

# DETOKSIFIKACIJA OTPADNIH VODA IZ PROCESA PROIZVODNJE VINA POMOĆU KEMIJSKIH / ELEKTROKEMIJSKIH METODA

dr. sc. Višnja Oreščanin  
OREŠČANIN j.d.o.o.

A. Jakšića 30, 10000 Zagreb  
vorescan@gmail.com

Robert Kollar

Napredna energija d.o.o.  
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

Karlo Nađ

Napredna energija d.o.o.  
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

U radu je praćena detoksifikacija otpadne vode od prerade grožđa kroz različite faze kemijske i elektrokemijske obrade. U cilju uklanjanja organskih/anorganskih onečišćivala iz otpadne vode korištena je oksidacija ozonom i taloženje pomoću CaO kao faza predobrade te tri elektrokemijske metode (elektrooksidacija, elektroredukcija i elektrokoagulacija) korištenjem elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija uz istovremeno ozoniranje u svrhu glavne obrade. Toksični učinak otpadne vode prije i nakon svake od faza pročišćavanja praćen je preko vrijednosti parametara kljavosti nakon izlaganja biljke *Hordeum vulgare* L. uzorcima nepročišćene/pročišćene otpadne vode. Otpadna voda je okarakterizirana niskom pH vrijednošću (4,02), intenzivnim mirisom i obojenjem (28400 PtCo), visokim vrijednostima organskih pokazatelja (18430 mg dm<sup>-3</sup> KPK, 1340 mg dm<sup>-3</sup> ukupnih fenola, 1720 mg dm<sup>-3</sup> BPK<sub>5</sub>) te povišenim vrijednostima hranjivih soli i teških metala. Sinergijski i aditivni učinak između organskih pokazatelja, prvenstveno fenola i teških metala te niska pH vrijednost su vjerojatno odgovorni za izuzetno visok fitotoksični učinak s EC<sub>50</sub> vrijednošću od svega 0,08 % te potpunim zastojem kljavosti nakon izlaganja sjemena nerazrijeđenoj otpadnoj vodi. Predobrada vapnom pri kojoj je uklonjeno između 46% i 99,8% teških metala, 90,4 % boje, 98,3 % mutnoće, 98,6 % UST, 95,4 % fosfata, 91,5 % sulfata te između 39 % i 47 % organskih pokazatelja je rezultirala 50 %-tnim smanjenjem toksičnog učinka. Završnom obradom dobiven je bistar efluent bez mirisa i s jedva primjetim obojenjem sa stupnjem uklanjanja karakterističnih pokazatelja između 73,8 % i 100 %, čime je u potpunosti uklonjen i njegov toksični učinak (Kljavost = 99,2±0,2 %; Indeks kljavosti = 99,2±0,2 %). Iz navedenog je moguće zaključiti da je odabrani set metoda pogodan za detoksifikaciju biološki slabo razgradljivih efluenata vrlo složenog i varijabilnog sastava kao što su vinarijske otpadne vode. Utvrđivanje parametara kljavosti na biljci *Hordeum vulgare* L. se pokazalo kao vrlo osjetljiv, jednostavan i jeftin test sustav za praćenje toksičnog učinka industrijskih efluenata te praćenje stupnja njihove detoksifikacije u toku različitih faza i metoda obrade.

**Ključne riječi:** otpadne vode, proizvodnja vina, fizikalno-kemijska obrada, elektrokemijska obrada, fitotoksičnost, *Hordeum vulgare* L.

## 1. UVOD

Prema izvješću Državnog zavoda za statistiku RH (DZS, 2014.) proizvodnja vina u Republici Hrvatskoj u 2013. godini je iznosila 124900 litara. Obzirom da na svaku litru proizvedenog vina nastaje između 0,8 i 14 litara otpadne vode (Mosse et al., 2011.) ispada da je iste godine generirano između 99920 i 1748600 litara otpadne vode koja nastaje uslijed pranja opreme, materijala za pakiranje i površina tijekom određenih procesa proizvodnje vina (Augustina et al., 2008.; Lucas et al., 2010.; Serrano et al., 2011.; Lucas et al., 2009.; Kirzhner et al., 2008.; Braz et al., 2010.). Sastav i volumen efluenta varira u širokom rasponu, a prvenstveno ovisno o fazi proizvodnje i sezoni (Augustina et al., 2008.; Lucas et al., 2010.; Bories et al., 2010.). Očekivano, najveći volumen nastaje tijekom berbe i drobljenja grožđa te procesa fermentacije. Ove otpadne vode predstavljaju složenu smjesu organskih onečišćivala kao što su organske kiseline (vinska, mliječna, octena), šećeri (glukoza, fruktoza) i alkoholi (etanol, glicerol) i teško razgradljivi spojevi (Augustina et al., 2008.; Lucas et al., 2010.) visoke molekulske mase (polifenoli, tanini i lignini). Visoka koncentracija organskih kiselina doprinosi niskom pH, a prisutnost šećera visokim vrijednostima kemijske potrošnje kisika (KPK) (Augustina et al., 2008.; Lucas et al., 2010.). Iako je njihov sastav veoma kompleksan u svrhu racionalizacije troškova analiza, organski udio se najčešće izražava preko vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK), petodnevne biokemijske potrošnje kisika ( $BPK_5$ ), ukupnog organskog ugljika (UOU) te ukupnih fenola (UF).

