kombinacija je rezultirala 99%-tnim uklanjanjem boje, 87%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK i 92%-tnim smanjenjem vrijednosti BPK_5 .

Koagulacija pomoću 5 g/L sode i 3 g/L aluminij sulfata je rezultirala uklanjanjem 96% boje te 97%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK i BPK_5 iz anaerobno-aerobno obrađene destilerijske otpadne vode (Chandra i Singh, 1999.).

Koagulacija pomoću kiselog mulja s visokim udjelom željeza je rezultirala 98%-tnim uklanjanjem boje i 92%-tnim smanjenjem vrijednosti KPK iz destilerijske otpadne vode (Pandey et al., 2003.).

5.3. Oksidacijski procesi

Pena et al. (2003.) oksidacijom pomoću ozona su uklonili 80% boje iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode, dok se smanjenje vrijednosti KPK kretalo od 15 do 25%. Obrada zonom također poboljšava biorazgradivost efluenta. Međutim, ozon može razgraditi samo kromoforne skupine, ali ne i tamne polimerne spojeve (Alfafa et al., 2000.; Pena, et al., 2003.). Slični rezultati su dobiveni oksidacijom destilerijske otpadne vode pomoću klora, pri čemu je uklonjeno 97% boje (Mandal et al., 2003.).

Bolji rezultati u uklanjanju kako boje tako i smanjenju vrijednosti KPK se postižu kombinacijom ozona i UV zračenja, dok je kombinacija ozona i vodikovog peroksida pokazala vrlo slabu učinkovitost (Beltran et al., 1997.). Sangave i Pandit (2004.) su korištenjem ultrazvučne obrade i biološke oksidacije postigli 44%-tno smanjenje vrijednosti KPK. Kombinacijom mokre oksidacije zrakom i adsorpcije uklonjeno je iz destilerijske otpadne vode 94% sulfata te je postignuto 57%-tno smanjenje vrijednosti KPK, 72%-tno smanjenje vrijednosti BPK_5 , 83%-tno smanjenje vrijednosti UOU (Gaikwad and Naik, 2000.).

Fotokatalitička oksidacija pomoću sunčevog zračenja s titanijevim dioksidom (TiO_2) kao fotokatalizatorom se pokazala vrlo učinkovitom za obradu destilerijskih otpadnih voda, budući da dolazi do potpune mineralizacije organske tvari do CO_2 i H_2O . Ovom metodom uklonjeno je čak do 97% organskog opterećenja nakon svega 90 minuta (Kulkarni, 1998.).

5.4. Membranska obrada

Predobrađom destilerijske otpadne vode ultrafiltracijom pomoću keramičke membrane prije anaerobne digestije vrijednost KPK se smanjila za 50% a značajno je poboljšana i učinkovitost anaerobne obrade, vjerojatno zbog uklanjanja inhibitornih tvari.

Kumaresan et al. (2003.) su primjenom ELM metode (eng. *Emulsion Liquid Membrane*) s emulzijom tipa voda-ulje-voda za obradu destilerijske otpadne vode smanjili vrijednosti KPK i BPK_5 za 86%, odnosno 97% u destilerijskoj otpadnoj vodi.

De Wilde, 1987. je primjenom elektrodijalize postigao smanjenje ulazne vrijednosti kalija za 50–60%. Vlyssides et al. (1997.) primjenom elektrodijalize uporabom katode od nehrđajućeg čelika, anode od legure titana i 4% NaCl kao elektrolitita su uklonili 88% KPK pri pH 9,5.

Nataraj et al. (2006.) su iz destilerijske otpadne vode primjenom nanofiltracije pri tlaku od 30–50 bara smanjili vrijednosti ukupne otopljene tvari za 80%, vodljivosti za 95% i klorida za 45%. Daljnjom obradom pomoću reverzne osmoze smanjene su vrijednosti KPK, kalija i ukupne otopljene tvari za 99%.

5.5 Elektrokemijske metode

U zadnjih desetak godina intenziviraju se istraživanja vezana za primjenu različitih elektrokemijskih metoda u obradi destilerijskih otpadnih voda.

