

PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA INDUSTRIJE PRERADE RIBA

dr. sc. Stanka Zrnčević,
red. prof. u miru
Fakulteta kemijskog
inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
szrnce@fkit.hr

Otpadne vode industrije prerade riba predstavljaju veliki ekološki problem te se bez prethodne obrade ne smiju ispuštati u okoliš. Visoke vrijednosti organskog onečišćenja, prisutnost toksičnih i inhibitornih tvari te sezonalnost i dnevna varijacija prerade riba zahtijevaju kombinaciju različitih postupaka obrade kako bi se ove vode učinile neškodljivim te zadovoljili zakonski kriteriji za njihov ispust u okoliš ili sustav javne odvodnje.

U radu su ukratko opisani procesi prerade riba, budući da isti, uz vrstu ribe koja se prerađuje te produkte koji se žele dobiti, direktno utječu na količinu i kakvoću nastalih otpadnih voda. Dani su podaci o sastavu otpadne vode, o njenom utjecaju na ekosustav mora i priobalja te o učinku toksičnih sastojaka na različite testne organizme. Uvidom u rezultate istraživanja objavljene u svjetskoj literaturi, opisani su najčešće rabljeni postupci obrade te su navedeni podaci o djelatnosti pojedinih procesa na postizanje smanjenja pokazatelja opterećenja otpadnih voda nastalih u procesima prerade riba.

Ključne riječi: otpadne vode prerade riba, podrijetlo, kemijski sastav, toksični učinci, metode obrade

1. UVOD

Riba i ostali proizvodi iz ribarstva hrana su s kojom se globalno najviše trguje. Više od 800 milijuna ljudi ovisno je o ulovu, preradi i prodaji ribe. Prema podacima Organizacije za prehranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda, u 2016. godini u svijetu je proizvedeno više od 170 milijuna tona akvatičnih organizama, od čega na uzgoj (akvakultura) otpada oko 47 % ukupne proizvodnje, dok je ostatak riba ulovljen iz prirodnih populacija (FAO, 2018.). Ribarska industrija EU-a peta je po veličini na svijetu i opskrbljuje tržište ribom s otprilike 5,5 milijuna tona godišnje, što predstavlja oko 3,17 % ukupne svjetske proizvodnje (Eurostat, 2017.). U 2015. godini u 28 država članica EU ulovljena se riba prerađuje u 3603 pogona, od kojih su 56 % mikro-, 28 % male-, 15 % srednje-, a svega 1 % velike tvrtke (STECF, 2017.).

Ribarstvo je, uz pomorstvo, tradicionalno najvažnija djelatnost hrvatskog priobalja i otoka s iznimno dugom tradicijom. Iako ima mali udio u BDP-u, ribarstvo igra važnu ulogu u društveno-ekonomskoj situaciji velikog broja ljudi. S ulovom od 69 561 tone u 2017. godini, RH sudjeluje s 1,23 % u ukupnom ulovu riba svih članica Europske unije (Eurostat, 2017.). Proizvodnjom ribljih prerađevina bavi se oko 70 tvrtki koje godišnje proizvedu više od 26 000 tona proizvoda od čega 22 % čine konzervirane srdele, 47 % zamrznuta morska riba i 16 % sušena riba. Ukupni izvoz ribarskog sektora, uključujući i riblje prerađevine, u 2016. godini iznosio je 150,5 milijuna EUR-a te spada u jednu od rijetkih djelatnosti u agrokompleksu Republike Hrvatske koja ostvaruje pozitivnu deviznu bilancu. Pripremljenu ili

konzerviranu ribu izvozi se u više od 30 zemalja, najviše u zemlje bivše Jugoslavije te u Španjolsku i Italiju (HGK, 2016.).

Prije konačnog plasmana, oko 70 % svjetskog ulova riba se obrađuje, što ovisno o proizvodnom procesu rezultira s 20 – 80 % ribljeg otpada (AMEC, 2003.; Rustad et al., 2011.). Tijekom obrade i prerade troše se velike količine vode u svakom segmentu proizvodnog lanca uključujući vlažni transport ribe tijekom cjelokupnog procesa, pranje riba, kuhanje, hlađenje, čišćenje uređaja te pranje podova. Posljedično nastaju i velike količine otpadne vode čiji kemijski sastav i volumen ovise o vrsti ribe, aditivima koji se rabe (rasol, ulje, umak rajčice...) te o jediničnim procesima i količini vode koja se rabi tijekom prerade (Tomaczak-Wandzel et al. 2015; IFC, 2007.).

Većina otpada koja prema procjeni godišnje iznosi oko 20 milijuna tona, a koja je ekvivalentna 25 %-tnoj količini obrađene ulovljene ribe završi bez prethodne obrade u morima i oceanima. Iako se radi o moru kao recipijentu s velikim faktorom razrjeđenja, posljedice onečišćenja morskog ekosustava otpadnim vodama mogu biti vrlo drastične i dugoročne, jer se narušava prirodna ravnoteža koja može obuhvatiti ne samo biocenički sastav i strukturu, nego i funkcionalnost postojećeg ekosustava (AMEC, 2003.).

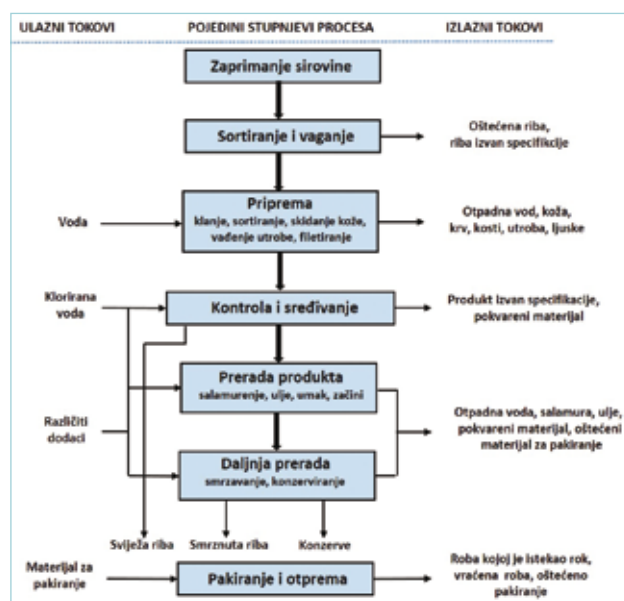
2. PRERADA RIBA I SASTAV OTPADNE VODE

Riba kao namirnica predstavlja jedan od glavnih izvora bjelančevina životinjskog podrijetla. Kemijski sastav ribljeg mesa varira i ovisan je o različitim čimbenicima kao što su primjerice vrsta ribe, starost, veličina, spol, spolna zrelost, vrijeme mriješta, način ishrane te geografsko područje ulova. Odlikuje se bogatim sastavom masti (0,5 – 22,0 %) i bjelančevina (18 – 23 %) koje sadrže mnoge esencijalne aminokiseline i masne kiseline. Riba je, osim toga, izvor vitamina, posebice A, D, E i B-kompleksa te mineralnih tvari fosfora, kalcija, joda, fluora i magnezija. U odnosu na meso ostalih životinja, riba sadrži vrlo malo vezivnog tkiva i ne sadrži elastin. Energetska vrijednost u ovisnosti od vrste iznosi oko 500 kJ u 100 g. Sve te značajke čine riblje meso dijetalnim prehrambenim proizvodom i daju mu posebno mjesto u prehrani ljudi. Od svježe, smrznute ili dimljene ribe resorbira se 96 % bjelančevina, 91 % masti, odnosno u prosjeku 95 % sastojaka (Ravichandran et al., 2011.; FAO, 2016.).

Ulov ribe proizvodi otpad u preradi na moru ili kopnu. Riba iz dubokih mora uglavnom se prerađuje na moru, gdje se otpad, kao što su glave i utroba, najčešće bacaju u more. Međutim, većina otpada nastaje na kopnu u pogonima za preradu riba. Prerada, kao jedan od segmenata morskog ribarstva, obuhvaća različite postupke kojima je cilj da se svježa riba preradi u trajne ili polutrajne prerađevine te da se očuva u svježem ili zamrznutom stanju radi produženog skladištenja do same prerade, odnosno transporta do potrošača.

Tako primjerice riba na tržište dolazi u svježem stanju, zamrznuta, soljena, sušena, dimljena, marinirana, konzervirana te kao riblje brašno, ulje i surimi.

Procesi koji se uglavnom rabe u sektoru prerade ribe uključuju prijem sirovina i skladištenje, hlađenje i omamljivanje, klanje, čišćenje, sortiranje, filetiranje, soljenje, dimljenje, pakiranje, zamrzavanje te skladištenje gotovog proizvoda (Tay et al., 2006.; Ghaly et al., 2013.). Na slici 1 dan je opći prikaz dijagrama toka tehnološkog procesa prerade riba. Međutim, proces koji se rabi varira i ovisi o sirovini koja se prerađuje kao i o produktu koji se želi dobiti.



Slika 1: Opći prikaz dijagrama toka tehnološkog procesa prerade riba (Tay et al., 2006.).

Higijenski standardi u ovoj industrijskoj grani zahtijevaju velike količine svježe vode. S tim je u izravnoj vezi i nastajanje značajnih količina otpadne vode koja ovisno o primijenjenom procesu iznosi od 2 do 40 m³ po toni sirovine, dok čvrstog otpada nastaje 20 – 60 % od početne sirovine (Tay et al., 2006.; Selvi et al., 2014.; Rebah i Miled, 2013.; de Melo Ribeiro i Naval, 2017.). Tako primjerice otpadna voda iz procesa odmrzavanja, pranja i sortiranja sadrži ljuske, krv te oštećenu i sitnu ribu. Tijekom rezanja ribe u vodu dospijevaju krv, ljuske, peraje, riblja utroba te emulgirane masnoće, a kuhanjem riba emulgirane masnoće te bjelančevine topive u vodi. Pri konzerviranju i sterilizaciji otpadna voda sadrži znatne količine slane vode, umaka i masnoća. Sastojci koji se dodaju ribi u vidu začina također dospijevaju u otpadnu vodu kao posljedica pranja uređaja ili prosipanja. Pri proizvodnji ribljeg ulja i brašna otpadna voda može sadržavati i metale (Antelo et al., 2012.).

Otpad nastaje i pri pakiranju proizvoda u obliku viška ili oštećenog materijala za pakiranje (folije, etikete, kutije i sl.) kao i pri skladištenju sirovina kao posljedica

prosipanja pomoćnih sirovina, kao škart iz proizvodnje i slično (EBRD, 2014.).

Intenzivna potrošnja energije također je karakteristična za ovu vrstu industrije. Potrošnja energije tijekom uobičajenih procesa prerade ribe varira od 15 do 2300 MJ t⁻¹ sirovine. Tako, primjerice, za izradu gotovih jela od mesa ribe troši se do 2300 MJ t⁻¹ sirovine, a za izradu ribljih fileta samo 18 MJ t⁻¹ sirovine. Toplinska energija u obliku pare i vruće vode rabi se za čišćenje i sterilizaciju kao i za termičku obradu proizvoda. Električna energija je potrebna za pokretanje uređaja za hlađenje, usitnjavanje, miješanje i sl. te za rasvjetu i

ventilaciju. Slično kao i potrošnja vode, uporaba energije za hlađenje i sterilizaciju važna je za očuvanje kvalitete finalnog proizvoda (ICF, 2007.).

Emisije u zrak (CO₂, CO, SO_x, NO_x, VOC i čvrste čestice) su uglavnom rezultat rada kotlovskih postrojenja za proizvodnju pare. Dio pare također odlazi u zrak, dijelom zbog same prirode procesa i uređaja, dijelom zbog curenja iz instalacija. Tijekom prerade riba mogu se javiti i neugodni mirisi koji uglavnom nisu štetni, ali negativno djeluju na okolinu. Oni nastaju prilikom termičke obrade riba te prilikom loših uvjeta čuvanja sirovina ili otpadaka poslije prerade (Selvi et al., 2014.).

Tablica 1: Ulazni (1000 kg svježe ili smrznute ribe) i izlazni tokovi iz različitih procesa prerade riba

Proces	Ulaz	Izlaz	
	Energija (kWh)	Otpadna voda	Čvrsti otpad (kg)
Filetiranje bijele ribe	Led: 10 - 12 Zamrzavanje: 50 - 70 Filetiranje: 5	5 - 10 m ³ : BPK ₅ 35 kg, KPK 50 kg	Koža: 40 - 50 Glave: 210 - 250 Kosti: 240 - 340
Filetiranje plave ribe	Led: 10 - 12 Zamrzavanje: 50 - 70 Filetiranje: 2 - 5	5-8 m ³ : BPK ₅ 50 kg, KPK 85 kg, Fosfati: 0,1 - 0,3 kg Dušik: 2,5 kg	400 - 450 kg
Otapanje smrznute ribe	-	5 m ³ : KPK 1 - 7 kg	-
Sortiranje	0,1 - 0,3	0,3-0,4 m ³ : KPK 0,4 - 1,7 kg,	0 - 20
Pranje	0,8 - 1,2	1 m ³ : KPK 0,7 - 4,9 kg,	0 - 20
Skidanje ljuske na bijeloj ribi	0,1 - 0,3	10 - 15 m ³	Ljuske: 20 - 40
Uklanjanje glave na bijeloj ribi	0,3 - 0,8	1 m ³ : KPK 2 - 4 kg	Glave i ostatak: 270 - 320
Filetiranje bezglave bijele ribe	1,8	1 - 3 m ³ : KPK 4 - 12 kg	Konfiskat: 200 - 300
Filetiranje plave ribe s utrobom	0,7 - 2,2	1 - 2 m ³ : KPK 7 - 15 kg	Utroba, glava i konfiskat: 400
Odvajanje kože na bijeloj ribi	0,4 - 0,9	0,2 - 0,6 m ³ : KPK 1,7 - 5 kg	Koža: 40
Odvajanje kože na plavoj ribi	0,2 - 0,4	0,2 - 0,9 m ³ : KPK 3 - 5 kg	Koža: 40
„Uređivanje“ i rezanje bijele ribe	0,3 - 3	0,1 m ³	Kosti i konfiskat: 240 - 340
Pakiranje fileta	5 - 7,5	-	-
Zamrzavanje i skladištenje	10 - 14	-	-
Istovar ribe iz ribarice	3	2 - 5 m ³ : KPK 27 - 34 kg	-
Konzerviranje	150 - 190	15 m ³ : BPK ₅ 52 kg, KPK 116 kg Fosfati: 0,1 - 0,4 kg Dušik: 3 kg	Glave: 250 Kosti: 100 - 150
Odabir ribe za konzerviranje	3	2 - 5 m ³ : KPK 27 - 334 kg	-
Pretkuhanje riba	0,3 - 11	0,07 - 0,27 m ³	Nejestivi dijelovi ribe: 150
Priprema ribe i punjenje limenki	0,4 - 1,5	0,2 - 0,9 m ³ : KPK ₅ 7 - 15 kg	Glave i konfiskat: 150 Kosti i meso: 100 - 150
Sušenje limenki s pretkuhanom ribom	0,3	0,1 - 0,2 m ³ : KPK 3 - 10 kg	-
Punjenje limenke različitim umacima	-	-	Višak umaka i ulja: varira
Zatvaranje limenki	5 - 6	-	-
Pranje limenki	7	0,04 m ³	-
Sterilizacija limenki	230	3 - 7 m ³	-
Riblje brašno i riblje ulje	Struja: 32 Gorivo: 49 m ³	-	-
Kuhanje riba	90	-	-
Tlačenje kuhane ribe	-	750 m ³ vode, 150 kg ulja	Prešani kolač: 100 suhe tvari
Sušenje prešanog kolača	340	-	-
„Poliranje“ sirovog ribljeg ulja	Vruća voda	0,05 - 0,1 m ³ : KPK 5 kg	-

U **tablici 1** su prikazani ulazni i izlazni tokovi iz različitih procesa prerade riba (Ghaly et al., 2013.). Može se vidjeti da se tijekom svih u tablici prikazanih procesa troše znatne količine energije te nastaju značajne količine čvrstog otpada i otpadne vode.