Prema dostupnoj svjetskoj literaturi (Andreottola et al., 2005.; Bories et al., 2007.; Kirzhner et al., 2008.; Arienzo et al., 2009.; Lukas et al., 2009.; Oliveira et al., 2009.; Braz et al., 2010.; Serrano et al., 2011.; Mosse et al., 2011.; Oreščanin et al., 2013.) pH vrijednosti vinarijskih otpadnih voda se kreću od 3,32 do 12, a najčešće su ispod 5, ukupna suspendirana tvar (UST) varira od 27 do 30300  $mg\ dm^{-3}$ ,  $BPK_5$  se kreće od 22 do čak 130000  $mg\ dm^{-3}$ , KPK od 92 do 296119  $mg\ dm^{-3}$ , fosfati od 3 do 188  $mg\ dm^{-3}$ , a ukupni fenoli (UF) od 6 do 1350  $mg\ dm^{-3}$ . Osim niskog pH i visokih vrijednosti organskih pokazatelja ove vode su također karakterizirane i povišenim vrijednostima anorganskih pokazatelja. Tako se ukupni dušik (Mosse et al., 2011.) kreće od 0 do 415  $mg\ dm^{-3}$ , ukupni fosfor od 3 do 188  $mg\ dm^{-3}$ , natrij od 7 do 470  $mg\ dm^{-3}$ , kalij od 29 do 353  $mg\ dm^{-3}$ , kalcij od 26 do 2203  $mg\ dm^{-3}$ , magnezij od 16 do 87  $mg\ dm^{-3}$ , željezo od 1 do 77  $mg\ dm^{-3}$ , mangan od 0,2 do 1,74  $mg\ dm^{-3}$ , bakar od 0,2 do 3,86  $mg\ dm^{-3}$ , cink od 0,09 do 1,4  $mg\ dm^{-3}$ , krom od 0,2 do 0,72  $mg\ dm^{-3}$ , kadmij od 0,05 do 0,08  $mg\ dm^{-3}$ , olovo od 0,55 do 1,34  $mg\ dm^{-3}$ . Udio anorganskih komponenata u otpadnim vodama ovisi kako o sastavu grožđa tako i o vrsti sredstva korištenog za čišćenje spremnika i opreme.

Zbog visoke koncentracije organskih tvari u otpadnim vodama iz proizvodnje vina, ispuštanje takvih voda u

okoliš, bez adekvatne obrade, može izazvati značajne negativne učinke na ravnotežu kisika u površinskim vodama te posljedično visok toksični utjecaj na biljke vodenih i kopnenih ekosustava koji najčešće dobro korelira s visokim vrijednostima KPK, ukupnih fenola, ukupne suspendirane tvari te niskom pH vrijednošću. Od toksičnih učinaka uočeno je visoko uginuće ( $EC_{50}$  do 0,25%), zastoj u klijavosti, rastu i produkciji biomase biljaka kao i negativan utjecaj na respiraciju tla, ciklus dušika i mikrobiološku strukturu tla (Zimmels et al., 2008.; Oliveira et al., 2009.; Arienzo et al., 2009.; Mosse et al., 2010.; Mosse et al., 2012.).

Iz svega navedenog je jasno da ove vode predstavljaju značajan rizik za sastavnice prirode i okoliša te zahtijevaju visok stupanj obrade prije ispuštanja u okoliš.

Do sada su u svijetu razvijene brojne metode obrade otpadnih voda iz procesa proizvodnje vina, uključujući različite fizikalno-kemijske metode, biološku obradu, napredne oksidacijske procese, elektrokemijsku obradu te kombinaciju navedenih metoda. Detaljan prikaz najčešće korištenih metoda za obradu vinarijskih otpadnih voda te njihove prednosti i nedostatci dani su u preglednom radu Oreščanin, 2016.