Guvena et al. (2009.) su elektrokemijskom obradom pomoću seta željezovih elektroda uz dodatak 50 g/L NaCl kao elektrolita iz destilerijske otpadne vode nakon 8 sati obrade postigli smanjenje vrijednosti KPK za 86,36%.

Visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja iz predobrađene destilerijske otpadne vode također je postignut primjenom elektrofenton oksidacije (Yavuz, 2007.). Primjenom željezove elektrode uz dodatak 0,3 M NaSO_4 kao elektrolita i 60 000 mg/L H_2O_2 pri pH 4 uklonjeno je 92,6% vrijednosti KPK i 88,7% vrijednosti ukupnog organskog ugljika.

Smanjenje vrijednosti KPK iz destilerijskih otpadnih voda između 84,6% i 98% je postignuto primjenom elektrokoagulacije pomoću seta aluminijevih elektroda (Khandegar i Saroh, 2014.). Nešto niži stupanj uklanjanja je postignut primjenom željezovih elektroda (od 76,9 % do 84,5 %).

Primjenom elektrooksidacije pomoću grafitnih elektroda uz dodatak NaCl kao elektrolita uklonjeno je iz destilerijske otpadne vode čak 93,5% vrijednosti BPK_5 , 85,2% vrijednosti KPK i 98,0% boje iz destilerijske otpadne vode (Manisankar et al., 2004.).

Thakur et al. (2009.) primjenom elektrokoagulacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika su uklonili 61,6% vrijednosti KPK i 98,4% boje iz biološki predobrađene destilerijske otpadne vode.

Kannan et al. (2006.) su primjenom elektrokoagulacije pomoću setova elektroda od aluminija i nehrđajućeg čelika uz dodatak aktivnog ugljena uklonili oko 80% vrijednosti KPK, oko 90% vrijednosti BPK_5 , 99% mutnoće i gotovo 100% boje nakon 60 minuta elektrokemijske obrade destilerijske otpadne vode.

Prasad i Srivastava (2009.) su primjenom anode od rutenijevog oksida presvučenog titanom i katode od nehrđajućeg čelika nakon 3 sata elektrooksidacije na pH 5,5 i dodatak 2,5 g/L NaCl kao elektrolita uklonili 81% KPK i 37% boje.

Elektrooksidacijom pomoću anode od spužvastog titana i Ti/RuO_2 katode na pH 1, uz dodatak 1,0 M NaCl kao elektrolita, je uklonjeno iz destilerijske otpadne vode oko 89,62% vrijednosti KPK i 92,24% boje (Piya-areetham et al., 2006.).

6. ZAKLJUČCI

Otpadne vode iz destilerija melase predstavljaju značajan rizik za sastavnice okoliša i prirode, budući da su karakterizirane visokim organskim opterećenjem niske biorazgradivosti, postojanom tamno-smeđom bojom, visokom vodljivošću, niskom pH vrijednošću te dokazanim visokim ekotoksičnim učinkom.

Kako bi se ove vode učinile neškodljivim za okoliš i prirodu te zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispušt u okoliš, potrebno je postići vrlo visok stupanj uklanjanja organskog onečišćenja (>99%), što je moguće postići jedino kombinacijom različitih postupaka obrade.

U praksi se najčešće primjenjuju različiti anaerobni postupci obrade. Prednosti anaerobnih bioloških postupaka se očituju u značajnom smanjenju vrijednosti organskih pokazatelja (KPK, BPK₅), smanjenju troškova obrade zbog mogućnosti energetskog iskorištavanja metana nastalog kao nusprodukta obrade te manjoj produkciji mulja.

S druge strane, anaerobna obrada je spor proces koji zahtijeva dugu prilagodbu mikroorganizama (oko 4 mjeseca). Isto tako, ovom metodom se ne uklanja boja. Dapače, zbog re-polimerizacije obojenih spojeva boja pročišćene vode u odnosu na nepročišćenu je znatno intenzivnija. Proces gotovo redovito zahtijeva razrjeđivanje efluenta od jedan do tri puta kako bi se osigurali povoljni uvjeti za rast mikroorganizama, što znatno povećava utrošak vode po litri proizvedenog alkohola koja je ionako vrlo velika (čak do 15 L po litri proizvedenog alkohola).