Organske nečistoće u otopljenom, koloidnom i čestičnom obliku prisutne u otpadnoj vodi rezultiraju visokim vrijednostima kemijske (KPK: 496 – 125 000 mg dm⁻³) i biokemijske potrošnje kisika (BPK₅: 10 – 110 000 mg dm⁻³), ukupnih suspendiranih tvari (TSS: 0,26 – 125 000 mg dm⁻³), masti, ulja i masnoća (FOG, engl. *Fat, Oil, Grease*: 10 – 5 000 mg dm⁻³) te sadržajem fosfora (2,1 – 44,2 mg dm⁻³) i amonijakalnog dušika (NH₃-N: 0,7 – 69,7 mg dm⁻³), dok se pH otpadne vode kreće od 3,8 do 10 (AMEC, 2003.; Chowdhury et al., 2010.; Thomas et al., 2015; Aanand et al., 2017.).

Sastav, količina i koncentracija sastojaka otpadne voda u najvećoj mjeri ovise o vrsti riba koje se prerađuju i odabranom tehnološkom procesu. Tako, primjerice, tijekom konzerviranja tune nastaje voda s niskim BPK₅ i KPK (700 i 1600 mg dm⁻³), niskim TSS (do 500 mg dm⁻³) i umjerenim FOG (do 500 mg dm⁻³) koja se relativno lako obrađuje. U postrojenjima za proizvodnju ribljeg brašna nastaje najopterećenija otpadna voda s visokim vrijednostima BPK₅ i KPK (30 000 i 50 000 mg dm⁻³), TSS (30 000 mg dm⁻³) i FOG (iznad 10 000 mg dm⁻³) koja se stoga vrlo teško obrađuje. Preradom bakalara, lososa i mola kao i pri obradi rakova i škampa nastaju umjereno onečišćene vode s BPK₅ do 6000 mg dm⁻³ i KPK do 15 000 mg dm⁻³, TSS do 12 000 mg dm⁻³ i FOG do 2000 mg dm⁻³. Međutim, volumen i onečišćenje nastale otpadne vode ovisit će i o dobroj proizvođačkoj praksi, uključujući uštedu vode te odvajanju tehnološke vode prema njenom opterećenju onečišćenjem kako bi se osiguralo da na uređaju za obradu završe samo one onečišćujuće tvari za koje je uređaj namijenjen (Colic et al., 2007.).

Prisutnost masti, ulja i masnoća (FOG) u otpadnim vodama iz procesa prerade riba predstavlja vrlo veliki problem. Čvrste se masti talože na stjenkama cijevi, pumpa i drugih uređaja uzrokujući njihovo začepljenje. Također uslijed kemijskih i bioloških reakcija dolazi do razgradnje masti i ulja u masne kiseline neugodnih mirisa. Te su kiseline izrazito agresivne i mogu dovesti do korozije cjevovoda i ostalih dijelova uređaja. Još su gore posljedice za postrojenja za obradu otpadnih voda. Tamo se FOG taloži na aktivni mulj te sprječava izmjenu kisika čime se smanjuje djelotvornost biološke obrade otpadne vode. Suspendirane tvari prisutne u vodi predstavljaju sličan problem. Stoga se zajedno s FOG moraju uz neznatno miješanje što prije ukloniti iz sustava za obradu voda. Naime s vremenom i miješanjem dolazi do otapanja čvrstih i koloidnih sastojaka, a takav organski materijal je iz otpadne vode mnogo teže i skuplje ukloniti.

Značajka ovih industrijskih voda je i salinitet (Na⁺, Cl⁻) koji potječe od sirovine koja se obrađuje te morske vode koja se rabi pri različitim procesima obrade riba. Tako se, primjerice, 3 %-tna otopina čiste slane vode

rabi za pranje riba kako bi se odstranila sluz, krv i druge nečistoće. Pri salamurenju haringa otpadna voda sadrži 65 g dm⁻³ klorida, dok se pri sušenju slanah riba sadržaj soli u otpadnoj vodi kreće od 17 do 46 g dm⁻³ (Balsley et al., 1990.). Osim što visok salinitet dovodi do osmotskog stresa morskih organizama koji se nalaze u blizini ispusta, također može uzrokovati poteškoće tijekom biološke obrade otpadne vode, posebice pri konvencionalnom postupku s aktivnim muljem (Hamoda i Al-Attar, 1995.; Woolard i Irvine, 1995.; Sheerly et al., 2015.; Dindarloo et al., 2015.; Cui et al., 2016.). Naime, visok sadržaj soli u otpadnoj vodi inhibira rast mikroorganizama, dovodi do razaranja staničnih membrana čime se u vodi povećava količina suspendiranih čvrstih čestica (Joong et al., 2007.; Sundarapandiyam et al., 2010.). I broj protozoa i filamentnih organizama potrebnih za uspješnu flokulaciju također se smanjuje s porastom koncentracije soli u otpadnoj vodi (Kargi i Uygur, 1996.). Veće količine soli također utječu i na procese uklanjanja dušika tijekom biološke obrade vode (Moussa et al., 2006.; Bassin et al., 2012.). Kargi i Dincer (1999.) navode da je proces denitrifikacije (anaeroban ili anoksičan proces redukcije nitrata u plinoviti dušik) osjetljiviji na količinu soli u otpadnoj vodi od procesa nitrifikacije (dvostupanjski aeroban proces obrade u kojem se odvija oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita). Tako količina soli od 1 % smanjuje brzinu i djelotvornost denitrifikacije, a 2 % soli proces nitrifikacije. Panswad i Anan (1999.) istražili su utjecaj različitih količina soli na biološko uklanjanje nutrienata iz otpadne vode. Našli su da se brzina uklanjanja dušika smanjuje s 85 % na 70 % kada količina soli u vodi poraste s 20 g dm⁻³ na 30 g dm⁻³. Istovremeno, kada količina soli u otpadnoj vodi poraste s 5 g dm⁻³ na 30 g dm⁻³, uklanjanje KPK se smanji s 90 na 71 %. To ukazuje na činjenicu da su nitrificirajući i denitrificirajući mikroorganizmi vrlo osjetljivi na nenadani porast koncentracije soli u otpadnoj vodi čak i uz prethodnu prilagodbu na nove uvjete. Uklanjanje fosfora također se smanjuje s porastom količine NaCl s 38 % kod 0 g dm⁻³ soli na 10 % kod 30 g dm⁻³ soli, što znači da su i fosfat akumulirajući organizmi ili PAO (engl. *Phosphate Accumulating Organisms*) osjetljivi na visoki salinitet otpadne vode. Otpadna voda može sadržavati i prioritete onečišćujuće tvari koje mogu biti kancerogene, mutagene ili toksične, postojeane onečišćujuće tvari poput pesticida i teških metala te patogene mikroorganizme (Nath et al., 2015.).

Može se zaključiti da ispuštanje visoko opterećenih otpadnih voda bez prethodne obrade može imati izrazito negativan utjecaj kako na prirodne recipijente tako i na uređaje za obradu komunalnih otpadnih voda.

3. UTJECAJ NA OKOLIŠ

Kao što je spomenuto, otpadne vode nastale u industriji prerade riba predstavljaju najznačajniji ekološki problem (Tay et al., 2006.; Chowdhury et al., 2010.;

Rebah i Miled, 2013.; Arvanitoyannis i Tserkezou, 2014.; Tomaczak-Wandzel et al., 2015.; Cristóvão et al., 2015.). Prvenstveno sadrže visoke količine hranjivih tvari koje potječu od ugljičnih spojeva te spojeva koji sadrže dušik poput proteina, peptida i hlapivih amina. Nadalje, efluent može sadržavati otopljene i suspendirane čvrste tvari, mikroorganizme te promjenljivi pH. Nakon ispuštanja otpadne vode u akvatične sustave, aerobne bakterije u vodi razgrađuju organsku tvar smanjujući koncentraciju kisika (Islam et al., 2004.; Theriault et al., 2007.; Ching i Redzwan, 2017.). Prisutnost organske frakcije može dovesti do znatnog povećanja koncentracije otopljenih hranjivih tvari (prvenstveno dušika i fosfora) u morskoj vodi. U nekim situacijama povećana koncentracija hranjivih tvari može uzrokovati i eutrofikaciju koja se manifestira povećanom produkcijom fitoplanktonske biomase (Steckbauer et al., 2011.; Zeinaddine et al., 2013.; Ching i Redzwan, 2017.). Prekomjeran rast akvatičnih biljaka dovodi do porasta koncentracije organske tvari koja se bakterijski razlaže stvarajući neugodne mirise, trošeći kisik i utječući na razvoj drugih morskih organizama. Potrošnja kisika u hladnijim, dubljim vodama, gdje se raspadnute organske tvari mogu nakupiti, može uzrokovati pomor akvatičnih organizama, smanjiti kakvoću ribljih staništa te potaknuti razmnožavanje riba koje su prilagođene na uvjete s manje kisika. Anaerobni uvjeti do kojih dolazi zbog smanjenja otopljenog kisika mogu prouzročiti i oslobađanje dodatnih hranjivih tvari iz područja najnižih sedimenata (Al-Rousan et al., 2004.; Koop et al., 1990.). Posljedica eutrofikacije je i "cvjetanje mora" koje predstavlja nagli rast fitoplanktona, posebice mikroalga kremenjašica (dijatomeja) te nakupljanje njihovih izlučevina i drugog mukoznog materijala. Kako napreduje fotosinteza stvaraju se želatinozne naslage, a sluz s mjehurićima zraka dolazi na površinu vode na kojoj se stvara bogata zajednica bakterija i protozoa (Sankpal i Naikwade, 2012.; Shaw et al., 2009.). Dodatni problem kod cvjetanja mora mogu biti pojave toksičnih organizama (alge dinoflagelate), koji svojim masovnim razmnožavanjem povećano troše kisik te mogu uzrokovati trovanje riba, ptica pa čak i ljudi (AMEC, 200; Sellner et al., 2003.; Ferrante et al., 2013.).

Višestruki utjecaj na morske organizme može imati i termalno onečišćenje morske vode koje nastaje kao posljedica ispuštanja procesnih otpadnih voda s višom temperaturom. Nagla promjena temperature koja se događa u neposrednoj blizini ispusta može izazvati trenutačnu smrt (letalni efekt) ili stres i fiziološke poremećaje (subletalni efekti) (Portz et al., 2006.). Toplija voda sadrži manje otopljenog kisika, ubrzava metabolizam živih organizama, kisik se brže troši, čime se smanjuje njegova koncentracija. Zbog toga se mijenjaju životni uvjeti staništa, postupno iščekavaju organizmi koji trebaju više kisika i počinje anaerobna razgradnja mrtve organske tvari (Wałkuska i Wilczek, 2010.). Anaerobna razgradnja dovodi do raspadanja proteina i drugih dušikovih spojeva, pri čemu se razvija

sumporovodik, metan, amini, diamini i ponekad amonijak koji su i u malim koncentracijama potencijalno opasni za ekosustav te toksični za akvatični život (Alrumman et al., 2016.). Neugodan miris koji se širi iz prirodnih voda u koje je otpadna voda ispuštena negativno utječe na kvalitetu života okolnog stanovništva te na ostale privredne djelatnosti poput turizama.

Sastojci koji se dodaju ribi u vidu začina također dopijevaju u otpadnu vodu kao posljedica pranja uređaja ili prosipanja. Na taj se način u otpadnoj vodi povećava količina ukupnih suspendiranih tvari te ulja i masti (Weber-Scannell i Duffy, 2007.; Tay et al., 2006.). Lipidi prisutni u otpadnoj vodi stvaraju na površini vode, u koju se ispuštaju, tanak nepropustan sloj koji smanjuje prodor sunčeve svjetlosti, kao i mogućnost apsorpcije kisika iz atmosfere. Na taj se način osiromašuje voda kisikom i ugrožava život u vodi. Prateća pojava ovakve prakse je i stvaranje uljnih mrlja koje se mogu proširiti te dovesti u pitanje korištenje obližnjih plaža. Jednako tako, plutajuće tvari poput ribljih ostataka estetski degradiraju okoliš, što nerijetko izaziva i najveće javne polemike. Osim toga, ulja i masti zamašćuju morske organizme i tako ih ugrožavaju te mogu dovesti do njihove smrti (Tay et al., 2006.).

U procesu soljenja (salamurenja) riba postoji mogućnost da određene količine NaCl dospiju u otpadnu vodu pranjem radnih površina i uređaja u kojima se vrši soljenje, čime se povećava salinitet vode u koju se onečišćena voda ispušta. Porast saliniteta kod nekih akvatičnih organizama može dovesti do poremećaja ionskih i osmoregulatornih funkcija (osmotskog stresa), kao i mnogih fizioloških smetnji (Weber-Scannell i Duffy, 2007.; Saraswat et al., 2011.).

Premda je otpadna voda iz industrije prerade riba većinom neutralna (pH ~ 6,89 prerada haringa, pH ~ 7,63 prerada plavog raka), čak i mala promjena pH vrijednosti može imati dugoročne posljedice na akvatičan život, budući da pH vode utječe na procese izmjene tvari, iskorištavanje hrane te stupanj otpornosti prema bolestima (Carawan et al., 1979). Nadalje, neznatnom promjenom pH vode povećava se topivost fosfora i drugih nutrijenata koji potiču rast akvatičnih biljaka, što uzrokuje smanjenje koncentracije kisika u vodi (Ching i Redzwan, 2017.; Rose et al., 2017.).

Pri konzerviranju riba dimljenjem, u pušnicama dolazi do lijepljenja sastojaka dima na zidove komora, što je moguće ukloniti jedino pranjem s toplom vodom i jakim alkalnim sredstvima. Stoga nastala otpadna voda sadrži visoke koncentracije onečišćujućih tvari poput VOC-a, PAH-ova, organskih kiselina, fenola, acetaldehida, formaldehida, kao i ostatke sredstva za čišćenje, a njihovo ispuštanje u morski okoliš može imati akutni ili kronični utjecaj na živi svijet (Sérot et al., 2004.; Abdel-Shafy i Mansour, 2016.; Tongo et al., 2017.). Negativan utjecaj mogu imati i dezinfekcijska sredstva poput natrijevog hipoklorita, peroctene kiseline, vodikovog peroksida ili kvarternih amonijevih spojeva koji se rabe u industriji

prerade riba i mogu s otpadnom vodom biti ispušteni u morski okoliš (Dvorak, 2008.; IFC, 2007.).