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

Taloženje vapnom je odabrano zbog dokazanog visokog potencijala za uklanjanje boje, mutnoće, suspendirane tvari, teških metala i fosfata te postizanje lužnate pH vrijednosti pogodne za stvaranje reaktivnih oksidativnih produkata u toku glavne obrade. Na taj se način smanjuje ulazno opterećenje, te posljedično, smanjuje utrošak energije, trošenje žrtvujućih elektroda i kontaktno vrijeme u fazi glavne obrade (Oreščanin et al., 2015.).

Elektrokemijske metode su odabrane zbog njihove neosjetljivosti na toksične spojeve, nejednolik sastav i dotok otpadne vode te visok potencijal za razgradnju fenolnih spojeva. Nadalje, iste ne zahtijevaju razrjeđivanje efluenta kao ni dodavanje kemikalija, budući da se produkti potrebni za obradu efluenta generiraju elektrokemijski u reakcijskoj posudi (Oreščanin et al., 2015.). Smanjenje toksičnog učinka je praćeno preko smanjenja koncentracije karakterističnih pokazatelja te smanjenja toksičnog učinka na biljci *Hordeum vulgare* L.

Svrha ovog rada je detoksifikacija otpadne vode iz procesa proizvodnje vina primjenom kemijskog taloženja vapnom i ozoniranja kao predobrade te elektrokemijskih metoda u kombinaciji s ozoniranjem kao glavne obrade.

## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. Uzorkovanje

Otpadna voda je prikupljena jednokratno iz sabirnog bazena nakon završetka postupka prerade grožđa (listopad, 2014.). Za potrebe kemijske i toksikološke analize te testova pročišćavanja uzeto je 200 dm<sup>3</sup> otpadne vode koja je u laboratoriju čuvana na +4°C do analize i obrade. Uzorci su uzeti s 10 različitih točaka sabirnog bazena (po 20 dm<sup>3</sup> sa svake točke) kako bi se dobio reprezentativan uzorak. Homogenost uzoraka je postignuta sjedinjavanjem te miješanjem otpadne vode na 600 o. min<sup>-1</sup> tijekom 10 minuta (Oreščanin et al., 2015.).

### 2.2. Predobrada

U 10 litara otpadne vode je dodavan kalcijev oksid (Lička tvornica vapna, Ličko Lešće, Hrvatska) do postizanja pH vrijednosti 9,5. Ova pH vrijednost je odabrana obzirom na činjenicu da je dovoljno visoka za razgradnju ozona i stvaranje reaktivnih oksidativnih produkata, a nije previsoka da bi zahtijevala završnu korekciju (sniženje) pH kako bi se zadovoljili izlazni kriteriji za ispušt u okoliš. Kalcijev oksid je tehničkog stupnja čistoće s manje od 5% nečistoća i veličine čestica manje od 90 μm. Miješanje suspenzije u trajanju od 30 minuta postignuto je uvođenjem ozona u reaktor s masenim protokom od 500 mg/h, nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta. Ozon je proizveden pomoću ozon generatora OzoneMax 1668 (Ozonemax Water Technologies, Kochi, Kerala, India). Predobrađena voda je dekantirana, a kapljevina iznad taloga je unijeta u elektrokemijski reaktor te podvrgnuta elektrokemijskoj obradi i ozoniranju. Ovi operativni parametri su se pokazali optimalnim tijekom kemijske/elektrokemijske obrade otpadne vode sličnog organskog opterećenja (Oreščanin et al., 2012 b).

### 2.3. Glavna obrada kombinacijom elektrokemijskih metoda i ozoniranja

Predobrađena voda (9,5 dm<sup>3</sup>) pH vrijednosti 9,71 je uvedena u polietilenski elektrokemijski reaktor kvadratnog oblika, volumena 15 dm<sup>3</sup> i podvrgnuta elektrooksidaciji / elektrokoagulaciji pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika ( $I = 80$  A,  $U = 10$  V, kontaktno vrijeme 60 minuta), nakon čega je slijedila elektroredukcija / elektrokoagulacija pomoću seta željezovih elektroda ( $I = 70$  A;  $U = 12$  V, kontaktno vrijeme 10 minuta) i konačno elektrokoagulaciji pomoću aluminijevog seta elektroda ( $I = 52$  A,  $U = 10$  V, kontaktno vrijeme 20 minuta). Svaki set elektroda se sastojao od 20 četvrtastih (100 x 250 mm), jedan milimetar debelih, međusobno paralelno postavljenih elektroda, odvojenih elektromotorom. Svaka neparna elektroda je predstavljala katodu, a parna anodu. Razmak između elektroda je iznosio 5 mm u slučaju čeličnih elektroda i 10 mm u slučaju željezovih i aluminijevih elektroda. Obje strane elektroda su