Iako se aerobnom obradom mogu značajno smanjiti vrijednosti organskih pokazatelja, proces zahtijeva značajan utrošak energije, a slično kao i kod anaerobnih procesa ne može ukloniti boju otpadne vode. U tu svrhu su razvijene posebne monokulture gljiva, bakterija i algi koje mogu značajno smanjiti, pa čak i potpuno ukloniti boju, budući da luče izvanstanične metabolite koji su sposobni oksidirati organske spojeve koji su nosioci boje u destilerijskim otpadnim vodama. Međutim, neki od ovih organizama za svoj rast zahtijevaju dodatak dušika ili ugljika, budući da za svoj metabolizam ne mogu iskorištavati ugljik iz organskih spojeva, već

prisutnih u efluentu. Jedna od mogućnosti je korištenje mikroorganizama koji mogu iskorištavati ugljik iz otpadne vode. Sljedeći nedostatak ovih mikroorganizama je da zahtijevaju visok stupanj razrjeđenja otpadne vode (obično do 1:10 puta za sirovu vodu te 1:16 do 1:2 puta za biološki predobrađenu vodu) kako bi se postigla optimalna mikroba aktivnost, što je moguće prevladati primjenom fizikalno-kemijske predobrade.

Fizikalno-kemijskom obradom biološki predobrađene otpadne vode se postiže visok stupanj uklanjanja boje i organskih pokazatelja. Međutim, ove metode zahtijevaju visok utrošak kemikalija i generiraju veliku količinu otpadnog mulja koji zahtijeva daljnje zbrinjavanje. Visoka cijena komercijalnih adsorbensa kao što je aktivni ugljen je svakako ograničavajući faktor za njegovu širu upotrebu u obradi destilerijskih otpadnih voda.

Oksidacija ozonom i ultrazvučna obrada povećavaju biorazgradljivost otpadne vode, čime je ona podložnija sljedećim fazama obrade (anaerobno-aerobnim procesima). Međutim, zbog visokog utroška energije ove metode nisu ekonomski opravdane za obradu tako velikih količina otpadne vode.

Nanofiltracijom i reverznom osmozom se postiže visok stupanj uklanjanja kako organskih tako i anorganskih pokazatelja, a pročišćena voda se može ponovo koristiti. Nedostatak ovih metoda je visok utrošak energije te obraštaj koji zahtijeva čestu zamjenu membrana te visok stupanj predobrade prije korištenja membranskih procesa.

Elektrokemijskom obradom postiže se visok stupanj uklanjanja organskih pokazatelja i boje. Međutim, nedostatak metoda je visok utrošak energije po volumenu pročišćene vode i potreba dodavanja velike količine elektrolita.

Iz svega navedenog je moguće zaključiti da ni jedna od navedenih metoda zasebno ne može pročititi destilerijske otpadne vode do vrijednosti pokazatelja pogodnih za siguran ispušt u okoliš. Zbog velike količine ovog efluenta ekonomski najprihvatljivija je kombinacija anaerobno-aerobne obrade u svrhu uklanjanja organske tvari i završne obrade pomoću posebnih mikrobnih monokultura u svrhu uklanjanja boje. ■

LITERATURA

- Agarwal R.; Lata S.; Gupta M.; Singh, P. (2010.): Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant: A Review. *Journal of Environmental Biology*, 31, 521-528.
- Alfafara C.G.; Migo V.P.; Amrante J.A.; Dallo R.F.; Matsumara, M. (2000.): Ozone treatment of distillery slop waste. *Water Science and Technology*, 42 (3-4), 193-198.
- Angayarkanni J.; Palaniswami M.; Swaminathan, K. (2003.): Biotreatment of distillery effluent using *Aspergillus niveus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70 (2), 268-277.
- Aoshima I.; Tozawa Y.; Ohmomo S.; Ueda, K. (1985.): Production of decolorizing activity for molasses pigment by *Coriolus versicolor* Ps4a. *Agricultural and Biological Chemistry*, 49 (7), 2041-2045.
- Benito G.G.; Miranda M.P.; de los Santos, D.R. (1997.): Decolorization of wastewater from an alcoholic fermentation process with *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology*, 61 (1), 33-37.
- Bernardo E.C.; Egashira R.; Kawasaki, J. (1997.): Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. *Carbon*, 35 (9), 1217-1221.