Otpadne vode također mogu sadržavati otopljene i raspršene (suspendirane) čvrste tvari organskog i anorganskog podrijetla koje mogu prouzročiti promjenu fizikalnih značajki vode. Neke od tih tvari nisu štetne, dok druge zbog sastava i visoke koncentracije mogu negativno utjecati na ekosustav mora (Weber-Scannell i Duffy, 2007.). Veći problem predstavljaju raspršene tvari uglavnom proteini i lipidi koji ovisno o veličini čestica mogu lebdjeti ili se taložiti na morsko dno (Palenzuela-Rollon et al., 2002.; Parvathy et al., 2017.). Lebdeće čestice uzrokuju mutnoću vode te na taj način sprječavaju prodiranje sunčeve svjetlosti, što usporava proces fotosinteze i razvoj algi. Zbog toga se u većim dubinama smanjuje količina kisika, povećava se zona anaerobne razgradnje organske tvari, čime se stvaraju plinovi poput sumporovodika, metana, amina, diamina i ponekad amonijaka koji su i u malim koncentracijama toksični za akvatični život te su neugodnog mirisa (Ching i Redzwan, 2017.). Veće se čestice talože na dnu prijemnika te na taj način mogu utjecati na bentonske organizme koji su važna hrana za ribe i druge životinje koje žive u otvorenim vodama, na nekton, ali i na organizme koji razgrađuju organske tvari (Palenzuela-Rollon et al., 2002.; Tay et al., 2006.; Bilotta i Brazier, 2008.).

Ispuštanje neobrađene otpadne vode na okolno zemljište, osim lošeg mirisa, može imati poguban utjecaj ne samo na rast poljoprivrednih kultura i mikrobiološku aktivnost tla, nego i na njegove fizikalno-kemijske značajke. Tako primjerice može doći do zakiseljavanja i umjerenog povećanja saliniteta tla, ispiranja nutrijenata, te imobilizacije dušika, čime se mijenjaju okolišni uvjeti za normalan rast mikroorganizama i održavanje procesa biorazgradnje (Chen et al., 2017.).

Toksičan učinak otpadnih voda iz različitih procesa prerade riba potvrđen je i na brojnim testnim organizmima. Tako primjerice, Lalonde et al. (2007.) na osnovi svojih istraživanja zaključuje da smrtnost riba (*Oncorhynchus mykiss*, *Gasterosteus aculeatus*, *Menidia beryllina*), bodljikaša (*Echinoidea*) i bakterije *Allivibrio fischeri*, kao i promjena u njihovom ponašanju, razvoju te razmnožavanju ovisi o kemijskom sastavu efluenta i rastu s porastom koncentracije toksičnih tvari koje otpadna voda sadrži. Wasave i Kulakarni (2004.) su istražili toksičnost efluenta iz proizvodnje surimija. Našli su da 11-satna izloženost ribe *Oreochromis mossambicus* otpadnoj vodi dovodi do 100 %-tne smrtnosti organizama, dok dvadeset postotnim razrjeđenjem efluenta, 100 %-tna smrtnost nastupa nakon 44 sata. Međutim, s ekološkog stajališta narušena fiziologija, sterilnost ili promjene ponašanja mogu imati isti konačni učinak na populaciju kao i brzo uginanje jedinki. Akutni toksični učinak otpadne vode iz procesa prerade lista potvrđen je u radu Jamiesona et al. (2010.). Vrijednost IC_{50} (engl. *half maximal inhibitory concentration*) za 96-satnu izloženost bakterije *Allivibrio*

fischeri iznosila je 38,84 %, a nakon obrade otpadne vode flotacijom porasla je za 26 %, čime se smanjila, ali ne i u potpunosti izbjegla akutna toksičnost. Kadaria et al. (2012.) su potvrdili jak toksični učinak otpadne vode iz procesa filetiranja ribe rabeći *Artemia* kao testni organizam. Ovisno o količini otpadne vode u morskoj vodi, LC_{50} za 24-satnu izloženost se kretala od 2 do 9,67 %. Visoka koncentracija amonijakalnog dušika (NH_3-N) u otpadnoj vodi također može biti toksična za žive organizme, posebice ribe, uzrokujući biološke i fiziološke promjene na staničnoj razini (Hari i Neeraja, 2012.; Sarnaik et al., 2015.).

Zbog štetnog utjecaja na okoliš, kakvoća industrijskih otpadnih voda i maksimalno dopuštene količine opasnih i toksičnih spojeva u vodama regulirane su domaćim i međunarodnim zakonskim propisima. Europska unija je radi zaštite i očuvanja morskog okoliša u cjelini, a posebice za zaštitu Sredozemnog mora donijela mnoge dokumente, strateške instrumente, inicijative i akcijske planove. Tako su propisi vezani uz emisiju štetnih tvari iz industrije prerade riba propisani Okvirnom direktivom Europske unije o vodama 2000/60/EZ, Direktivom 91/271/EEZ Vijeća o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, Direktivom 76/464/EEZ Vijeća o onečišćenju uzrokovanom ispuštanjem određenih opasnih tvari u vodeni okoliš Zajednice (EBRD, 2014) te Direktivom 2010/75/EU europskog parlamenta i vijeća o industrijskim emisijama (integrirano sprječavanje i kontrola onečišćenja). Posljednja IED direktiva odnosi se na riboprerađivačke pogone čiji je kapacitet prerade veći od 75 t na dan. Zakonom o vodama (NN 153/09, 3/11, 130/11, 56/13,14/14) u pravni poredak Republike Hrvatske prenesene su spomenute EU direktive, a granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz industrije prerade riba navedene su u prilogu 10 (Prerada i uskladištenje proizvoda ribarstva) Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13).

4. PROCESI OBRADNE OTPADNIH VODA

S obzirom na ekonomsku i ekološku održivost, odnosno održivost kvalitetnog stanja u okolišu, otpadnu vodu iz procesa prerade riba je potrebno obraditi kako bi se zadovoljili propisani zakonski kriterij za ispušt u prirodne recipijente ili sustave javne kanalizacije. Potreba za prethodnim pročišćavanjem otpadnih voda iz ove industrijske grane posljedica je njenog posebnog sastava, sezonalnosti te neujednačene dinamike ispuštanja. Na taj se način izbjegava poremećaj pročišćavanja u zajedničkom postrojenju s komunalnim otpadnim vodama te se smanjuje opterećenje zajedničkog postrojenja. Smanjenje opterećenja, kao i njegovo ujednačavanje tijekom dana osobito je važno ako su otpadne vode jako opterećene organskim tvarima te ako u kratkom vremenu nastaje velika količina otpadne vode kao što je to slučaj kod procesa prerade riba (Govere et al., 2011.).

Obrada otpadane vode iz ove industrijske grane obično podrazumijeva prethodnu, primarnu, sekundarnu i tercijarnu obradu efluenta u kojima se kombiniraju različiti fizikalni, kemijski i biološki procesi s ciljem potpunog uklanjanja onečišćujućih tvari ili smanjenja njihove koncentracije do zakonom propisanih vrijednosti (Cristóvão et al., 2015.; de Melo Ribeiro i Naval, 2017.). Odabir odgovarajućeg postupka ili kombinacija postupaka ovisi o izvoru i koncentraciji onečišćujućih tvari, o količini vode koju treba obraditi, stupnju obrade koji se želi postići kao i o ekonomskim čimbenicima.

4.1. Prethodna (preliminarna) obrada

Tijekom preliminarnе faze otpadna voda prolazi kroz rešetke, sita i taložne spremnike gdje se iz influenta uklanjaju krupnije plivajuće tvari, šljunak, pijesak, ulja i masti te izjednačava sastav otpadne vode. Ukoliko dospiju na sustav obrade ometaju pravilan rad daljnjih uređaja za pročišćavanje, jer začepljuju cjevovode i ometaju rad crpki. Postupci koji se primijenjuju kod ove obrade uglavnom se temelje na fizikalnim pojavama i zakonitostima, mada neki od njih imaju i osobine fizikalno-kemijskih procesa.

Rešetanje je obvezni, ali i najjednostavniji proces odvajanja plutajućih tvari iz vode koji se provodi u cilju zaštite crpki i drugih dijelova opreme tijekom daljnjih postupaka obrade. U industriji prerade riba najčešće se rabe kose rešetke i bubanjske rešetke (engl. *Drum Screen*) kojima se iz otpadne vode uklanja od 30 do 80 % krutina, dok brzina uklanjanja iznosi od 40 do 75 % (Colic et al., 2007.). Na taj se način smanjuje opterećenje slijedećih koraka obrade kao što je primjerice flotacija. Ujedno se štedi na količini i cijeni kemikalija koje se rabe za koagulaciju/flokulaciju. Uklanjanje čvrstih organskih tvari kao i ulja i masti mora biti što brže uz što manje miješanja kako ne bi došlo do njihove razgradnje, čime rastu ulazne vrijednost BPK₅ i KPK, a time i cijena obrade otpadne vode (Tay et al., 2006.).

Pjeskolovi se u obradi otpadnih voda obično primijenjuju poslije rešetki. Ovim se postupkom iz vode uklanjaju sitnije čestice poput pijeska, šljunka i drugih krutina koje imaju veću brzinu taloženja i nisu biološki razgradive. Svrha postupka je da se spriječi taloženje ovog materijala u kanalima i cjevovodima, da se zaštite pumpe i ostali uređaji od abrazije, kao i da se rasterete procesi obrade koji slijede. Izvode se kao taložnici, dakle kao spremnici u kojima se smanjuje brzina strujanja vode i tako omogućava taloženje znatih čestica. Radi sprječavanja istovremenog taloženja čestica organskih tvari, nastoji se kroz pjeskolov postići minimalna (horizontalna) brzina protjecanja vode od oko 0,3 m s⁻¹. Pri ovoj se brzini praktički istalože sve čestice pijeska promjera većeg od 0,25 mm, a djelotvornost izdvajanja u procesima prerade riba se kreće od 75 do 95 % (Tay et al., 2006.).

Flotacija je proces koji se rabi zasebno ili kao nastavak procesu koagulacije/flokulacije. Suspendirane

čestice masti, ulja i drugih tvari manje gustoće od vode uklanjaju se najčešće u flotatorima i to prirodnim i stimuliranim isplivavanjem. Prirodno isplivavanje se ostvaruje kod čestica čija je gustoća manja od gustoće vode, a stimulirano najčešće upuhivanjem komprimiranog zraka (DAF – engl. *Dissolved Air Flotation*) u sitnim mjehurićima koji se lijepe na čestice gustoće veće od gustoće vode, koje se potom izdižu na površinu. Izdvojeni se sloj s površine odstranjuje automatski pomoću strugača. Ključni čimbenik za uspješan rad DAF uređaja je održavanje odgovarajućeg protoka i pH vrijednosti koja se obično kreće između 4,5 – 6, najčešće 5, kako bi se minimizirala topivost proteina. Uporabom DAF uređaja iz otpadne vode procesa prerade riba (bez uporabe koagulanta/flokulanta) se može ukloniti 50 % suspendiranih tvari te 80 % ulja i masti. Smanjenje ulaznih vrijednosti KPK/BPK₅ ovisi o u vodi otopljenoj organskoj tvari i kreće se između 15 i 65 % (Tomczak-Wandzel et al., 2015.).

Djelotvornost DAF flotacije, kolonske flotacije i elektroflotacije za uklanjanje masti iz otpadne vode nastale u proizvodnji ribljeg brašna istražena je u radu Martia et al. (1994.). Na osnovi dobivenih rezultata su zaključili da je uporabom DAF uređaja postignuto 34 %-tno, (nakon razbijanja emulzije 96 %-tno) uklanjanje masti, s kolonskim flotatorom 64,3 %-tno, a s elektroflotatorom 76 %-tno. Colic et al. (2007.) su proveli pilot-istraživanja s ciljem uklanjanja suspendiranih i koloidnih tvari iz otpadne vode procesa konzerviranja sardina i tuna rabeći BAF uređaj (engl. *Bubble Accelerated Flotation*). Našli su da djelotvornost uklanjanja TSS ovisi o početnoj vrijednosti TSS u influentu. Tako kod otpadnih voda s TSS manjim od 1000 mg dm⁻³ smanjenje ukupnih suspendiranih tvari iznosi 85 %, a kod TSS iznad 30000 mg dm⁻³ 99,5 %, dok se djelotvornost uklanjanja KPK kreće od 37 do 82 %. Kao što je za očekivati, influent s malim ulaznim vrijednostima TSS ne može biti djelotvorno obrađen, budući su otopljeni proteini većina tvari u takvoj otpadnoj vodi. Mulj koji nastaje uporabom BAF uređaja sadrži između 5 i 14 % čvrste tvari. Znanja koja su sakupljena pilot istraživanjem uspješno su primijenjena na nekoliko realnih postrojenja. Watson (1996.) je istražio djelotvornost DAF flotacije za obradu industrijskih otpadnih voda iz tri pogona prerade haringa i bijele ribe. Nakon rešetanja, otpadna voda je podvrgnuta flotaciji uz uporabu željezovog sulfata i poliakrilamida kao flokulanta. U slučaju otpadne vode iz procesa prerade haringa BPK je smanjen za 80 % i iznosio je manje od 1 mg dm⁻³, a TSS za 99 % te je iznosio manje od 50 mg dm⁻³. U slučaju obrade bijele ribe postignuto je smanjenje BPK za 80 %, a vrijednost BPK na kraju procesa bila je manja od 700 mg dm⁻³. U isto je vrijeme TSS smanjen za 90 % i iznosio je manje od 70 mg dm⁻³. U radu Chowdhura et al. (2010.) se navodi da se uporabom DAF flotacije iz otpadne vode prerade riba, ovisno o njenom sastavu, može ukloniti 40 – 80 % TSS i 60 – 95 % FOG. Međutim, dodatkom kemikalija smanjenje

TSS (80 – 93 %) i FOG (85 – 99 %) je znatno izraženije. Djelotvornost centrifugalnog flotacijskog sustava (CFS – engl. *Centrifugal Flotation System*) za obradu otpadnih voda prerade riba koje sadrže velike količine TSS (28 000 mg dm⁻³) i KPK (62 000 mg dm⁻³) istražili su Colic et al. (2007.). Nakon obrade, koncentracija TSS iznosila je 150 mg dm⁻³, KPK 12 000 mg dm⁻³, dok je FOG u potpunosti uklonjen. Razlog visoke djelotvornosti ovog uređaja leži u činjenici da centrifugalna sila pospješuje miješanje čestica i mjehurića zraka, čime se ubrzava razdvajanje čvrste od kapljevite faze.

Ujednačavanje. Kako otpadna voda iz procesa prerade riba dnevno mijenja sastav, količinu i koncentraciju onečišćujućih tvari, važno je postići ujednačenje sastava i protoka, a time i režima rada uređaja. Naime, pri većim promjenama pojedini dijelovi ili cijeli uređaj može biti preopterećen, što ima za posljedicu manju djelotvornost obrade. Funkcija bazena je pohrana viškova koji odstupaju od dnevnog protoka i vraćaju ga u vrijeme kada je priljev manji od prosječnog. Uporabom bazena za ujednačavanje moguće je tijekom 24 sata postići stabiliziranje i izjednačavanje brzine protjecanja vode do ostalih uređaja (Tay et al., 2006; Colic et al., 2007.). Bazen mora biti dovoljno kapacitiran s mogućnošću apsorpcije i propuštanje vodenih naleta (pikova) radi sprječavanja izlivanja tijekom procesa. Kako bi se spriječilo taloženje i postiglo bolje miješanje vode, rabe se mehaničke miješalice te se primijenjuje aeracija. Upuhivanjem zraka potpomaže se biološka i kemijska oksidacija otpadne tvari. Ovaj se postupak obično provodi prije koagulacije/flokulacije, čime se povećava njihova djelotvornost (Tomaczak-Wandzel et al., 2015.).