predstavljale aktivnu površinu (Oreščanin et al., 2013.). Istovremeno sa sve tri faze elektrokemijske obrade vršeno je i ozoniranje. U toku elektrokemijske obrade došlo je i do zagrijavanja vode, naročito u fazi elektrooksidacije/ elektrokoagulacije, budući da se dio energije pretvara u toplinu. Nakon završene elektrokemijske obrade/ ozoniranja suspenzija je propuštena kroz elektromagnet u svrhu bržeg taloženja i podvrgnuta sporom miješanju mješuricama ozona sljedećih 15 minuta kako bi se dovršio postupak koagulacije / flokulacije, nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta. Svi eksperimenti su provedeni u triplikatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti od ova tri mjerenja. Za sve pokazatelje relativna standardna devijacija je bila manja od 10 %. Otpadni mulj iz predobrade i glavne obrade je homogeniziran, osušen na 105°C do konstantne težine te podvrgnut analizi eluata sukladno standardu DIN38414-S4 (Oreščanin et al., 2015.).

### 2.4. Kemijska analiza

Boja je određena kolorimetrijski korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA) prema metodi 8025 – "APHA platinum-cobalt standard method" prilagođenoj prema standardnim metodama za analizu vode i otpadne vode ("Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina za određivanje boje koncentracije 500 PtCo jedinica (Cole-Parmer, USA).

Mutnoća je određena prema metodi 8237 – "absorptometric method" korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina formazina od 4000 NTU jedinica (Cole-Parmer, USA).

Ukupna suspendirana tvar je određena gravimetrijski nakon filtracije 100 mL uzorka kroz Millipore (0,45 mm) filter i sušenja do konstantne težine na 105°C.

Fluoridi su određeni prema metodi 10225 – "SPADNS 2 method" korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina fluorida koncentracije 0,1 mg dm<sup>-3</sup> (Cole-Parmer, USA). Donja granica detekcije iznosi 0,05 mg dm<sup>-3</sup> F<sup>-</sup> a standardna devijacija ±0,035 mg dm<sup>-3</sup>.

Sulfati su određeni korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA) a prema metodi "SulfaVer 4" koja je ekvivalentna USEPA metodi 375,4 za otpadne vode. Donja granica detekcije iznosi 4,9 mg dm<sup>-3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a standardna devijacija ±0,5 mg dm<sup>-3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Amonij je određen korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a prema metodi 8155: "Salicylate Method". Za kalibraciju

**Tablica 1:** Vrijednosti karakterističnih pokazatelja u otpadnoj vodi od prerade grožđa prije i nakon predobrade ozoniranjem i taloženjem pomoću CaO (CaO), elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), elektrodukcije / elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda (Fe), elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda (Al) i koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim kationima željeza i aluminija i taloženja (T) i granične vrijednosti pokazatelja za ispušt u okoliš. UST-ukupna suspendirana tvar; UOT-ukupna otopljenja tvar; KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK<sub>5</sub>-petodnevna biokemijska potrošnja kisika.

Pokazatelj	Ulazne vrijednosti	Predobrada	SS	Fe	Al	Završna obrada	Granične vrijednosti*
Boja (PtCo)	28400	2730*	2990*	1430*	230*	112*	bez
Mutnoća (NTU)	3940	68*	84*	12*	7*	4*	bez
UST (mg dm <sup>-3</sup> )	3780	54*	21*	11*	5*	2*	35
pH	4,02	9,71*	9,47*	8,35*	8,71*	8,79*	6,5-9
UOT (mg dm <sup>-3</sup> )	1240	1870	1920	1770	1410	1320*	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	3,71	2,64*	0,54*	0,54*	0,54*	0,54*	10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	11,22	0,52*	0,52*	0,49*	0,04*	0,04*	2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	211	18*	18*	18*	7*	7*	250
KPK (mg dm <sup>-3</sup> )	18430	11270*	1118*	890*	730*	720*	125
BPK <sub>5</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	1720	911*	41*	37*	37*	37*	25
Fenoli (mg dm <sup>-3</sup> )	1340	742*	<0,2*	<0,2*	<0,2*	<0,2*	0,1
Mn (mg dm <sup>-3</sup> )	0,412	0,021*	0,337	0,018*	0,013*	0,011*	2
Cr (mg dm <sup>-3</sup> )	0,717	0,018*	0,475	0,016*	0,011*	0,009*	0,5
Fe (mg dm <sup>-3</sup> )	22,181	0,037*	1,272*	0,031*	0,025*	0,022*	2
Cu (mg dm <sup>-3</sup> )	7,438	0,032*	0,028*	0,016*	0,009*	0,007*	0,5
Zn (mg dm <sup>-3</sup> )	5,221	0,327*	0,293*	0,102*	0,061*	0,023*	2
As (mg dm <sup>-3</sup> )	0,042	0,032	0,027*	0,013*	0,013*	0,011*	0,1
Pb (mg dm <sup>-3</sup> )	0,124	0,067*	0,054*	0,021*	0,011*	0,007*	0,5