- Billore S.K.; Singh N.; Ram H.K.; Sharma J.K.; Singh V.P.; Nelson R.M.; Dass, P. (2001.): Treatment of molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India. *Water Science and Technology*, 44 (11–12), 441–448.
- Blonskaja V.; Menert A.; Vilu, R. (2003.): Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste. *Advances in Environmental Research*, 7 (3), 671–678.
- Boopathy R.; Tilche, A. (1991.): Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor. *Water Research*, 25 (7), 785–790.
- Bories A.; Raynal J.; Bazile, F. (1988.): Anaerobic digestion of highstrength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. *Biological Wastes*, 23 (4), 251–267.
- Borja R.; Martín A.; Maestro R.; Luque M.; Duran, M.M. (1993.): Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitors. *Bioresource Technology*, 45 (2), 99–104.
- Chandra R.; Singh, H. (1999.): Chemical decolorization of anaerobically treated distillery effluent. *Indian Journal of Environmental Protection*, 19 (11), 833–837.
- Chandra R.; Pandey, P.K. (2000.): Decolorization of anaerobically treated distillery effluent by activated charcoal adsorption method. *Indian Journal of Environmental Protection*, 21 (2), 134–137.
- Chandra R.; Bharagava R.N.; Rai, V. (2008.): Melanoidin as major colorant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresources Technology*, 99, 4648–4660.
- Chopra P.; Singh D.; Verma V.; Puniya, A.K. (2004.): Bioremediation of melanoidin containing digested spentwash from cane-molasses distillery with white rot fungus *Coriolus versicolor*. *Indian Journal of Microbiology*, 44 (3), 197–200.
- Dahiya J.; Singh D.; Nigam, P. (2001. b): Decolorization of molasses wastewater by cells of *Pseudomonas fluorescens* immobilized on porous cellulose carrier. *Bioresource Technology*, 78 (1), 111–114.
- Dehorter B.; Blondeau, R. (1993.) Isolation of extracellular Mn-dependent enzyme mineralizing melanoidins from the white rot fungus *Trametes versicolor*. *FEMS Microbiology Letters*, 109, 117–122.
- de Wilde, F.G.N. (1987.): Demineralization of a molasses distillery wastewater. *Desalination*, 67, 481–493.
- Friedrich, J. (2004.): Bioconversion of distillery waste. In: Arora, D.K. (Ed.), *Fungal Biotechnology in Agricultural, Food and Environmental Applications*. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 431–442.
- Gaikwad R.W.; Naik, P.K. (2000.): Technology for the removal of sulfate from distillery wastewater. *Indian Journal of Environmental Protection*, 20 (2), 106–108.
- Garcia-Bernet D.; Buffiere P.; Elmaleh S.; Moletta, R. (1998.): Application of the down-flow fluidized bed to the anaerobic treatment of wine distillery wastewater. *Water Science and Technology*, 38 (8–9), 393–399.
- Ghosh M.; Ganguli A.; Tripathi, A.K. (2002.): Treatment of anaerobically digested distillery spentwash in a two-stage bioreactor using *Pseudomonas putida* and *Aeromonas* sp. *Process Biochemistry*, 37 (8), 857–862.
- Gonzalez T.; Terron M.C.; Yague S.; Zapico E.; Galletti G.C.; Gonzalez, A.E. (2000.): Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry monitoring of fungal-biotreated distillery wastewater using *Trametes* sp. I-62 (CECT 20197). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14 (15), 1417–1424.
- Goodwin, J.A.S.; Stuart, J.B., (1994.): Anaerobic digestion of malt whisky distillery pot ale using upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology*, 49 (1), 75–81.
- Goyal S.K.; Seth R.; Handa, B.K. (1996.): Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash. *Bioresource Technology*, 56 (2–3), 239–244.
- Guvena G.; Perendecib A.; Tanyolac A. (2009.): Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 151, 149–159.
- Harada H.; Uemura S.; Chen A.C.; Jayadevan, J. (1996.): Anaerobic treatment of a recalcitrant wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology*, 55 (3), 215–221.
- Inanc B.; Ciner F.; Ozturk, I. (1999.): Color removal from fermentation industry effluents. *Water Science and Technology*, 40 (1), 331–338.
- Jain N.; Prajapati S.K.; Minocha A.K.; Verma, C.L. (2000.): Batch studies on the degradation of spentwash from distilleries. *Indian Journal of Environmental Protection*, 21 (2), 122–126.
- Jain N.; Minocha A.K.; Verma, C.L. (2002.) Degradation of predigested distillery effluent by isolated bacterial strains. *Indian Journal of Experimental Biology*, 40, 101–105.
- Jain N.; Bhatia A.; Kaushik R.; Kumar S.; Joshi H.C.; Pathak, H. (2005.): Impact of post methanation distillery effluent irrigation on ground water quality. *Environmental Monitoring and Assessment*, 110, 243–255.
- Jimenez A.M.; Borja R.; Martín, A. (2003.): Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*, 38 (9), 1275–1284.
- Jimenez A.M.; Borja R.; Martín, A. (2004.): A comparative kinetic evaluation of the anaerobic digestion of untreated molasses and molasses previously fermented with *Penicillium decumbens* in batch reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 18 (2), 121–132.
- Juwarakar A.; Dutta, S.A. (1990.): Impact of distillery effluent application to land on soil microflora. *Environmental Monitoring and Assessment*, 15, 201–210.
- Kannana N.; Karthikeyan G.; Tamilselvan, N. (2006.): Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and