4.2. Primarna obrada

Poslije prethodnog pročišćavanja otpadne vode iz procesa prerade riba slijedi primarna obrada, dakle primjena fizikalno-kemijskih postupaka kako bi se iz vode uklonilo ulja, masti i masnoće, suspendirane i samotaložive čestice te koloidne disperzije. Primarna obrada obično obuhvaća procese taloženja, koagulacije/flokulacije i flotacije.

Taloženje je obavezan postupak primarnog stupnja obrade voda. Ono spada među najraširenije procese u tehnologiji pročišćavanja voda pod utjecajem gravitacije. Brzina taloženja ovisi o granulometrijskom sastavu, obliku i gustoći krutih čestica, tekućini iz koje se taloženje provodi, ali i o temperaturi. Taloženje sitnih čestica traje vrlo dugo pa se u praksi ono uglavnom primjenjuje za odvajanje čestica, čija je brzina taloženja veća od 10⁻⁵ m s⁻¹. Ovim se jednostavnim postupkom iz otpadne vode procesa prerade riba može ukloniti 60 – 65 % ukupnih suspendiranih tvari (TSS – engl. *Total Suspended Solid*) te 30 – 35 % BPK₅ (Nath et al., 2015.).

Kako se navodi u radu Cristóvão et al. (2015.), taloženjem se iz otpadne vode konzerviranja riba može nakon 1,5 sati trajanja procesa ukloniti oko 48 % TSS te 75 % ulja, masti i masnoća. Međutim, uporabom

ovog fizičkog procesa ne dolazi do izdvajanja koloidnih i topivih organskih tvari, stoga vrijednosti otopljenog organskog ugljika (DOC – engl. *Dissolved Organic Carbon*) nakon 1,5 sati, odnosno 2 sata taloženja iznose 4 i 6 %. Do sličnih rezultata za TSS, FOG i DOC došli su Navami i Chinnamma (2017.), Muthukumaran i Baskaran (2013.) te Aguiar i Sant'Anna (1988.) koji su također zaključili da je jednostavnim taloženjem teško ukloniti većinu suspendiranih tvari koje doprinose organskom opterećenju.

Učinkovitost taloženja može se značajno povećati dodatkom različitih koagulant/a/ flokulanta kako bi se iz vode uklonile tvrdokorne suspendirane i koloidne tvari.

Koagulacija/flokulacija spada među najdjelotvornije metode za uklanjanje ulja, masti i masnoća, suspendiranih krutina i koloidnih tvari (čak i nekih proteina i makromolekula) iz otpadnih voda procesa prerade riba. Kao sredstava za koagulaciju najčešće se rabe mineralne soli s polivalentnim kationima te prirodni i sintetski polimeri (polielektroliti). Prednost je polielektrolita da su topljivi u vodi pa se njihovom uporabom ne povećava količina mulja, što nije slučaj pri uporabi mineralnih soli. Koagulacija se odvija u taložnicima uz obvezne uređaje za dodavanje određenih količina kemikalija te naprave za miješanje zbog bržeg dodira raspršenih (koloidnih) čestica i koagulant/a. Često se provodi i usputna aeracija tako da čestice nečistoća bivaju olakšane i isplivaju na površinu gdje se uklanjaju zgrtačem. Učinkovitost procesa ovisi o značajkama otpadne vode, količini i tipu koagulant/a/ flokulanta, pH vrijednosti otopine te vremenu.

Cristóvão et al. (2014.a) je ispitala djelotvornost aluminijevog i željezovog sulfata, željezovog i kalcijevog klorida te poli-aluminijevog klorida (PAX-18) kao koagulant/a za obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba. Na osnovi dobivenih rezultata su zaključili da izbor i količina koagulant/a ovisi o spoju koji se iz vode želi ukloniti. Tako za uklanjanje FOG, DOC i TSS optimalna količina Al₂(SO₄)₃ × 16H₂O, Fe₂(SO₄)₃ i FeCl₃ iznosi 400 mg dm⁻³, za CaCl₂ 100 mg dm⁻³, a za PAX-18 200 mg dm⁻³. Što se tiče uklanjanja DOC (34 %) i FOG (99,5 %) najbolji rezultati dobiveni su uporabom 400 mg dm⁻³ Fe₂(SO₄)₃, a za uklanjanje TSS (86 %) uporabom FeCl₃ u količini od 400 mg dm⁻³. Da uspješnost uklanjanja pojedinih spojeva u otpadnoj vodi ovisi o vrsti koagulant/a potvrđeno je i u radu Amuda i Alade (2006.). Našli su da je za smanjenje TSS najdjelotvorniji aluminijev sulfat, a za KPK željezov sulfat. Fahim et al. (2014.) rabeći smjesu FeCl₃ (0,4 g dm⁻³) i Ca(OH)₂ (0,2 g dm⁻³) za obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba postigli su značajno smanjenje TSS (95,4 %), BPK (89,3 %), KPK (87,5 %) i FOG (92,0 %). Utjecaj vrste koagulant/a, vremena i pH vrijednosti otopine na smanjenje BPK₅, KPK, TSS, FOG i VSS (engl. – *Volatile Suspended Solids*) istražen je u radu Navamia i Chinnama (2017.). Uporabom 100 mg dm⁻³ AlCl₃ pri pH 7 u trajanju koagulacije/flokulacije od 30 min, postignuto je smanjenje BPK₅ za 65 %,

KPK za 66 %, TSS za 87 %, FOG za 90 % i VSS za 61 %. Optimalni uvjeti za smanjenje BPK₅ (58 %), KPK (61 %), TSS (87 %), FOG (80 %) i VSS (73 %) uz 500 mg dm⁻³ bentonitne gline bili su pri pH 6 i vremenu trajanja procesa od 45 min. Cristóvão et al. (2014.) su rabili dva organska koagulanta/flokulanta RIPOL 070 i RIFLOC 1815 za obradu otpadne vode konzerviranja riba. Rezultati su pokazali da je najveće smanjenje TSS postignuto pri pH vrijednosti 9 uporabom 400 mg dm⁻³ RIPOL 070 i 150 mg dm⁻³ RIFLOC 1815, a iznosilo je 53 % odnosno 79 %. Kod tih količina koagulanta, uklanjanje FOG iznosilo je 99 % uz RIFLOC 1815 i 88 % uz RIPOL 070. Činjenicom da RIFLOC 1815 u svom sastavu, između ostalog, sadrži i 18 % anorganske soli (aluminijev poli-klorid), mogu se objasniti dobri rezultati dobiveni uporabom ovog organskog koagulanta. U svom radu Guerrero et al. (1998.) navodi da je maksimalno uklanjanje TSS iz otpadne vode procesa proizvodnje ribljeg brašna postignuto uporabom Na-poliakrilata kao koagulanta/flokulanta pri pH 4 (97 %) i hitina pri pH 7,2 - 7,8 (75 %). Fahim et al. (2001.) istražili su djelotvornost različitih kombinacija koagulanata/flokulanata (FeCl₃·6H₂O, Al₂(SO₄)₃·18H₂O, Ca(OH)₂) za obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba. Našli su da se uporabom smjese FeCl₃ (0,4 g Fe dm⁻³) i Ca(OH)₂ (0,2 g Ca dm⁻³) BPK₅ smanji s 989 mg dm⁻³ na 204 mg dm⁻³, KPK s 1324 mg dm⁻³ na 320 mg dm⁻³, TSS s 4485 mg dm⁻³ na 206 mg dm⁻³, ukupni sadržaj proteina s 812 mg dm⁻³ na 66 mg dm⁻³ i FOG s 320 mg dm⁻³ na 66 mg dm⁻³. Pri tom prosječno nastaje 50 g dm⁻³ suhog precipitata koji sadrži 40 tež.% proteina i 20 tež.% masti. Djelotvornost hitosan-acetata i hitosan-laktata za smanjenje TSS i KPK iz otpadne vode prerade riba istražena je u radu García et al. (2016.). Potvrđeno je da oba spoja djelotvorno uklanjaju TSS (70 - 90 %) i KPK (26 - 30 %), iako je hitosan-laktat djelotvorniji od hitosan-acetata. Naime, laktat ion posjeduje višu elektrostatičku silu od acetat iona, stoga djelotvornije izbija naboj koloidnih čestica, čime se favorizira rast većih čestica (flokula). Optimalni uvjeti pri kojima je postignuto 89,5 %-tno smanjenje TSS i 30,6 %-tno smanjenje KPK uz hitosan-laktat bili su pri pH 6 i količini soli 29,5 mg dm⁻³. Pri uporabi hitosan-acetata optimalni uvjeti za smanjenje TSS (84,0 %) i KPK (23,9 %) bili su pri pH 7,13 i količini spoja 28,29 mg dm⁻³.

4.3. Sekundarna obrada

Sekundarna ili biološka obrada otpadnih voda obuhvaća biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljene organske i anorganske tvari, te zaostale suspendirane čestice iz prethodnih procesa (Zrnčević, 2008., 2009.; Chowdhury et al., 2010.; Alexandre et al., 2011.; Cristóvão et al., 2014.; Parvathy et al., 2017.; Chen i Redzwan, 2017.). Proces koji provode mikroorganizmi su biooksidacija, metanska fermentacija, nitrifikacija, denitrifikacija te biološko uklanjanje fosfora. Ovisno o podrijetlu otpadne

vode, za uklanjanje otopljenih sastojaka primijenjuju se aerobni i anaerobni postupci temeljeni na različitom odnosu mikroorganizama prema otopljenom kisiku. Pritom značajke otpadnih voda imaju važnu ulogu pri odabiru načina biološke obrade. Biološki postupci obrade najdjelotvorniji su ako rade kontinuirano 24 sata na dan i 365 dana u godini. U suprotnom se smanjuje djelotvornost obrade zbog manjeg priljeva hranjivih tvari potrebnih za rast i razmnožavanje mikroorganizama, što je često slučaj kod industrije prerade riba koja je sezonalna, a proizvodni pogoni su obično mali (Tay et al., 2006.).

Aerobni procesi obrade otpadnih voda zasnivaju se na razgradnji organskih tvari pomoću aktivnog mulja uz prisutnost kisika, pri čemu nastaje ugljični dioksid, voda i nerazgradiv ostatak. Mikroorganizmi prisutni u aktivnom mulju su članovi roda *Pseudomonas*, *Nocardia*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* i *Zoogloea* zajedno s filamentnim organizmima. U sustavu koji dobro funkcionira obično su prisutne i protozoe te rotifere koje u nedostatku supstrata konzumiraju nagomilanu masu bakterija i netaloživih čestica (Tay et al., 2006.). U aerobne procese ubraja se i nitrifikacija koja se odvija u dva stupnja. U prvom se stupnju nitrifikacije amonijak oksidira u nitrite pomoću nitritnih bakterija (*Nitrosomonas*), a u drugom stupnju nitriti se oksidiraju u nitrate pomoću nitratnih bakterija (*Nitrobacter*). U reaktorima mikroorganizmi mogu biti suspendirani u otpadnoj vodi ili pričvršćeni za stacionarnu ili rotirajuću čvrstu podlogu u obliku biofilma. Najčešće korišteni postupci s mikroorganizmima suspendiranim u vodi, koji se navode u literaturi za obradu otpadnih voda iz procesa prerade riba su: konvencionalni postupak, postupak s ozračivanjem, sekvencijalni šaržni reaktor (SBR – engl. *Sequencing Batch Reactor*), membranski bioreaktor (MBR – engl. *Membrane Bioreactor*) rotacioni biološki kontaktor (RBC – engl. *Rotating Biological Contactor*) te njihove modifikacije. Čimbenici koji utječu na učinkovitost postupka s aktivnim muljem su hidrauličko vrijeme zadržavanja, temperatura, pH, otopljeni kisik, mikroba zajednica kao i prisutnost toksičnih i biološki teže razgradivih tvari.

Kang et al. (2018.) rabili su mješovitu mikrobnu kulturu (*Bacillus subtilis* (DQ2199358), *Bacillus coagulans* (AF466695), *Bacillus circulans* (Y123064), *Bacillus anthracis* (AY138279), *Brevibacillus agri* (AY319301; AJ586388), *Bacillus licheniformis* (AY468373; EF113324), *Bacillus fusiformis* (AY548950), *Bacillus cerus* (DQ923487), *Brevibacillus parvrevis* (AB215101)) za obradu otpadne vode iz proizvodnje ribljeg brašna čiji je KPK_{cr} iznosio 116 800 mg dm⁻³, TN 11 980 mg dm⁻³, NH₄⁺-N 366,8 mg dm⁻³, a NH₃-N 107,5 mg dm⁻³. Proces je provoden u reaktoru s ozračivanjem pri 45 °C tijekom 80 sati, nakon čega je KPK_{cr} smanjen za 74,3 %, a TN za 68,1 %, dok je koncentracija N, P i K iznosila 2,26 %, 0,87 % i 0,65 %. Nakon obrade voda nije sadržavala Cd, Ni, Pb i Hg, a koncentracija aminokiselina porasla je s 4,16

g na 14,66 g u 100 g uzorka. Obradena voda pokazala se kao izvrsno tekuće gnojivo. Cristóvão et al. (2015,a) su u svom radu istražili utjecaj hidrauličkog vremena zadržavanja (HRT – engl. *Hydraulic Retention Time* = 5, 6 i 8 sati) u bioreaktoru s ozračivanjem na uklanjanje DOC iz otpadne vode konzerviranja riba. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da je djelotvornost uklanjanja DOC najveća (95,8 %) pri najvišem HRT. Isti autori (Cristóvão et al., 2015.b) su rabili faktorijalni dizajn za optimiranje nekih parametara procesa obrade otpadne vode nastale pri konzerviranju riba. Našli su da pri HRT 6,42 h i početnoj vrijednosti DOC od 406,2 mg dm⁻³, postupak s aktivnim muljem može ukloniti 88 % organskih tvari prisutnih u otpadnoj vodi. Nguyen i Nguyen (2013.) proveli su obradu otpadne vode iz procesa prerade riba u SBMBBR (engl. *Sequencing Batch Moving Bed Biofilm Reactor*) i klasičnom SBR reaktoru. Zaključili su da je ovisno o ulaznom opterećenju organskom tvari djelotvornost uklanjanja KPK, TP (engl. *Total Phosphorus*) i TKN (engl. *Total Kjeldahl Nitrogen*) u SBMBBR sustavu za 1 – 2 %, 4 – 8 % i 12 – 14 % veća nego u SBR reaktoru. Pri OLR 1,25 kg_{KPK} m⁻³ d⁻¹ i HRT 20 h, djelotvornost uklanjanja KPK, TKN i TP u SBMBBR iznosila je 97 %, 74 % i 70 %. Uporaba aerobnih granula (samo-imobilizirani sferični agregati mikroorganizama) formiranih u SBR reaktoru za obradu visoko opterećene slane otpadne vode iz procesa konzerviranja riba ispitana je u radu Corsino et al. (2016.). Naglasak je dan na uklanjanje dušičnih spojeva koje je pri koncentraciji NaCl od 50 g dm⁻³ iznosilo 98 %, dok je pri višim konc. NaCl djelotvornost opadala. Smanjenje KPK i BPK nije ovisilo o koncentraciji soli te je bilo veće od 90 %, budući da aerobne granule simultano favoriziraju adsorpciju i zgrušavanje organske tvari koja se hidrolizira, a zatim oksidira uz pomoć mikroorganizama. Zaključili su da u usporedbi s konvencionalnim aktivnim muljem, prednosti aerobnih granula formiranih u SBR reaktoru su gusta i čvrsta mikrobna struktura, dobra svojstva taloženja, dobro zadržavanje biomase te sposobnost da izdrže veliku količinu organskog opterećenja i visok salinitet. Zeinanddine et al. (2013.) istražili su mogućnost uklanjanja dušika i fosfora iz otpadne vode ribarnica u pilotnom ICEAS sustavu (engl. *Intermittent Cycle Extended Aeration System*). Rezultati su pokazali da uklanjanje BPK₅, KPK, te nitrata i nitrita iznosi 91,55 %; 86,7 %; 49 % i 80,8 %. Također ističu, da ovisno o protoku, uklanjanje fosfora u ICEAS sustavu iznosi 51,4 – 70 %, dok uporabom konvencionalnog postupka s aktivnim muljem smanjenje je svega 10 – 20 %. Artiga et al. (2008.) su za obradu slane otpadne vode (7,8 – 11,7 g_{KPK} dm⁻³, 1,2–1,8 g_N dm⁻³ i 84 g_{soli} dm⁻³) nastale pri kuhanju tuna u salamuri rabili hibridni MBR. Nakon 73 dana trajanja procesa je prilagodbe mikroorganizama na salinitet, smanjenje KPK iznosilo je 92 %. Tijekom cijelog perioda provedbe procesa koncentracija dušika bila je manja od 100 mg dm⁻³, a nitrata od 65 mg dm⁻³. Selvi et al. (2014.) istražili su nitrifikaciju otpadne vode iz procesa prerade riba uporabom nitrificirajućih