\* statistički značajno niže od ulaznih vrijednosti (p<0,05)

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (Narodne novine broj 80/2013.)

kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg dm<sup>-3</sup> (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Donja granica detekcije iznosi 0,02 mg dm<sup>-3</sup> NH<sub>3</sub>-N, a standardna devijacija +0,02 mg dm<sup>-3</sup>.

Fosfati su određeni korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a prema metodi 8190: "Acid Persulfate Digestion Method". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina koncentracije 10 mg dm<sup>-3</sup> (Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Donja granica detekcije iznosi 0,07 mg dm<sup>-3</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, a standardna devijacija ±0,06 mg dm<sup>-3</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Kemijska potrošnja kisika je određena korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a prema metodi 8000: "Reactor Digestion Method". Za digestiju uzorka korišten je DRB 200 Reaktor (Hach Company, Loveland, Colorado, USA), a digestija je trajala 120 minuta na 150°C. Donja granica detekcije iznosi 4 mg dm<sup>-3</sup> KPK, a standardna devijacija ±2 mg dm<sup>-3</sup> KPK.

Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) je određena sustavom OxiTop (WTW, Weilheim, Njemačka). Ukupni fenoli (UF) su određeni semikvantitativno pomoću Phenol Test Model PL-1 kita (Hach).

pH vrijednost i ukupna otopljenja tvar (UOT) su određeni pomoću PHT-027 - multiparametar monitora

(Kelilong Electron Co Ltd, Fuan Fujian, Kina) (Oreščanin et al., 2015.). Teški metali i arsen su određeni metodom fluorescencije X zraka (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) nakon postupka prekoncentracije (Oreščanin et al., 2012 b; Oreščanin 2015.).

Stupanj uklanjanja pokazatelja je izračunat kako slijedi:

$$\% \text{ uklanjanja} = \left[ \frac{C_o - C_p}{C_o} \times 100 \right] \quad (1)$$

gdje je C<sub>o</sub> vrijednost pokazatelja prije obrade, a C<sub>p</sub> vrijednost pokazatelja pojedine faze obrade.

## 2.5. Toksikološka analiza

Sjemenke ječma (*Hordeum vulgare* L.) su namakane 6 sati u sterilnoj destiliranoj vodi, nakon čega je slijedila 30 minutna obrada s 0,1%-tnom otopinom HgCl<sub>2</sub> i 70%-tnim etanolom u svrhu površinske sterilizacije nakon čega su sjemenke dobro isprane sterilnom destiliranom vodom.

Test klijavosti je proveden u inkubatoru na temperaturi od 23°C u trajanju od 72 sata (Rusan et al., 2015.; Mosse et al., 2010.). U svaku petrijevu zdjelicu postavljen je filter papir na koji je smješteno po 15 sjemenki ječma te je dodano 5 mL nepročišćene otpadne vode udjela od 0,5% do 100% te vode nakon

pojedinih faza obrade. Kao negativna kontrola je korištena destilirana voda. Zdjelice su zatvorene trakom kako bi se spriječio gubitak vode. Svi eksperimenti su provedeni u triplicatu. Osim postotka kljivosti (G%) određen je i indeks kljivosti (GI%)

## 2.6. Statistička analiza

Za statističku obradu korišten je programski paket STATISTICA 10. Razina značajnosti ( $p$ ) u svim eksperimentima je iznosila 0,05. Osnovna statistika je korištena za određivanje osnovnih statističkih parametara. Za utvrđivanje statistički značajne razlike između pojedinih skupina korišten je Newman-Keuls test, dok je stupanj korelacije između fitotoksikoloških parametara (kljivosti i indeksa kljivosti) i fizikalno-kemijskih pokazatelja utvrđen regresijskom analizom, a vrijednosti su izražene pomoću koeficijenta korelacije ( $R$ ). Za izračun  $EC_{50}$  vrijednosti korištena je nelinearna regresijska analiza.