- without activated *Areca catechu* nut carbon. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1803–1809.
- Kannan A.; Upreti, R.K. (2008.): Influence of distillery effluent on germination and growth of mung bean (*Vigna radiata*) seeds. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 609–615.
- Kalavathi D.F.; Uma L.; Subramanian, G. (2001.): Degradation and metabolization of the pigment-melanoidin in a distillery effluent by the marine cyanobacterium *Oscillatoria boryana* BDU 92181. *Enzyme and Microbial Technology*, 29 (4–5), 246–251.
- Khandegar V.; Saroh, A.K. (2014.): Treatment of Distillery Spentwash by Electrocoagulation. *Journal of Clean Energy Technologies*, 2(3), 244–247.
- Khargarot B.S.; Rao P.S.; Shekhawat S.S.; Durve, V.S. (1985.): Acute Toxicity of Distillery Effluent on a Freshwater Fish and Three Pond Snails. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 13(1), 53–58.
- Kim S.J.; Shoda, M. (1999.): Batch decolorization of molasses by suspended and immobilized fungus of *Geotrichum Candidum* Dec 1. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 88 (5), 586–589.
- Kulkarni, A.K. (1998.): Solar assisted photocatalytic oxidation of distillery waste. *Indian Chemical Engineer*, 40 (2), 169–172.
- Kumaresan T., Sheriffa Begum K.M.M.; Sivashanmugam P.; Anantharaman N.; Sundaram, S. (2003.): Experimental studies on treatment of distillery effluent by liquid membrane extraction. *Chemical Engineering Journal*, 95 (1–3), 199–204.
- Kumar S.; Sahay S.S.; Sinha, M.K. (1995.): Bioassay of distillery effluent on Common Guppy, *Lebistes reticulatus* (Peter). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 54, 309–316.
- Kumar V.; Wati L.; Nigam P.; Banat I.M.; MacMullan G.; Singh D.; Marchant, R. (1997.): Microbial decolorization and bioremediation of anaerobically digested molasses spent wash effluent by aerobic bacterial culture. *Microbios*, 89, 81–90.
- Kumar V.; Wati L.; Nigam P.; Banat I.M.; Yadav B.S.; Singh D.; Marchant, R. (1998.): Decolorization and biodegradation of anaerobically digested sugarcane molasses spentwash effluent from biomethanation plants by white-rot fungi. *Process Biochemistry*, 33 (1), 83–88.
- Kumar S.; Gopal, K. (2001.): Impact of distillery effluent on physiological consequences in the freshwater teleost *Channa punctatus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66, 617–622.
- Lalov I.G.; Guerginov I.I.; Krysteva A.; Fartsov, K. (2000.): Treatment of wastewater from distilleries with chitosan. *Water Research*, 34 (5), 1503–1506.
- Lata K.; Kansal A.; Balakrishnan M.; Rajeshwar, K.V.; Kishore, V.V.N. (2002.): Assessment of biomethanation potential of selected industrial organic effluents in India. *Resources, Conservation and Recycling*, 35 (3), 147–161.