bakterija *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Proces je proveden u RBC reaktoru uz rotaciju diska od 20 o min⁻¹ te ulaznog organskog opterećenja od 150 mg dm⁻³. Nakon 22 dana trajanja procesa postignuto je 90 %-tno uklanjanje dušikovih spojeva, a koncentracija biomase iznosila je 92 g dm⁻³. Najafpour et al. (2006.) također su rabili RBC reaktor za obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba, čije su vrijednosti KPK iznosile 6000 – 9000 mg dm⁻³, BPK₅ 5100 mg dm⁻³, TSS 2000 mg dm⁻³ i TKN 750 mg dm⁻³. Uz OLR od 0,018 do 0,037 kg_{KPK} m⁻³ d⁻¹ smanjenje KPK iznosilo je 85 – 98 %, dok je pri vremenu zadržavanja od 49 dana smanjenje TSS bilo oko 62 %. Jemail et al. (2015.) su obradu otpadne vode iz procesa prerade riba koja je sadržavala 55 g dm⁻³ soli provodili u CSTR (engl. *Continuous Stirred-Tank Reactor*) i MBR reaktoru. Oba su biološka procesa sadržavala na sol otporne bakterije *Halomonadaceae* i *Flavobacteriaceae* iz porodica *Proteobacteria* (Gamma-proteobacteria razred) i *Bacteroidetes phyla*. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da je za uklanjanje TOC, koje je iznosilo 97,9 – 98,6 %, djelotvorniji MBR od CSTR reaktora. Međutim, salinitet s porastom OLR dovodi do prljanja membrane MBR reaktora, što zahtijeva češće čišćenje membrane, dok kod CSTR uzrokuje slabije taloženje mulja i slabiju kakvoću efluenta. Djelotvornost fotobioreaktora inokuliranog mikroalgom *Oocystic* sp. za obradu otpadnih voda iz procesa prerade riba prikazana je u radu Riaño et al. (2011.). Bez obzira na temperaturu u reaktoru (23 °C i 31 °C) postignuto je 95 %-tno uklanjanje TN, 74 %-tno uklanjanje TF uz znatno smanjenje emisije ugljičnog dioksida. Provođenjem procesa pri nižoj temperaturi proizvodnja biomase bila je 50 % niža nego provođenjem obrade pri 31 °C. Aloui et al. (2009.) su rabili CSTR reaktor za obradu slane (1 – 6 % NaCl) otpadne vode iz procesa prerade riba. Istražen je utjecaj OLR i koncentracije O₂ na djelotvornost uklanjanja COD, NH₄⁺-N i BOD₅. Nađeno je da s porastom koncentracije kisika raste djelotvornost procesa, dok s porastom OLR opada. Djelotvornost aertirane lagune za obradu otpadne vode iz procesa prerade riba istražili su Carawan et al. 1979. godine. Uz vrijeme zadržavanja 2 – 10 dana i dubine lagune 2,4 – 4,6 m, smanjenje vrijednosti BPK₅ iznosilo je 90 – 95 %.

Anaerobni procesi obrade otpadnih voda su biokemijski procesi u kojima se biorazgradivi organski spojevi razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika. U procesu razgradnje sudjeluju združene kulture kemoheterotrofnih, acetogenih i metanogenih bakterija. Kemoheterotrofne bakterije prvo hidroliziraju složene organske spojeve do gradbenih sastojaka, tj. jednostavnih šećera, aminokiselina i masnih kiselina. Acetogene bakterije koriste se nastalim spojevima za umnožavanje biomase i proizvodnju organskih kiselina, ugljikovog dioksida i vodika. Metanogene bakterije poput *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* i *Methanosarcina* nastalu smjesu koriste za umnožavanje te proizvodnju ugljikovog dioksida i metana. Sva tri

reakcijska stupnja moraju biti međusobno usklađena kako ne bi došlo do nakupljanja međuprodukata koji mogu ometati tijek reakcijskih stupnjeva. Neke od prednosti anaerobnih procesa obrade otpadnih voda u odnosu na aerobne su mogućnost čišćenja jako opterećenih otpadnih voda ($KPK > 3000 \text{ mg dm}^{-3}$), mala proizvodnja mulja zbog sporijeg rasta mikroorganizama, mala potreba za hranjivim sastojcima, zatvoren sustav pa nema neugodnih mirisa te proizvodnja energije iz metana koji nastaje kao nusprodukt anaerobne razgradnje organske tvari. Nedostatci su manja učinkovitost od aerobnih procesa, nemogućnost oksidacije dušikovih spojeva, prisutnost hranjivih sastojaka s dušikom i fosforom u obrađenoj vodi te velika osjetljivost na male promjene procesnih parametara. Ovim procesom se iz otpadne vode može ukloniti oko 90 % KPK, 85 – 90 % BPK uz istovremeni oporavak 85 – 90 % biokemijske energije u obliku bioplina (Sangeetha et al., 2015.). Anaerobna obrada otpadnih voda može se provoditi u različitim tipovima reaktora.

Prasertsan et al. (1994.) rabili su anaerobni filter za obradu otpadne vode iz pogona prerade tuna. Reaktor je bio ispunjen PVC ringovima na kojima se nalazio biofilm za čije su stvaranje korištene bakterijske kulture izolirane iz aktivnog mulja anaerobne lagune. OLR se kretao od 0,3 do $1,8 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, a HRT od 36 do 6 dana. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da se pri HRT od 11 dana i OLR $1,3 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ postiže maksimalna proizvodnja bioplina od $1,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (iskorištenje $0,75 \text{ m}^3_{\text{bioplina}} \text{ kg}^{-1}_{\text{KPK}}$), a smanjenje KPK iznosi 60 %. Pilotni reaktor s aktivnim anaerobnim muljem za obradu otpadnih voda ribarnica, rabljen je u radu Nguyen i Daoa (2012.). Ispitan je utjecaj HRT (4 – 24 h) i OLR ($1 – 6 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) na smanjenje KPK, BPK_5 i proizvodnju CH_4 . Našli su da je uz OLR $4 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ optimalno vrijeme zadržavanja 6 sati, pri kojem je uklonjeno 92 % BPK_5 , 90 % KPK i proizvedeno $3,2 \text{ dm}^3$ metana. Omil et al. (1995.) istražili su anaerobnu obradu otpadne vode iz procesa prerade riba rabeći industrijski pilotni reaktor volumena 15 m^3 . Voda je imala visoki sadržaj organskih tvari ($10 – 60 \text{ g}_{\text{KPK}} \text{ dm}^{-3}$) sa sadržajem proteina od 25 i 70 % te slanost sličnu morskoj vodi (natrija $5 – 12 \text{ g dm}^{-3}$, klorida $8 – 19 \text{ g dm}^{-3}$ i sulfata $0,6 – 2,7 \text{ g dm}^{-3}$). Smjesa anaerobnog mulja iz procesa obrade otpadne vode koja nije sadržavala sol rabljena je kao inokulum. Nakon adaptacije biomase na nove uvjete u reaktoru, smanjenje organske tvari iznosilo je 70 – 90 %. U radu Alexandre et al. (2011.) prikazana je mogućnost uporabe enzima lipaze (proizvedenog u uvjetima fermentacije na čvrstim nosačima (SEP) pomoću gljive *Penicillium simplicissimum*) za obradu otpadne vode iz procesa prerade riba. Prije obrade u UASB reaktoru provedena je hidroliza otpadne vode koja je sadržavala $1500 \text{ mg}_{\text{FOG}} \text{ dm}^{-3}$ u trajanju od 8 sati rabeći 0,5 % SEP. Nađeno je da predobrada vode povoljno utječe na djelotvornost obrade s aktivnim muljem, budući je KPK (85,3 % uz 0,5 % SEP i 90,9 % uz 0,2 % SEP) znatno veći od KPK koji je bez prethodne

obrade vode iznosio 79,9 %. Osim toga, zamijećena je velika akumulacija FOG u anaerobnom mulju te stvaranje taloga zbog čega je potrebno često čišćenje uređaja. Zaključeno je da predobradom otpadne vode znatno raste kakvoća efluenta te su smanjeni operativni troškovi. Povoljan utjecaj predobrade otpadne vode enzimatskom hidrolizom na djelotvornost anaerobnog biološkog procesa potvrđena je i u radu Duarte et al. (2015.). Nakon 68 sati provedbe procesa uklonjeno je 97,5 % KPK, čime je potvrđeno da uporabljivi enzim katalizira brojne reakcije, uključujući hidrolizu ulja i masti u otpadnoj vodi industrije prerade riba, čime se izbjegava njihovo nakupljanje u reaktoru. Obrada otpadne vode iz pogona za preradu riba istražena je u radu Leala et al. (2015.). Reakcija je provedena u šaržnom anaerobnom reaktoru pri različitim razrjeđenjima vode (33, 66, 100 %) u trajanju od 24 sata rabeći mulj iz uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda kao inokulum. Našli su da je smanjenje BPK_5 i KPK relativno malo ($BPK_5 – 37,9 \%$, 41,8 %, 46,2 %; KPK – 34,7 %, 36,9 %, 43,8 %, za 33, 66 i 100 % razrjeđenje), što se može pripisati znatnoj količini soli u otpadnoj vodi te neodgovarajućem inokulumu. Ovisno o razrjeđenju, uklanjanje $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TKN i ortofosfata iznosilo je 60 – 95 %, 25 – 37 % te 6 – 25 %. Omil et al. (1996.) proučavali su obradu otpadnih voda (pojedinačnih ili kombiniranih tokova) iz procesa prerade školjki, tuna i poroizvodnje ribljeg brašna u industrijskom pilotnom protočnom kotlastom reaktoru s miješanjem. U reaktor je unesena smjesa mulja iz anaerobne obrade komunalne otpadne vode i otpadne vode iz pogona za proizvodnju papira. Metanogena aktivnost smjese iznosila je $0,047 \text{ g}_{\text{KPK}} \text{ g}^{-1}_{\text{VSS}} \text{ d}^{-1}$. Značajke vode bile su visok KPK ($20 – 90 \text{ g dm}^{-3}$), slanost ($< 14 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cl}^-$) te sadržaj amonija ($4,5 \text{ g dm}^{-3}$). Količina biomase nakon 5 dana trajanja procesa iznosila je oko $11 \text{ g}_{\text{VSS}} \text{ dm}^{-3}$, a specifični prinos metana 301 dm^3 po kg uklonjenog KPK. Biorazgradnja otpadne vode iz obrade tuna iznosila je 84,9 %, za obradu školjaka 92,7 %, za smjesu otpadnih voda iz prerade tuna i školjaka 79,4 % te 71,4 % za smjesu otpadnih voda iz prerade tuna, školjaka i proizvodnje ribljeg brašna. Palenzuela-Rollonova et al. (2002.) rabili su dvostupanjski UASB reaktor za obradu otpadne vode iz pogona prerade tuna i sardina koja je sadržavala različite koncentracije lipida. KPK vrijednost je iznosila $3 – 4 \text{ g dm}^{-3}$, od čega su 5 – 9 % bili lipidi. Smanjenje KPK i konverzija u metan iznosila je 78 % i 61 %. Pri višoj koncentraciji lipida (47 % od ukupnog KPK), nakon obrade vode, KPK je smanjen za 92 %, TSS za 98 %, organski dušik za 63 %, a konverzija u metan iznosila je 47 %. Balslev-Olesen et al. (1990.) proveli su obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba u anaerobnom bireaktoru s fiksnim slojem (AF – engl. *Anaerobic Filter*) i fluidiziranim slojem (AFB engl. *Anaerobic Fluidized Bed*) poroznih nosača pogodnih za rast anaerobnih mikroorganizama. Značajke vode bile su sljedeće: KPK 90000 mg dm^{-3} , BPK_5 78000 mg dm^{-3} , FOG 4000 mg dm^{-3} , TN 3000 mg dm^{-3} i TSS 10000 mg dm^{-3} . Našli su da je uporabom AFB reaktora pri OLR $6,7 \text{ kg}_{\text{KPK}}$

$\text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ uklonjeno 88 % KPK, a s AF pri OLR 4,7 $\text{kg}_{\text{KPK}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, KPK je smanjen za 85 %. Kaosol i Sohgrathok (2012.) su istražili utjecaj HRT na anaerobnu razgradnju otpadne vode iz pogona prerade riba uz dodatak komine iz proizvodnje palminog ulja kako bi se povećala vrijednost KPK, a time i količina bioplina. Proces je proveden u CSTR reaktoru, a smanjenje KPK nakon 10, 20 i 30 dana iznosilo je 71,21 %, 92,28 % i 94,54 %. Maksimalna proizvodnja metana bila je pri vremenu zadržavanja od 20 dana i iznosila je 1,86 $\text{dm}^3 \text{d}^{-1}$, odnosno 64,6 %.

4.4. Tercijarna obrada

Tercijarna obrada otpadnih voda (koja se naziva i konačni ili napredni postupak) uključuje različite procese pročišćavanja koji se izvode nakon sekundarne obrade kako bi se ispunili specifični zahtjevi za kakvoćom efluenta, ovisno o propisima, odnosno o recipijentu u kojega se ispuštaju. Ovim se postupkom uklanjaju organske i suspendirane tvari, nutrijenti, patogeni mikroorganizmi i teški metali koji se sekundarnom obradom u potpunosti nisu mogli ukloniti. Ujedno se izdvajaju korisni sastojci poput proteina, pigmenta i enzima te se dobiva reciklirana voda koja se može iznova rabiti u nekom od procesa unutar sustava (primjerice voda za bojlere i rashladne kolone kao procesna voda za čišćenje) ili izvan sustava kao voda za navodnjavanje, pranje ulica i slično (Mavrov i Bélières, 2000.; Cristóvão et al., 2015.a). Procesi koji se rabe su primjerice filtracija, ionska izmjena, adsorpcija, elektrodijaliza te UV dezinfekcija. U usporedbi s primarnim i sekundarnim procesima obrade, tercijarni procesi su znatno skuplji (Wang et al., 2010.; Boeriu et al., 2013.).