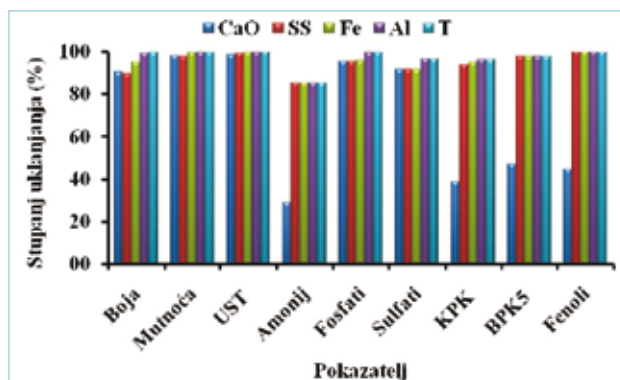
## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija

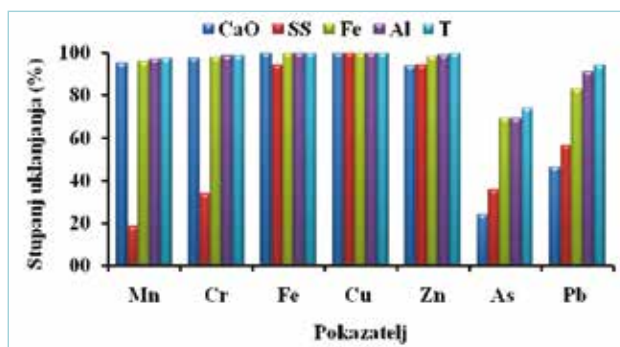
Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja utvrđenih u vinarijskoj otpadnoj vodi prikazani su u [tablici 1](#). Radi se o kiselom efluentu (pH 4,02) vrlo intenzivnog mirisa i smečkasto crvenkaste boje (28400 PtCo). Također su utvrđene visoke vrijednosti organskih pokazatelja kao što su KPK (18430 mg dm<sup>-3</sup>), BPK<sub>5</sub> (1720 mg dm<sup>-3</sup>) i ukupni fenoli (1340 mg dm<sup>-3</sup> L). Navedena tri pokazatelja premašuju granične vrijednosti za ispušt u okoliš za 147, 69 i 13400. Osim navedenog, UST (3780 mg dm<sup>-3</sup>), željezo (22,181 mg dm<sup>-3</sup>), bakar (7,438 mg dm<sup>-3</sup>), cink (5,221 mg dm<sup>-3</sup>), fosfati (11,22 mg dm<sup>-3</sup>) i ukupni krom (0,717 mg dm<sup>-3</sup>) također premašuju granične vrijednosti za ispušt u okoliš za 108, 11,1, 14,9, 2,6, 5,6 i 1,4 puta. Nizak odnos BPK<sub>5</sub>/KPK (0,09) čini ovaj efluent neprikladan za biološku obradu.

### 3.2. Predobrada

Taloženje vapnom u kombinaciji s ozoniranjem pokazalo se vrlo učinkovitim u uklanjanju teških metala, fosfata, sulfata, ukupne suspendirane tvari, boje i mutnoće. Ulazne vrijednosti teških metala su smanjene od 2 (olovo) do čak 600 puta (željezo), a stupanj uklanjanja se kretao ([slike 1 i 2](#)) od 46 % do 99,8 %. Vrijednosti svih teških metala nakon navedenog stupnja obrade bile su i statistički značajno niže od graničnih. Visok stupanj uklanjanja također je utvrđen u slučaju boje (90,4 %), mutnoće (98,3 %), UST (98,6 %), fosfata (95,4 %) i sulfata (91,5 %). Ovako visok stupanj uklanjanja teških metala povezan je s taloženjem odgovarajućih hidroksida, dok su fosfati uklonjeni taloženjem u formi slabo topljivog hidroksilapatita, a sulfati taloženjem u formi gipsa.



Slika 1: Učinkovitost uklanjanja boje, mutnoće, ukupne suspendirane tvari (UST), hranjivih soli i organskih pokazatelja iz otpadne vode od prerade grožđa nakon predobrade ozoniranjem i taloženjem pomoću CaO (CaO), elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), elektroredukcije / elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda (Fe), elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda (Al) i koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim kationima željeza i aluminija i taloženja (T). KPK-kemijska potrošnja kisika; BPK<sub>5</sub>-petodnevna biokemijska potrošnja kisika.