- Licht F.O. (2015.): Ethanol Industry Outlook 2008–2014. Renewable Fuels Association, reports. www.ethanolrfa.org/pages/annual-industry-outlook
- Mahimairaja, S.; Bolan, N.S.; 2004. Problems and prospects of agricultural use of distillery spentwash in India. In: Third Australian and New Zealand Soil Science Societies Joint Conference, Sydney, Australia, 5–9 December 2004.
- Manisankar P.; Rani C.; Viswanathan, S. (2004.): Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent. *Chemosphere*, 57, 961–966.
- Mall I.D.; Kumar, V. (1997.): Removal of organic matter from distillery effluent using low cost adsorbent. *Chemical Engineering World XXXII*, (7), 89–96.
- Mandal A.; Ojha, K.; Ghosh, D.N. (2003.): Removal of color from distillery wastewater by different processes. *Indian Chemical Engineer Section B*, 45 (4), 264–267.
- Mane J.D.; Modi, S.; Nagawade, S.; Phadnis, S.P.; Bhandari, V.M. (2006.): Treatment of spentwash using chemically modified bagasse and color removal studies. *Bioresource Technology*, 97 (14), 1752–1755.
- Manisankar P.; Rani C.; Viswanathan, S. (2004.): Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent. *Chemosphere*, 57, 961–966.
- Matkar L.S.; Gangotri, M.S. (2003.): Acute toxicity tests of sugar industrial effluents on the freshwater crab, *Barytelphusa guerini* (H. Milne Edwards) (Decapoda, Potamidea). *Pollution Research*, 22, 269–276.
- Migo V.P.; Matsumara M.; Rosario E.J.D.; Kataoka, H. (1993.): Decolorization of molasses wastewater using an inorganic flocculant. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 75 (6), 438–442.
- Miranda M.P.; Benito G.G.; Cristobal N.S.; Nieto, C.H. (1996.): Color elimination from molasses wastewater by *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 57 (3), 229–235.
- Miyata N.; Iwahori K.; Fujita, M., (1998.): Manganese-independent and manganese-dependent decolorization of melanoidin by extracellular hydrogen peroxide and peroxidases from *Coriolus hirsutus* pellets. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 85 (5), 550–553.
- Moriya K.; Iefuji H.; Shimoi H.; Sato S.I.; Tadenuma, M. (1990.): Treatment of distillery wastewater discharged from beet molasses spirits production using yeast. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 69 (2), 138–140.
- Nataraj S.K.; Hosamani K.M.; Aminabhavi, T.M. (2006.): Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes. *Water Research*, 40 (12), 2349–2356.
- Ohmomo S.; Kaneko Y.; Sirianuntapiboon S.; Atthasampunna P.; Nakamura, I. (1987.): Decolorization of molasses wastewater by thermophilic strain *Aspergillus fumigatus* G-2-6. *Agricultural and Biological Chemistry*, 51 (12), 3339–3346.
- Oñate J.; Arenas A.; Ruiz A.; Rivera K.; Peláez, C. (2015.): Evaluation of Mutagenic and Genotoxic Activity in