Afonso i Bórquez (2002.) su rabili mikrofiltraciju (MF) i nanofiltraciju (NF) za izdvajanje proteina i obradu otpadne vode nastale pri proizvodnji ribljeg brašna. Mikrofiltracijom su drastično smanjili FOG (69 %), VS (64 %) i TS (22 %), dok su NF-om (Kerasesp NanoN01A, cijevni modul, 1 kDa MWCO – engl. *Molecular Weight Cut-Off*) smanjili organsko opterećenje MF permeata te iz retentata izdvojili 66 % proteina. Djelotvornost tri keramičke membrane s promjerom pora 50 nm, 200 nm i 1,4 μm (Pall, Port Washington, USA) za obradu tekuće faze (likvora) nastale prešanjem ribljeg konfiskata istražena je u radu Pérez-Gálvez et al. (2011.). Ultrafiltracijom je postignuto 85 %-tno smanjenje KPK, a iskorištenje na proteinu iznosilo je 77 %. Čišćenjem membrana s NaOH i dezinfekcije s NaOCl postignut je 99,87 %-tni povrat permeabilnosti. Djelotvornost nanofiltracijske poliamidne membrane (500 Da MWCO) za obradu otpadne vode iz industrije prerade riba prikazana je u radu Wu et al. (2002.). Nakon 270 min trajanja procesa, KPK je smanjen za 93 %, a TSS za 87 % te je izdvojeno 97,7 % proteina. Cristóvão et al. (2015.) su za uklanjanje soli iz otpadne vode nastale pri konzerviranju riba rabili reverznu osmozu (RO). Pri protoku permeata od 216 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$ i tlaku od 9 bara smanjena je koncentracija aniona i kationa i to: natrija za 98,9 %, amonija za 97,0 %, kalija

za 99,2 %, magnezija za 99,0 %, kalcija za 98,5 %, litija za 96,0 %, klorida 99,2 %, nitrita za 97,1 %, sulfata za 99,8 %, bromida za 96,3 % i fosfata za 99,2 %. Također je smanjena koncentracija DOC i TN za 97,3, odnosno 99,8 %. Otake et al. (1977.) su istražili mogućnost primjene elektrokoagulacije za izdvajanje proteina iz otpadne vode nastale pri proizvodnji riblje paštete. Kao elektrode su rabili negativno nabijenu željeznu ploču na vrhu te pozitivno nabijenu ugljikovu ploču na dnu elektrokoagulatora. Protok otpadne vode iznosio je 4 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$, a napon i jakost struje bili su 380 V i 440 mA. Pri tim je uvjetima izdvojeno 95,8 % proteina te je postignuto 61,1 %-tno smanjenje KPK i 62,3 %-tno smanjenje SS. Mikrobnu gorivu ćeliju (MFC – engl. *Microbial Fuel Cell*) za obradu otpadne vode industrije prerade riba i proizvodnju energije rabili su Jayashre et al. (2016.). Dominantne mikrobne zajednice u anodnom biofilmu pripadale su rodu *Stenotrophomonas*. Pri OLR 0,6 g d^{-1} smanjenje ukupnog i topivog KPK-a iznosilo je 83 i 95 %, dok je maksimalna gustoća snage od 105 mW m^{-2} postignuta pri OLR 2,57 g d^{-1} . Anijiofor et al. (2018.) su za obradu vode iz lagune (u koju se odlagala otpadna voda iz procesa prerade riba) kao adsorbens rabili 8 godina stari otpad deponija (ARB biofilter – engl. *Aged Refuse Based biofilter*). Pri optimalnim uvjetima provedbe procesa (2 g dm^{-3} otpada, pH = 6, veličina čestica 2 mm, trajanje procesa 70 min) postignuto je značajno smanjenje BPK (84 %), NH_4^+-N (88 %) i obojenja (95 %) te 91 %-tno smanjenje KPK, TSS i TDS. Djelotvornost aerobnog hibridnog bioreaktora (biomasa u suspenziji i na plastičnim nosačima) povezanog s ultrafiltracijskim modulom za obradu otpadnih voda konzerviranja riba ispitana je u radu Artiga et al. (2005.). Rast dušičnih bakterija u hibridnom sustavu promoviran je na nosaču, a heterotrofnih organizama u suspenziji. Smanjenje KPK iznosilo je 99 % pri OLR (engl. *Organic Loading Rate*) 6,5 $\text{kg}_{\text{KPK}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ i NLR (engl. *Nitrogen Loading Rate*) 1,8 $\text{kg}_{\text{N-NH}_4} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Nađeno je da se učinkovitost procesa nitrifikacije 50–60 % pripisuje mikroorganizmima u biofilmu, dok je većina otopljenog KPK konzumirana u suspenziji. Također je zaključeno da na nitrificirajuću aktivnost biofilma ne utječe OLR, koncentracija KPK u influentu kao i značajke influenta.

Premda se uporabom konvencionalnih procesa obrade uklanja 95 – 99 % mikroorganizama, prisutnost patogena čini vodu nepovoljnom za ponovnu uporabu. Stoga vodu treba dezinficirati različitim kemijskim sredstvima ili fizikalnim postupcima. Kako je uspješna dezinfekcija moguća samo u bistroj vodi, Colic et al. (2007.) zaključuju da nakon smanjenja TSS i FOG na 20 mg dm^{-3} odnosno 1 mg dm^{-3} , kloriranjem se vode uspješno uklanjaju fekalni koliformi i drugi mikroorganizmi. Premda je kloriranje vrlo raširen postupak dezinfekcije, tijekom kloriranja vode koja sadrži organske tvari mogu nastati dezinfekcijski međuprodukti kao što su trihalometani, haloocetene kiseline i niz drugih halogenih nusprodukata koji su kancerogeni, genotoksični i citotoksični. Također

može doći do korozije cjevovoda i ostalih uređaja (Guo et al., 2011.; Hyundong et al., 2018.). Stoga se sve češće rabi UV dezinfekcija koja je djelotvorna za suzbijanje svih bakterija, virusa i spora, uključujući i patogene otporne na klor, izazivanjem fotokemijskih promjena unutar stanica organizama. Nedostatak postupka je moguća reaktivacija mikroorganizama, što se može spriječiti izlaganjem vode vidljivoj svjetlu prije UV zračenja (Guo et al., 2009.; Hallmich i Gehr, 2010.). Cristóvão et al. (2015.a) je rabila ultrafiltraciju i UV dezinfekciju kao terciarnu obradu otpadne vode nastale u procesu konzerviranja riba. Pri protoku permeata kroz ultrafilter od $216 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i tlaku od 9 bara, DOC, ukupni otopljeni N i vodljivost smanjeni su za 97,3 %, 99,8 % i 99,1 %, dok je UV dezinfekcijom broj heterotrofnih bakterija uklonjen 100 %. Afonso et al. (2012.) rabio je UVC zračenje za inaktivaciju INHV (infectious hematopoietic necrosis virus) i VHSV (viral hemorrhagic septicemia virus) virusa prisutnih u otpadnoj vodi procesa prerade riba koja je sadržavala krv. Našli su da je za $3 \log_{10}$ umanjenje VHSV potrebna doza zračenja od $3,82 \text{ mJ cm}^{-2}$, dok je pri maksimalno ispitanoj dozi zračenja od $4,0 \text{ mJ cm}^{-2}$ umanjenje INHV iznosilo samo $2,26 \log_{10}$. Premda je postignuto zadovoljavajuće uklanjanje virusa, zaključili su da bi s prethodnom filtracijom otpadne vode bili postignuti znatno bolji rezultati. Naime, prisutnost čestičnih tvari u vodi može služiti organizmima kao „zaštitni štiti“ od zračenja.

4.5. Kombinirani postupci obrade

S obzirom na kompleksnost sastava otpadnih voda industrije prerade riba, često je potrebno primijeniti kombinirani pristup obrade kako bi se postigao najviši stupanj detoksifikacije te udovoljilo zakonskim propisima.

Achour et al. (2000.) su za obradu otpadne vode prerade tuna rabili UFACFB reaktor (engl. - *Up-Flow Anaerobic Cylindrical Fixed Bed Reactor*) u kombinaciji s aerobnim reaktorom s aktivnim muljem. Tekući influent sadržavao je 1570 mg dm^{-3} suspendirane tvari, 1450 mg dm^{-3} masti te visoke vrijednosti KPK ($11 \text{ } 100 \text{ mg dm}^{-3}$) i BPK (6600 mg dm^{-3}). Tijekom pretretmana uporabom DAF uređaja uklonjeno je 40 % suspendiranih čestica i masti izražene kao KPK vrijednost. Smanjenje KPK u anaerobnom reaktoru iznosilo je 50 %, a proizvodnja metana $0,23 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}$ po kg uklonjenog KPK. Aerobnom obradom uklonjeno je 85 % KPK. Zaključili su da je integriranim sustavom koji se sastojao od tri stupnja postignuto 95 %-tno smanjenje KPK uz minimalnu potrošnju energije i minimalno nastajanje mulja. Weilong et al. (2018.) su rabili AF-MBMBR sustav (engl. - *Moving Bed Membrane Bioreactor coupled with a pre-positioned Anoxic Biofilter*) za obradu otpadne vode marikulture. Rezultati su pokazali visoki stupanj uklanjanja TOC (92,8 – 96,2 %) kao i ukupnog dušika (93,2 %), što se može pripisati zajedničkom djelovanju anoksičnog biofiltra i membranskog bioreaktora s pokretnim slojem mikroorganizama pričvršćenih na

podlozi. Cristóvão et al. (2012.) provela je kemijsku i biokemijsku obradu otpadne vode nastale u procesu konzerviranja riba. Pri tom je rabila procese sedimentacije i koagulacije/flokulacije te proces s aktivnim muljem. Kombinacijom ovih procesa pri optimalnim procesnim uvjetima postignuto je značajno smanjenje SS-a (79 %), FOG-a (99 %) i TOC-a (96 %). Mseddia et al. (2014.) su istražili djelotvornost procesa za obradu otpadne vode nastale pri preradi riba čiji je KPK iznosio 4000 mg dm^{-3} TDS oko 60 g dm^{-3} , a koncentracija soli 18 i 55 g dm^{-3} . Za smanjenje organskog opterećenja korišten je proces koagulacije/flokulacije te kombinacija fizikalno-kemijskog i aerobnog procesa. Rabeći samo koagulaciju/flokulaciju, smanjenje KPK pri nižoj koncentraciji soli iznosilo je 84 %, a pri višoj koncentraciji 60 %. Uporabom integriranog procesa smanjenje TOC bilo je znatno više i iznosilo je 85 % (18 g dm^{-3} soli), odnosno 96 % (55 g dm^{-3} soli). Smanjenje koncentracije $\text{NH}_3\text{-N}$ iz otpadne vode koja nastaje pri proizvodnji surimi štapića istraženo je u radu Sarnaika et al. (2015.). Obrada vode je provedena u UASB reaktoru uporabom bakterijske kulture *Bacillus subtilis*, nakon čega je uslijedila aerobna obrada. Koncentracija $\text{NH}_3\text{-N}$ je smanjena s početnih 558 mg dm^{-3} na 60 mg dm^{-3} . Nguyen i Mai (2013.) su rabili tri slijedna pilotna reaktora (anaerobni, anoksni i aerobni) za obradu otpadne vode iz industrije prerade riba čije su značajke bile sljedeće: KPK = 2200 mg dm^{-3} , TKN = 130 mg dm^{-3} , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ = 109 mg dm^{-3} i P-PO_4 = 22 mg dm^{-3} . Anaerobni i anoksni reaktor bili su ispunjeni s tri ploče Biofix nosača, a aerobni reaktor s plivajućim slojem Biofringe nosača na kojima se nalazila biomasa. Na osnovi dobivenih rezultata zaključili su da je pri OLR $1,5 \text{ kg}_{\text{KPK}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ integrirani sustav vrlo djelotvoran i uklanja 93 % KPK, 60 % TKN i 55 % TP. Iako se Fentonov i Fentonu slični procesi rabe za obradu otpadnih voda iz procesa prehrambene industrije (Dulova i Trapido, 2011.; Maduna Valkaj et al. 2015.; Maduna et al., 2018.), Cristóvão et al. (2014.b) prvi su primijenili ovaj proces za obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba. Nakon aerobne obrade s aktivnim muljem, voda čije su značajke bile DOC oko 50 mg dm^{-3} , KPK 220 mg dm^{-3} , BPK_5 oko $0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ i vodljivost $30 - 40 \text{ mS cm}^{-1}$ podvrgnuta je kemijskoj oksidaciji pomoću Fentonovog reagensa ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Autori su rabili 3^3 Box-Behnkenov puni faktorski plan (engl. 3^3 *Box-Behnken full factorial design*) s ciljem određivanja optimalne koncentracije vodikovog peroksida (1558 mg dm^{-3}), željeza (363 mg dm^{-3}) i pH vrijednosti otopine (pH = 3,2) kako bi se postiglo 63 %-tno smanjenje DOC. Zaključili su da uporabom Fentonovog postupka, KPK otpadne vode iznosi 90 mg dm^{-3} , što je ispod zakonom propisane vrijednosti od 150 mg dm^{-3} . Međutim, prije ispuštanja u okoliš pH vrijednost vode se mora povišiti do zakonom propisane granične vrijednosti (pH = 6 - 9). Isti su autori (Cristóvão et al., 2015.a) proveli obradu otpadne vode iz procesa konzerviranja riba rabeći sedimentaciju, koagulaciju/flotaciju, aerobni postupak

s aktivnim muljem, filtriranje pomoću pješčanog filtra, reverznu osmozu i UV dezinfekciju. Ovim integriranim postupkom iz vode je uklonjeno 99,9 % DOC-a, 99,8 % FOG-a, 98,4 % TSS-a, 96,0 % aniona i kationa te 100 % heterotrofnih bakterija, čime je postignuta kvaliteta vode za piće koja zadovoljava Europsku direktivu 98/83/EC te omogućava njenu ponovnu uporabu unutar istog poslovnog sustava ili između nekoliko njih kroz "industrijsku simbiozu". Izračunata je i cijena obrade otpadne vode koja iznosi 0,85 EUR m⁻³, a koja se smanji za 60 % ako je cilj obrade samo zadovoljavanje zakonskih propisa za njen ispušt.

5. ZAKLJUČAK

Kompleksnost sastava te dokazana toksičnost otpadnih voda koje nastaju u industriji prerade riba predstavljaju veliku opasnost za sve sastavnice okoliša, posebice za akvatične ekosustave. Stoga se posebna pažnja mora posvetiti rješavanju ekoloških problema, poput obrade otpadnih voda, racionalne uporabe voda te prerade ribljeg otpada. Uz opće smanjenje stvaranja otpadnih voda, također je potrebno poticati i recikliranje istih te „njihovu ponovnu uporabu kad god je to moguće“ (EU Direktiva 91/271 EEC).

Većina prerade riba odvija se sezonski u manjim i srednjim obiteljskim tvrtkama raštrkanim duž obale pa im obrada voda predstavlja znatan financijski problem. Stoga se velik dio otpadnih voda ispušta u prirodne prijemnike bez prethodne ili uz minimalnu obradu. Međutim, kako zahtjevi u pogledu kakvoće otpadnih voda svakodnevno rastu, dosadašnja praksa njihove obrade temeljene samo na taloženju suspendiranih tvari i odvajanju ulja i masti nije prihvatljiva.