Slika 2: Učinkovitost uklanjanja teških metala iz otpadne vode od prerade grožđa nakon predobrade ozoniranjem i taloženjem pomoću CaO (CaO), elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (SS), elektroredukcije / elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda (Fe), elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda (Al) i koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim kationima željeza i aluminija i taloženja (T).

Organski pokazatelji su također pokazali značajan stupanj uklanjanja. U ovom stupnju obrade uklonjeno je 38,8 % KPK, 47% BPK<sub>5</sub> i 44,6 % ukupnih fenola. Bolji rezultati dobiveni u ovom radu u odnosu na literaturne podatke (Braz et al., 2010.) mogu se pripisati primjeni živog u odnosu na hidratizirano vapno koje su koristili gore navedeni autori te kombinaciju CaO i ozona. Naime, osim koagulacije organske tvari visoke molekulske mase pomoću Ca<sup>2+</sup> iona, egzotermna reakcija hidratacije kalcijevog oksida dovodi do oslobađanja topline, što dodatno pospješuje razgradnju organske tvari (Oreščanin et al., 2012 b). Nadalje, ozonizacija u lužnatom mediju rezultira raspadanjem ozona i stvaranjem reaktivnih oksidativnih produkata (-OH, -O) koji imaju znatno viši oksidacijski potencijal u odnosu na ozon. Uklanjanje amonija (28,8 %) se može pripisati porastu pH vrijednosti medija dodatkom CaO, pri čemu dolazi do prelaska topljivog NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u hlapljivi NH<sub>3</sub> koji se lako isplinjava iz otopine te također kemijskom razgradnjom pomoću reaktivnih oksidativnih produkata nastalih raspadanjem ozona u lužnatom mediju.

### 3.3. Glavna obrada

Bez obzira na dobar do visok stupanj uklanjanja pokazatelja u fazi predobrade vrijednosti KPK, BPK<sub>5</sub>, ukupnih fenola, boje, mutnoće i suspendirane tvari bili su značajno viši u odnosu na dozvoljene vrijednosti za ispušt u okoliš. Nakon predobrade djelomično pročišćena voda je podvrgnuta elektrooksidaciji pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika uz istovremeno ozoniranje do pojave Cr(VI) koji se oslobađa iz žrtvujućih anoda. Iz slike 1 je vidljivo da se najveći udio organskih pokazatelja i amonija uklanja upravo u ovoj fazi obrade. Naime, u alkalnim uvjetima dolazi do razgradnje ozona u reaktivne oksidativne produkte ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ) s visokim oksidacijskim potencijalom (Oreščanin et al., 2012 b). Nadalje, prisutnost klorida rezultirala je formiranjem hipokloritne kiseline i hipoklorita na anodama, kao što je to detaljno opisano u našim prethodnim istraživanjima (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012 a,b). Indirektna anodna oksidacija hipokloritom u kombinaciji s oksidacijom pomoću elektrokemijski stvorenih slobodnih radikala su odgovorni za uklanjanje 85,4 % amonija, 93,7 % KPK, 97,6 % BPK<sub>5</sub> i gotovo 100 % ukupnih fenola. Iz navedenog je vidljivo da su fenoli značajno podložniji oksidaciji u odnosu na druge organske pokazatelje. Cr(VI) oslobođen iz žrtvujućih anoda također je imao ulogu u oksidaciji organskih onečišćivala. Od ostalih pokazatelja uočen je porast vrijednosti Mn, Cr, Fe ispuštenih iz žrtvujućih anoda, a što je ujedno bio i uzrok laganog porasta boje, mutnoće i ukupne otopljene tvari (UOT) u odnosu na prethodni stupanj obrade. Nadalje, utvrđen je lagani porast stupnja uklanjanja bakra (99,6 %), cinka (94,4 %), arsena (35,7 %), olova (56,5 %) i UST (99,4 %), dok u ovoj fazi obrade nije bilo daljnjeg smanjenja vrijednosti sulfata i fosfata.

Obrada otpadne vode pomoću željezovih elektroda je rezultirala elektroredukcijom topljivog Cr(VI) u stabilni Cr(III) koji je zatim uklonjen koagulacijom/flokulacijom i sutaloženjem s elektrokemijski generiranim željezovim ionima. Stupanj uklanjanja ukupnog kroma u ovoj fazi obrade je iznosio 97,8 %, dok se uklanjanje ostalih teških metala kretalo od 83,1 % (Pb) do 99,9 % (Fe), a arsena 69 %. Značajan porast u odnosu na prethodni stupanj je postignut za boju (95,0 %) i mutnoću (99,7 %). Lagani porast stupnja uklanjanja u odnosu na prethodni stupanj obrade uočen je za UST, UOT, KPK, BPK<sub>5</sub> i fosfate, dok su vrijednosti ostalih pokazatelja ostale iste kao i u prethodnom stupnju.