- Vinasses Subjected to Different Treatments. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 144–148.
- Padma Priya C.; Murugesan, S. (2014.): Toxicity testing of the distillery effluent (untreated and treated) through *Poecilia velifera*. *International Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 3 (2), 51–54.
- Pandey R.A.; Malhotra S.; Tankhiwale A.; Pande S.; Pathe P.P.; Kaul, S.N. (2003.): Treatment of biologically treated distillery effluent— a case study. *International Journal of Environmental Studies*, 60 (3), 263–275.
- Patel A.; Pawar R.; Mishra S.; Tewari, A. (2001.): Exploitation of marine cyanobacteria for removal of color from distillery effluent. *Indian Journal of Environmental Protection*, 21 (12), 1118–1121.
- Pathade, G.R. (1999.): A review of current technologies for distillery wastewater treatment. In: Goel, P.K. (Ed.), *Advances in Industrial Wastewater Treatment*. Technoscience Publications, Rajasthan, India, pp. 180–239.
- Patil P.U.; Kapadnis B.P.; Dhamankar, V.S. (2003.): Decolorization of synthetic melanoidin and biogas effluent by immobilized fungal isolate of *Aspergillus niger* UM2, *All India Distiller's Association (AIDA) Newsletter*, 53–56.
- Pena M.; Coca M.; Gonzalez R.; Rioja R.; Garcia, M.T. (2003.): Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*, 51 (9), 893–900.
- Piya-areetham P., Shenchunthichai K., Hunsom, M. (2006.): Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. *Water Research*, 40, 2857 – 2864.
- Prasad R.K.; Srivastava, S.N. (2009.): Electrochemical degradation of distillery spent wash using catalytic anode: Factorial design of experiments. *Chemical Engineering Journal*, 146, 22–29.
- Raghukumar C.; Mohandass C.; Kamat S.; Shailaja, M.S. (2004.): Simultaneous detoxification and decolorization of molasses spentwash by the immobilized white rot fungus *Flavodon flavus* isolated from the marine habitat. *Enzyme and Microbial Technology*, 35 (2–3), 197–202.
- Rajor R.; Singh R.; Mathur, R.P. (2002.): Color removal of distillery waste by *Saccharomyces*. *Indian Journal of Environmental Protection*, 22 (12), 1241–1252.
- Ramteke D.S.; Wate S.R.; Moghe, C.A. (1989.): Comparative adsorption studies of distillery waste on activated carbon. *Indian Journal of Environmental Health*, 31 (1), 17–24.
- Sanchez Riera F.; Cordoba P.; Sineriz, F. (1985.): Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugarcane molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, 27 (12), 1710–1716.
- Sangave P.C.; Pandit, A.B. (2004.): Ultrasound pretreatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (3–4), 197–203.
- Satyawali Y.; Balakrishnan, M. (2008.): Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, 86, 481–497.
- Saxena K.K.; Chauhan, R.R.S. (2003.): Oxygen consumption in fish, *Labeo rohita* (HAM.) caused by distillery effluent. *Ecology Environment and Conservation*, 357–360.
- Sekar D.; Murthy, D.V.S. (1998.): Color removal of distillery spentwash by adsorption technique. *Indian Chemical Engineer, Section A*, 40 (4), 176–181.
- Selim M.H.; Elshafe, A.M.; El-Diwanly, A.I. (1991.): Production of single cell protein from yeast strains grown in Egyptian vinasse. *Bioresource Technology*, 36 (2), 157–160.
- Sennitt, T. (2005.): Emissions and economics of biogas and power. In: 68th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Schweppes Centre, Bendigo, 7 and 8 September, 2005.
- Seth R.; Goyal S.K.; Handa, B.K. (1995.): Fixed film biomethanation of distillery spentwash using low cost porous media. *Resources, Conservation and Recycling*, 14 (2), 79–89.
- Sharma, A. (2013.): Study on co-relation between concentration of distillery effluent and seed germination of gram nut and kidney bean. *Advances in Applied Science Research*, 4(4), 356–359.
- Sirianuntapiboon S.; Somchal P.; Sihanonth P.; Atthasampunna P.; Ohmomo, S. (1988.): Microbial decolorization of molasses wastewater by *Mycelia sterilia* D90. *Agricultural and Biological Chemistry*, 52 (2), 393–398.
- Sirianuntapiboon S.; Zohsalam, P.; Ohmomo, S. (2004.a.): Decolorization of molasses wastewater by *Citeromyces* sp. WR-43-6. *Process Biochemistry*, 39 (8), 917–924.
- Sirianuntapiboon S.; Phothilangka P.; Ohmomo, S. (2004.b.): Decolorization of molasses wastewater by strain no. BP103 of acetogenic bacteria. *Bioresource Technology*, 92 (1), 31–39.
- Subba Rao, B. (1972.): A low cost waste treatment method for the disposal of distillery waste (spentwash). *Water Research*, 6 (11), 1275–1282.
- Syutsubo K.; Harada H.; Ohashi A.; Suzuki, H. (1997.): An effective start-up of thermophilic UASB reactor by seeding mesophilically grown granular sludge. *Water Science and Technology*, 36 (6–7), 391–398.
- Thakur C.; Srivastava V.C.; Mall, I.D. (2009.): Electrochemical treatment of a distillery wastewater: Parametric and residue disposal study. *Chemical Engineering Journal*, 148, 496–505.
- Torrijos M.; Moletta, R. (1997.): Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 35 (1), 249–257.
- Trivedy R.K.; Nakate, S.S. (2000.): Treatment of diluted distillery waste by constructed wetlands. *Indian Journal of Environmental Protection*, 20 (10), 749–753.