Otpadne vode iz ove industrijske grane obično sadrže mnoge inhibitorne tvari koje otežavaju njihovu obradu. Stoga za obradu ovako visoko opterećenih voda treba rabiti prethodnu, primarnu, sekundarnu i terciarnu obradu u kojima se kombiniraju različiti fizikalni, kemijski i biološki procesi s ciljem potpunog uklanjanja onečišćenja ili smanjenja njihove koncentracije do zakonom propisanih vrijednosti. Odabir odgovarajućeg postupka ili kombinacija postupaka ovisi o izvoru i koncentraciji onečišćenja, o ukupnoj količini vode koju treba obraditi, stupnju čišćenja koji se želi postići, lokalnoj situaciji u pogledu vodoprijemnika, nacionalnim standardima kakvoće voda i ciljeva za uklanjanje onečišćujućih tvari postavljenih kroz međunarodne sporazume te o ekonomskim čimbenicima.

Tijekom prethodne faze otpadna voda prolazi kroz rešetke, sita i taložne spremnike gdje se iz influenta uklanjaju krupnije plivajuće tvari, šljunak, pijesak, ulja i masti te izjednačava sastav otpadne vode. Rešetanjem se uklanja 30 – 80 % krutina, u pjeskolovima 75 – 95 % pijeska, dok se DAF flotacijom može ukloniti 50 % suspendiranih tvari te 80 % ulja i masti. Smanjenje ulaznih vrijednosti KPK/BPK₅ ovisi o u vodi otopljenj organskoj tvari i kreće se između 15 i 65 %.

Poslije prethodne obrade slijedi primarna, u kojoj se primijenjuju fizikalno-kemijski postupci kako bi se iz vode uklonilo ulja, masti i masnoće, suspendirane i samotaložive čestice te koloidne disperzije. Primarna obrada obično obuhvaća procese taloženja, koagulacije/flokulacije i flotacije. Ovim se postupkom obrade iz ulazne otpadne vode uklanja najmanje 40 – 60 % suspendiranih tvari te cca 30 % BPK₅. Nakon primarne obrade može biti potrebna i sekundarna obrada na samoj lokaciji pogona kako bi se postigla zahtjevana kakvoća otpadne vode ili kako bi se smanjila naknada za obradu u nekom drugom postrojenju (gradskom).

Otpadne se vode nakon prethodnog i primarnog stupnja pročišćavanja obrađuju sekundarnim ili biološkim postupcima (aerobni, anaerobni) u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljene organske i anorganske tvari te zaostale suspendirane tvari iz prethodnih procesa. Ovim se postupkom iz otpadne vode uklanja od 70 do 90 % suspendiranih tvari i BPK₅, a koncentracija KPK se smanjuje za najmanje 75 %. Tijekom anaerobne obrade dobiva se i 85 – 90 % biokemijske energije u obliku bioplina.

Tercijarna obrada otpadnih voda odnosi se na bilo koje procese koji uzimaju u obzir korake koji završno „poliraju“ djelomično pročišćenu vodu. Ovim se postupcima uklanjaju organske i suspendirane tvari, nutrijenti, patogeni mikroorganizmi i teški metali koji se sekundarnom obradom u potpunosti nisu mogli ukloniti. Ujedno se izdvajaju korisni sastojci poput proteina, pigmenta i enzima te se dobiva reciklirana voda koja se može rabiti i u nekom od procesa unutar sustava (primjerice voda za bojlere i rashladne kolone, kao procesna voda za čišćenje) ili izvan sustava kao voda za zalijevanje zelenih površina, vatrobranu, pranje ulica i slično.

S obzirom na kompleksnost sastava otpadnih voda nastalih u industriji prerade riba, često je potrebno primijeniti kombinirani pristup obrade kako bi se postigao najviši stupanj detoksifikacije te udovoljilo zakonskim propisima. ■

LITERATURA

- Aanand S.; Divya M.; Deepak T.; Padmavathi P.; Manimekalai D. (2017.): Review of seafood processing plant wastewater bioremediation—A potential tool for waste management. *International Journal of Applied Research*, 3, 1–4.
- Abdel-Shafy H.I.; Mansour M.S.M. (2016.): A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 107–123.
- Achour M.; Khelifi O.; Bouazizi I.; Hamdi M. (2000.): Design of an integrated bioprocess for the treatment of tuna processing liquid effluents. *Process Biochemistry*, 35, 1013–1017.
- Afonso M.D.; Bórquez R. (2002.): Nanofiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination*, 151, 131–138.
- Afonzo L.O.; Richmond Z.; Eaves A.A.; Richard J.; Hawley L.M.; Garver K.A. (2012.): Use of ultraviolet C (UVC) radiation to inactivate infectious hematopoietic necrosis virus (IHNV) and viral hemorrhagic septicemia virus (VHSV) in fish processing plant effluent. *Journal of Aquaculture Research and Development*, 3, 1–5.
- Aguiar A.L.C.; Sant'Anna Jr. G.L. (1988.): Liquid effluents of the fish canning industries of Rio de Janeiro state - Treatment alternatives. *Environmental Technology Letters*, 9, 421–428.
- Alexandre V.M.F.; Valente A.M.; Cammarota M.C.; Freire D.M.G. (2011.): Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater pre-hydrolyzed with a solid enzyme pool. *Renewable Energy*, 36, 3439–3444.
- Al-Rousan S.; Rasheed M.; Badran M. (2004.): Nutrient diffusive fluxes from sediments in the northern Gulf of Aqaba, Red Sea. *Scientia Marina*, 68, 483–490.
- Alrumman S.A.; El-kott A.F.; Keshk, S.M.A.S. (2016.): Water Pollution: Source & Treatment. *American Journal of Environmental Engineering*, 6, 88–98.
- AMEC (International Association for the Measurement and Evaluation of Communication) 2003., Management of wastes from Atlantic seafood processing operations. Earth and environment limited, Dartmouth, Nova Scotia, Canada.
- Anijiofor S.C.; Daud N.N.N.; Idrus S., Man H.C. (2018.): Recycling of fishpond wastewater by adsorption of pollutants using aged refuse as an alternative low-cost adsorbent. *Sustainable Environment Research*, 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.05.005>
- Antelo L.T.; Lopes C.; Franco-Uría A.; Alonso A.A. (2012.): Fish discards management: pollution levels and best available removal techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1277–1190.
- Artiga P.; Oyanedel V.; Garrido J.M.; Méndez R. (2005.): An innovative biofilm-suspended biomass hybrid membrane bioreactor for wastewater treatment. *Desalination*, 179, 171–179.
- Artiga P.; García-Toriello G.; Méndez R.; Garrido J.M. (2008.): Use of a hybrid membrane bioreactor for the treatment of saline wastewater from a fish canning factory. *Desalination*, 221, 518–525.
- Arvanitoyannis I.S.; Tserkezou P.; Fish waste management, *In Seafood Processing: Technology, Quality and Safety*, Ed. Bozariis I.S., John Wiley & Sons, Ltd, 2014, 263–309.
- Balslev-Olesen P.; Lynggaard, J.A.; Nickelsen, C. (1990.): Pilot-scale experiments on anaerobic treatment of wastewater from a fish processing plant. *Water Science and Technology*, 22, 463–474.
- Bassin J.P.; Kleerebezem R.; Muyzer G.; Rosado A.S.; Van Loosdrecht M.C.M.; Dezotti M. (2012.): Effect of different salt adaptation strategies on the microbial diversity, activity, and settling of nitrifying sludge in sequencing batch reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93, 1281–1294.
- Bilotta G.S.; Brazier R.E. (2008.): Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Research*, 42, 2849–2861.
- Boeriu L.M.; Cirstlovean L.; Fratu M.; Nastac C. (2013.): The tertiary treatment stage of wastewater. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov*, 6, 207–212.
- Carawan R.E.; Chambers J.V.; Zall R.R. (1979.): Seafood Water and Wastewater Management. The North Carolina, Agricultural Extension Service. U.S.A.
- Chen L.; Feng Q.; Li C.; Wei Y.; Zhao Y.; Feng Y.; Zheng H.; Li F.; Li H. (2017.): Impact of aquaculture wastewater irrigation on soil microbial functional diversity and community structure in arid regions. *Scientific Reports*, 7, 1–10.
- Chowdhury P.; Viraraghavan T.; Srinivasan A. (2010.): Biological treatment processes for fish processing wastewater – a review. *Bioresource Technology*, 101, 439–449.
- Ching Y.C.; Redzwan G. (2017.): Biological treatment of fish processing saline wastewater for reuse as liquid fertilizer. *Sustainability*, 9, 1–26.
- Colic M.; Morse W.; Hicks J.; Lechter A.; Miller J.D. (2007.): A case study of fish processing plant wastewater treatment. *Water Practice*, 2, 1–11.
- Colic M.; Morse W.; Miller J.D. (2007.): The development and application of centrifugal flotation systems in wastewater treatment. *International Journal of Environment and Pollution*, 30, 2996–302.
- Corsino S. F.; Capodici M.; Morici C.; Torregrossa M.; Viviani G. (2016.): Simultaneous nitrification-denitrification for the treatment of high-strength

- nitrogen in hypersaline wastewater by aerobic granular sludge. *Water Research*, 88, 329-336.
- Cristóvão R.O.; Botelho C.M.; Martinsa R.J.; Loureiro J.M.; Boaventura R.A.R. (2012.): Pollution prevention and wastewater treatment in fish canning industries of Northern Portugal. 2012. *International Conference on Environment Science and Engineering (Singapore)*, 32, 12-16.
- Cristóvão R.O.; Botelho C.M.; Martinsa R.J.; Loureiro J.M.; Boaventura R.A.R. (2014.a): Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. *Water Resources and Industry*, 6, 51-63.
- Cristóvão R.O.; Gonçalves C.; Botelho C.M.; Martinsa R.J.; Boaventura R.A.R. (2014.b): Chemical oxidation of fish canning wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environment Chemical Engineering*, 2, 2372-2376.
- Cristóvão R.O.; Botelho C.M.; Martins R.J.E.; Loureiro J.M.; Boaventura A.R. (2015.a): Fish canning industry wastewater treatment for water reuse – a case study. *Journal of Cleaner Production*, 87, 603-612.
- Cristóvão R.O.; Gonçalves C.; Botelho C.M.; Martins R.J.E.; Loureiro J.M.; Boaventura R.A.R. (2015.b): Fish canning wastewater treatment by activated sludge: Application of factorial design optimization, *Water Resources and Industry*, 10, 29-38.
- Cui Y.W.; Zhang H.Y.; Ding J.R.; Peng, Y.Z. (2016.): The effects of salinity on nitrification using halophilic nitrifiers in a Sequencing Batch Reactor treating hypersaline wastewater. *Scientific Report*, 6, 24-25.
- de Melo Ribeiro F.H.; Naval L.P. (2017.): Technologies for wastewater treatment from the fish processing industry: reuse alternatives. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais - RBCIAMB*, 46, 130-144.
- Dindarloo K.; Jamali A.H.; Lakbala P.; Mahmoodi H.; Kazemi F. (2015.): Feasibility of electrochemical oxidation process for treatment of saline wastewater. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 2, 129-134.
- Duarte J. G.; Silva L. L. S.; Freire D. M.; Cammarota M. C.; Gutarra M. L. E. (2015.): Enzymatic hydrolysis and anaerobic biological treatment of fish industry effluent: evaluation of the mesophilic and thermophilic conditions. *Renewable Energy*, 83, 455-462.
- Dulova N.; Trapido M. (2011.): Application of Fenton's reaction for food-processing wastewater treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14, 9-16.
- Dvorak G. (2008.): Disinfection101, [http://www.cfsph.iastate.edu/Disinfection/Assets/Disinfection 101.pdf](http://www.cfsph.iastate.edu/Disinfection/Assets/Disinfection%20101.pdf).
- DZS – Državni zavod za statistiku, Priopćenje: Ribarstvo u 2016., br.1.4.1., 2017.
- EBRD (European Bank for Reconstruction and Development) Sub-Sectoral Environmental and Social Guideline: Fish Processing 2014, 1-23.
- Eurostat, Catches in all fishing regions, 2018., <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>
- Fahim F.A.; Fleita D.H.; Ibrahim A.M.; El-Dars F.M.S. (2001.): Evaluation of some methods for fish canning wastewater treatment. *Water, Air and Soil Pollution*, 127, 205-226.
- FAO 2018. The State of World Fisheries and Aquaculture 2018. – Meeting the sustainable development goals. Rome.
- Ferrante M.; Sciacca S.; Fallico R.; Fiore M.; Oliveri Conti G.; Ledda C. (2013.): Harmful algal blooms in the Mediterranean sea: Effects on human health. 2:587 doi: 10.4172 / scientificreports.587.
- García M.A.; Montelongo I.; Rivero A.; de la Paz N.; Fernández M.; de Villavicencio M.N. (2016.): Treatment of wastewater from fish processing industry using chitosan acid salts. *International Journal of Water and Wastewater Treatment*, 2, 1-6.
- Ghaly A.E.; Ramakrishnan V.V.; Brooks M.S.; Budge S.M. and Dave D. (2013.): Fish processing wastes as a potential source of proteins, amino acids and oils: A critical review. *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, 5, 107-129.
- Govere S.; Mahlatini P.; Ndabani A. (2011.): Performance and loading of domestic wastewater treatment plants receiving aquaculture processing effluent. *International Journal of Engineering and Technology*, 3, 354-360.
- Guerrero L.; Omil F.; Méndez R.; Lema J.M. (1998.): Protein recovery during the overall treatment of wastewaters from fish-meal factories. *Bioresource Technology*, 63, 221-229.
- Guo M.; Hu H.; Liu W. (2009.): Preliminary investigation on safety of post-UV disinfection of wastewater: Bio-stability in laboratory-scale simulated reuse water pipelines. *Desalination*, 239, 22-28.
- Guo M.; Huang J.; Hu H.; Liu W. (2011.): Growth and repair potential of three species of bacteria in reclaimed wastewater after UV disinfection. *Biomedical and Environmental Science*, 24, 400-407.
- Hallmich C.; Gehr R. (2010.): Effect of pre- and post-UV disinfection conditions on photoreactivation of fecal coliforms in wastewater effluents. *Water Research*, 44, 2885-2893.
- Hamoda M.F.; Al-Attar M.S. (1995.): Effects of high sodium chloride concentrations on activated sludge treatment. *Water Science and Technology*, 31, 61-72
- Hari P.; Neeraja P. (2012.): Ambient ammonia stress on certain detoxifying enzymes in kidney tissues of fish *Cyprinus Carpio*. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3, 213- 217.
- HGK (Hrvatska gospodarska komora), 2016. Republika Hrvatska 2016, Zagreb, 2016, ISSN1846-9183.
- Hyundong L.; Usman R.; Myeongsik K. (2018.): A study on the comparison corrosion in water supply pipes due to tap water and reclaimed water. *Water*, 10, 496 – 517.

- IFC 2007., Environmental, health and safety guidelines for fish processing. International Finance Corporation World Bank Group.
- Islam M.D.; Khan S.; Tanaka M. (2004.): Waste loading in shrimp and fish processing effluents: Potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 103–110.
- Jamieson B.L.; Goncalves A.A.; Gagnon G.A. (2010.): Toxicology evaluation of Atlantic Canadian seafood processing plant effluent. *Environmental Toxicology*, 225, 137–146.
- Jayashree C.; Tamilarasan K.; Rajkumar M.; Arulazhagan P.; Yogalakshmi K.N.; Srikanth M.; Banu J.R. (2016.): Treatment of seafood processing wastewater using upflow microbial fuel cell for power generation and identification of bacterial community in anodic biofilm. *Journal of Environmental Management*, 180, 351–358.
- Jemli M.; Karray F.; Feki F.; Loukil S.; Mhiri N.; Aloui F.; Sayadi S. (2015.): Biological treatment of fish processing wastewater: A case study from Sfax City (Southeastern Tunisia). *Journal of Environmental Sciences*, 30, 102–112.
- Joong K.K.; Jeong B.K.; Kyoung S.C.; Yong K.H. (2007.): Isolation and identification of microorganisms and their aerobic biodegradation of fish-meal wastewater for liquid-fertilization. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 156–165.
- Kadria U.; Damayanti A.; Mangkoedihardjo S. (2012.): Toxicity of Wastewater from Oil and Filleting Industries towards *Artemia* in Muncar of Indonesia. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 2, 336–341.
- Kang J.H.; Jung H.Y.; Kim J.K. (2018.): Complete reuse of raw fish meal wastewater: Evidence from a field cultivation study and economic analysis. *Environmental Engineering Research*, 23, 271–281.
- Kaosal T.; Sohgrathok N. (2012.): Influence of hydraulic retention time on biogas production from frozen seafood wastewater using decanter cake as anaerobic co-digestion material. *International Scholarly and Scientific Research and Innovation*, 6, 303–307.
- Kargi F.; Uygur A. (1996.): Biological treatment of saline wastewater in an aerated percolator unit utilizing halophilic bacteria. *Environmental Technology*, 17, 320–325.
- Kargi F.; Dincer A.R. (1999.): Salt inhibition of nitrification and denitrification in saline wastewater. *Environmental Technology*, 20, 1147–1153.
- Koop K.; Boynton W.R.; Wulff F.; Carman R. (1990.): Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 63, 65–77.
- Lalonde B.A.; Garron C.A.; Ernst W. Characterization and toxicity testing of fish processing effluent in Canada, *Environmental Protection Operations Directorate Environment Canada, Atlantic Region*, 2007, EPS 5-AR-07-03.
- Leal J.C.M.; Panta C.A.C; Ferrín A.I.V.; Cabo P.A.G.; Rodríguez L.M.Z. (2015.): Wastewater treatment of fish processing industry in batch anaerobic reactors. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 25, 27 – 42.
- Maduna Valkaj K.; Kaselj I.; Islamović S.; Zrnčević S. (2015.): Katalitička oksidacija otpadnih voda iz procesa prerade maslina vodikovim peroksidom. *Hrvatske vode*, 23, 257–266.
- Maduna K.; Kumar N.; Aho A.; Wärna J.; Zrnčević S. (2018.): Kinetics of catalytic wet peroxide oxidation of phenolic in olive oil mill wastewaters over copper catalysts. *ACS Omega*, 3, 7247–7260.
- Marti M.C.; Roeckel M.; Aspe E.; Novoa M. (1994.): Fat removal from process waters of the fish meal industry. A study of three flotation methods. *Environmental Technology Reviews*, 15, 29–39.
- Mavrov V.; E. Bélières E. (2000.): Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes. *Desalination*, 131, 75–86.
- Moussa M.S.; Sumanasekera D.U.; Irahim S.H.; Lubberding H.J.; Hooijmans C.M.; Gijzen H.J.; Loosdrecht M.C.M. (2006.): Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers. *Water Research*, 40, 377–388.
- Mseddi S.; Chakchouk I.; Aloui F.; Sayadi S.; Kallel M. (2014.): Development of a process for the treatment of fish processing saline wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 52, 10–12.
- Muthukumaran S.; Baskaran K. (2013.): Organic and nutrient reduction in a fish processing facility – a case study. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, 563–570.
- Nath S.; Chowdhury S.; Dora K.C. (2015.): General overview of wastewater treatment coming from fish processing plant. *Fishcoops*, no. Jul-Sept., 17–27.
- Najafpour G.D.; Zinatizadeh A.A.L.; Lee L.K., (2006.): Performance of a three-stage aerobic RBC reactor in food canning wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 297–302.
- Navami D.; Chinnamma M.A. (2017.): Fishing industry waste water treatment by polyelectrolytes. *International Journal of Advanced Engineering, Management and Science (IJAEMS)*, 3, 374–377.
- Nguyen P.T.; Dao T.H. (2012.): Study on modelling fish processing wastewater anaerobic treatment. *ASEAN Engineering Journal Part C*, 4, 5–15
- Nguyen V.H.; Nguyen T.P. (2013.): Treatment of fishery wastewater by sequencing batch moving bed biofilm reactor (SBMBBR). *13th International Conference on Environmental Science and Technology* Athens, Greece, 5–7 September 2013.

- Nguyen P.T.; Mai L.T. (2013.): Study on fish processing wastewater treatment by swim-bed and stick-bed processes. *Journal of Water Sustainability*, 3, 79–84.
- Omil F.; Méndez R.; Lema J.M. (1995.): Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content. *Bioresource Technology*, 54, 269–278
- Omil F.; Méndez R.; Lema J.M. (1996.): Anaerobic treatment of seafood processing waste waters in an industrial anaerobic pilot plant. *Water S.A.*, 22, 173–181.
- Otake S.; Fukui K.; Teraoka K.; Yoshida H. (1977.): Electrocoagulating treatment of waste water from fish paste-manufacturing factories. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 43, 975–981.
- Palenzuela-Rollon A.; Zeeman G.; Lubberding H.J.; Lettinga G.; Alaerts G.J. (2002.): Treatment of fish processing wastewater in a one- or two-step upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Water Science and Technology*, 45, 207–212.
- Panswad T.; Anan C. (1999.): Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater. *Bioresource Technology*, 70, 237–243.
- Parvathy U.; Rao K.H.; Jeyakumari A.; Zynudheen A.A. (2017.): Biological treatment systems for fish processing wastewater – A review. *Nature Environment and Pollution Technology*, 16, 447–453.
- Pérez-Gálvez R.; Guadix E.M.; Berge J.P.; Guadix A. (2011.): Operation and cleaning of ceramic membranes for the filtration of fish press liquor. *Journal of Membrane Sciences*, 384, 142–148.
- Politike Europske unije: Pomorstvo i ribarstvo, Ured za publikacije Europske unije, Luxemburg, 2016., ISBN 978-92-79-55882-5, http://ec.europa.eu/fisheries/reform/index_en.htm.
- Portz D. E.; Woodley, C. M.; Cech, J. J. Jr. (2006.): Stress-associated impacts of short-term holding on fishes. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 16, 125–170.
- Prasertsan P.; Jung S.; Buckle K.A. (1994.): Anaerobic filter treatment of fishery wastewater. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 10, 11–13.
- Ravichandran S.; Kumaravel K.; Florence E.P. (2011.): Nutritive composition of some edible fin fishes. *International Journal of Zoological Research*, 7, 241–251.
- Rebah F.B.; Miled N. (2013.): Fish processing wastes for microbial enzyme production: a review. *Biotechnology Journal*, 3, 255–265.
- Riaño B.; Molinuevo B.; García-González M.C. (2011.): Treatment of fish processing wastewater with microalgae-containing microbiota. *Bioresource Technology*, 102, 10829–10833.
- Rose K.; Kelly D.; Kemker C.; Fitch K.; Card A.; pH of water, In *Fundamentals of Environmental Measurements*, <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/ph/#p>
- Rustad T.; var Storrø I.; and Slizyte R. (2011.): Possibilities for the utilization of marine by-products. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 46, 2001–2014.
- Sankpal S.T.; Naikwade P.V. (2012.): Physicochemical analysis of effluent discharge of fish processing industries in Ratnagiri India. *Bioscience Discovery*, 3, 107–111.
- Saraswat S.; Kouthanker M.; Kurtarkar S.; Nigam R.; Linshy V.N. (2011.): Effect of salinity induced pH changes on benthic foraminifera: a laboratory culture experiment. *Biogeosciences Discussions*, 8, 8423–8450.
- Sarnaik S.S.; Phalke V.V.; Kanekar P.P. (2015.): Removal of ammoniacal nitrogen from fish processing wastewater using bioaugmentation technique. *International Journal of Pharma and BioScience*, 6, 1021–1029.
- Sellner K.G.; Doucette G.J.; Kirkpatrick G.J. (2003.): Harmful algal blooms: Causes, impacts and detection. *The Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30, 383–406.
- Selvi V.; Sathiyamoorthy M.; Karthikeyan D.R.C. (2014.): Nitrification of fish processing waste water using mixed cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* for ammonia degradation (Phase-I). *Global Journal of Science Frontier Research: Bio-Tech and Genetics*. 14, 33–46.
- Sérot T.; Baron R.; Knockaert C.; Vallet J.L. (2004.): Effect of smoking processes on the contents of 10 major phenolic compounds in smoked fillets of herring (*Cuplea harengus*). *Food Chemistry*, 85, 111–120.
- Shaw G.R.; Moore D.P.; Garnett C. Eutrophication and Algal Blooms. In *Environmental and Ecological Chemistry*, Vol II., Ed. Sabljic A., 2009., 1–10.
- Sherly T.M.V.; Harindranathan N.; Bright S.I.S. (2015.): Physicochemical analysis of seafood processing effluents in Aroor Gramapanchayath, Kerala. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 9, 38–44.
- STECF – Scientific, Technical and Economic Committee for Fisheries, The Economic Performance of the EU Fish Processing Industry (STECF – 17-16) 2017.
- Steckbauer A.; Duarte C.M.; Carstensten J.; Vaquer-Sunyer R.; Conley D. J. (2011.): Ecosystem impacts of hypoxia: thresholds of hypoxia and pathways to recovery. *Environmental Research Letters*, 6, 1–12.
- Sundarapandiyam S.; Chandrasekar R.; Ramanaiah B.; Krishnan S.; Saravanan P. (2015.): Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 197–203.
- Tay J.H.; Show K.Y.; Hung Y.T. Seafood processing wastewater treatment. In *Waste treatment in the food processing industry*; Eds.: Wang L.K.; Hung Y.T.; Lo H.H.;

- Yapjakis C.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2006, pp. 29–66.
- Thomas S.; Nair H.M.V.; Singh I.S.B. (2015.): Physicochemical analysis of seafood processing effluents in Aroor Gramapanchayath, Kerala. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 9, 38–44.
- Thriault M.H.; Courtenay S.C.; Munkittrick K.R.; Chiasson A.G. (2007.) The effect of seafood processing plant effluent on sentinel fish species in coastal waters of the Southern Gulf of St. Lawrence, New Brunswick. *Water Quality Research Journal of Canada*, 42, 172–183.
- Tomaczak-Wandzel R.; Arctander Vik E.; Wandzel T. BAT in fish processing industry–Nordic perspective. 2015, ISBN 978-92-893-4315-2.
- Tongo I.; Ogbiede O.; Ezemonye L. (2017.): Human health assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria. *Toxicology Reports*, 4, 55–61.
- Wałkuska G.; Wilczek A. (2010.): Influence of discharged heated water on aquatic ecosystem fauna. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19, 547–552.
- Wang L.K.; Aulenbach D.B.; Shammass N.K. Treatment of seafood processing wastewater, in *Flotation Technology*, Eds. Wang L.K.; Shammass N.K.; Selke W.A.; Aulenbach D.B., Humana Press, 2010, p.567–680.
- Wasave S.M.; Kulakarni G.N. (2004.): Surimi wastewater characteristics and its toxicity to the fingerlings of tilapia - *Oreochromis mossambicus*. *Pollution Research*, 22, 125–130.
- Watson R. (1996.): Trials to determine the effectiveness of screening and dissolved air flotation (DAF) for treating herring and white fish processing effluent. *The Sea Fish Industry Authority, Sea fish Technology, Seafish Report No. SR500*.
- Weber–Scannell P.K.; Duffy L.K. (2007.): Effects of total dissolved solids on aquatic organisms: A Review of literature and recommendation for salmonid species. *American Journal of Environmental Sciences*, 3, 1–6.
- Weilong S.; Zhipeng L.; Yi D.; Feng L.; Hong Y.; Peishi Q.; Fang W.; Yizhu L.; Chao J. (2018): Performance of a novel hybrid membrane bioreactor for treating saline wastewater from mariculture: Assessment of pollutants removal and membrane filtration performance. *Chemical Engineering Journal*, 331, 695–703
- Woolard C.R.; Irvine R.L. (1995.): Response of a periodically operated halophilic biofilm reactor to changes in salt content. *Water Science and Technology*, 31, 41–50.
- Wu T.Y.; Mohammad A.W.; Anuar N.; Rahman R.A. (2002.): Potential use of nanofiltration membrane in treatment of wastewater from fish and surimi industries. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 24, 977–987.
- Zeinaddine H.R.; Ebrahimi A.; Alipour V.; Rezaei L.(2013.): Removal of nitrogen and phosphorous from wastewater of seafood market by intermittent cycle extended aeration system (ICEAS). *Journal of Health Sciences and Surveillance System*, 1, 89–93.
- Zrnčević S. (2008.): Biološko čišćenje voda zagađenih organskim spojevima – I. dio. *Technoeco*, 6, 68–71.
- Zrnčević S. (2009.): Biološko čišćenje voda zagađenih organskim spojevima – II. dio. *Technoeco*, 1, 1–3.

Treatment of wastewater from fish processing industry

Abstract. The treatment of fish processing wastewater poses a major ecological problem, thus it cannot be discharged into the environment without a preliminary treatment. The high values of organic pollution, a presence of toxic and inhibitory substances and a seasonality and daily variations of fish processing require a combination of different processing procedures in order to make this wastewater harmless and comply with legal criteria for its discharge into the environment or a public sewerage system.

The paper briefly describes fish processing procedures since they, along with fish species that are processed and intended products, directly influence the quantity and quality of generated wastewater. It further contains data on wastewater composition, its impact on the marine and coastal ecosystems as well as the impact of toxic ingredients on different test organisms. Based on the insight into research results published in literature, it describes the most frequently used processing procedures and quotes data on the efficiency of individual procedures on achieving a reduction in indicators of wastewater load originating from fish processing.

Key words: Fish processing wastewater, origin, chemical composition, toxic impacts, processing methods

Abwasserreinigung in der fischverarbeitenden Industrie

Zusammenfassung. Die in der fischverarbeitenden Industrie anfallenden Abwässer stellen ein großes Umweltproblem dar und dürfen nicht ungeklärt in die Umwelt gelangen. Wegen hoher Werte der organischen Verschmutzung, der Anwesenheit von giftigen und inhibitorischen Substanzen sowie der Saisonalität und täglicher Schwankungen der Fischverarbeitung ist eine Kombination von verschiedenen Behandlungsverfahren erforderlich, um diese Abwässer unschädlich zu machen und die gesetzlichen Vorgaben für ihre Ableitung in ein Gewässer oder ins öffentliche Entwässerungssystem zu erfüllen.

Im Beitrag werden die Verfahren der Fischverarbeitung beschrieben, weil sie zusammen mit den verarbeiteten Fischarten und Enderzeugnissen die Menge und die Qualität der anfallenden Abwässer direkt beeinflussen. Die Angaben über die Zusammensetzung des Abwassers, die Auswirkung des Abwassers auf das Ökosystem des Meeres und des Küstengebietes sowie über die Auswirkung von giftigen Stoffen auf unterschiedliche Testorganismen werden dargestellt. Nach der Analyse von in der Weltliteratur veröffentlichten Untersuchungsergebnissen wurden die am häufigsten verwendeten Behandlungsverfahren beschrieben und die Angaben zur Wirksamkeit einiger Verfahren auf die Verminderung der in der fischverarbeitenden Industrie entstehenden Abwasserbelastung dargestellt.

Schlüsselwörter: Abwasser in der Fischverarbeitung, Ursprung, chemische Zusammensetzung, giftige Wirkung, Behandlungsmethoden