- Valderrama L.T.; Del Campo C.M.; Rodriguez C.M.; de- Bashan L.E.; Bashan, Y. (2002.): Treatment of recalcitrant wastewater from ethanol and citric acid production using the microalga *Chlorella vulgaris* and the macrophyte *Lemna minuscula*. *Water Research*, 36 (17), 4185–4192.
- Vijayaraghavan K.; Ramanujam, T.K. (2000.): Performance of anaerobic contact filter in series for treating distillery spentwash. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 22 (2), 109–114.
- Vlyssides A.G.; Israilides C.J.; Loizidou M.; Karvouni G.; Mourafeti, V. (1997.): Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water Science and Technology*, 36 (2–3), 271–278.
- Wiegant W.M.; Claassen J.A.; Lettinga, G. (1985.): Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 1374–1381.
- Wolmarans B.; de Villiers, G.H. (2002.): Start-up of a UASB treatment plant on distillery wastewater. *Water SA*, 28 (1), 63–68.
- Yavuz, Y. (2007.): EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and Purification Technology*, 53, 135–140.
- Yeoh, B.G. (1997.): Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. *Water Science and Technology*, 36 (6–7), 441–448.

Characterization and treatment procedures for wastewater generated during ethanol production from molasses

Abstract. The paper briefly describes the process of ethanol production from molasses which directly affects the quantity and composition of generated wastewater. The data on wastewater composition are quoted from available international literature, and include data on the toxic impacts of this wastewater on different test organisms, as well as a literature overview of the most frequently used treatment procedures and their advantages and disadvantages. Wastewater from molasses-based distilleries is characterized by dark colour, low pH value, high conductivity, and has a high load of organic matter with low biodegradability. It is extremely toxic and cannot be discharged into the environment or public wastewater systems without preliminary treatment. Therefore, in order to reduce the risks for nature and environment components, distillery wastewater requires a high level of treatment as a combination of different procedures to render it harmless for the nature and environment and comply with the prescribed legal criteria for discharges into the environment.

Key words: molasses, ethanol production, wastewater, treatment procedures

Charakterisierung und Methoden zur Behandlung von Abwasser aus der Produktion von Ethanol aus Melasse

Zusammenfassung. Im Artikel wird das Verfahren zur Produktion von Ethanol aus Melasse kurz beschrieben, weil dieses Verfahren direkt auf die Menge und Zusammensetzung der in dieser Produktion entstandenen Abwässer wirkt. Die Daten über die Zusammensetzung der Abwässer aus der verfügbaren internationalen Literatur sowie über toxische Wirkungen der Abwässer für verschiedene Prüfsysteme werden erfasst. Eine Literaturübersicht über die meistgenutzten Aufbereitungsmethoden einschließlich ihrer Vorteile und Nachteile wird wiedergegeben. Die Abwässer aus der Melassenbrennerei haben eine dunkle Farbe, einen niedrigen pH-Wert, hohe Leitfähigkeitswerte, sind mit schwer abbaubaren organischen Substanzen sehr belastet sowie extrem toxisch, so dürfen sie nicht ohne Vorbehandlung in die Umwelt oder ins öffentliche Entwässerungssystem gelangen. Um Risiken für Natur und Umwelt zu vermindern, verlangen die Brennereiabwässer einen hohen Grad an Behandlung mit einer Kombination aus verschiedenen Behandlungsmethoden. Folglich werden die Abwässer für Natur und Umwelt unschädlich und die gesetzlich vorgeschriebenen Kriterien für den Eintrag in die Umwelt erfüllt.

Schlüsselwörter: Melasse, Ethanolproduktion, Abwasser, Behandlungsmethoden