Elektrokoagulacija pomoću aluminijskih elektroda u kombinaciji s ozoniranjem imala je najveći utjecaj na smanjenje vrijednosti boje (6 puta) i fosfata (12 puta) u odnosu na obradu željezovim elektrodama. Lagani pad vrijednosti utvrđen je za sve teške metale, KPK, mutnoću, UST, UOT i sulfate (od 1,2 do 1,9 puta), dok su vrijednosti ostalih pokazatelja ostale nepromijenjene u odnosu na prethodni stupanj.

Koagulacija/flokulacija elektrokemijski generiranim ionima željeza i aluminijski u kombinaciji s ozoniranjem i taloženja je rezultirala dodatnim sniženjem vrijednosti

boje, mutnoće, UST, UOT, teških metala i arsena od 1,1 do 2,7 puta u odnosu na prethodni stupanj obrade, dok su ostali pokazatelji ostali nepromijenjeni. Nakon završne obrade najviši stupanj uklanjanja postignut je za ukupne fenole (100 %), zatim mutnoću, UST, željezo i bakar (99,9 %) nakon čega slijede boja i fosfati (99,6 %), Cr (98,7 %), BPK<sub>5</sub> (97,8 %), Mn (97,3 %), sulfati (96,7 %), KPK (96,1 %), olovo (94,4 %), amonij (85,4 %) i arsen 73,8 %). Nakon završne obrade u potpunosti je uklonjen miris iz otpadne vode. Iako je kombiniranom obradom postignut vrlo visok stupanj uklanjanja svih pokazatelja vrijednosti KPK su još uvijek bile 5,8 puta više, a BPK<sub>5</sub> 1,5 puta više od graničnih za ispušt u okoliš.

Usporedba dobivenih rezultata s ranije publiciranim radovima nije u potpunosti moguća, budući da su korišteni različiti operativni parametri. Najbliži uvjeti su oni korišteni u radu Oreščanin et al., 2013. gdje je primjenom elektrokemijskih metoda (elektrooksidacija, elektrokoagulacija) uz dodatak klorida kao elektrolita uklonjeno 98,17 % boje, 98,09 % mutnoće, 98,18 % UST, 72,22 % amonija, 93,33 % fosfata, 55,27 % KPK, 92,94 % željeza, 94,24 % bakra i 45,99 % sulfata iz vinarijskih otpadnih voda.

Korištenjem samo elektrokoagulacije bilo pomoću aluminijskih ili željezovih elektroda postižu se znatno niži rezultati u uklanjanju karakterističnih pokazatelja. Elektrokoagulacijom (Kirzhner et al., 2008.) pomoću aluminijskih elektroda uklonjeno je 52,4 % BPK<sub>5</sub>, 36,7 % KPK i 93,8 % ukupnog fosfora iz otpadne vode iz vinarije nakon 40 minuta obrade.

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

Značajno bolji rezultati se postižu primjenom elektrokemijskih metoda u kombinaciji s drugim metodama obrade. Kirzhner et al., 2008. kombinacijom elektrokoagulacije i pročišćavanja u aeriranoj laguni korištenjem biljaka *Hydrocotyle umbellata* i *Eichhornia crassipes* su uklonili 99,2 % BPK<sub>5</sub> i 98,2 % KPK.

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

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

### 3.4. Karakteristike otpadnog mulja

Kombinirana kemijska/elektrokemijska obrada i ozoniranje su rezultirali s 237 g otpadnog mulja izraženog kao suha tvar na 10 L pročišćene vode, odnosno 23,7 g

dm<sup>-3</sup> pročišćene vode. Najveća količina mulja je generirana u fazi predobrade (77 %) kao posljedica dodatka CaO. Preliminarnom analizom eluata otpadnog mulja iz kemijske/elektrokemijske obrade (tablica 2) je utvrđeno da isti zadovoljava uvjete za odlaganje na odlagalište inertnog otpada. Za konačnu potvrdu o njegovoj neškodljivosti za sastavnice okoliša i prirode potrebno je, osim kemijske, provesti i njegovu toksikološku karakterizaciju, što će se provesti u zasebnom istraživanju.

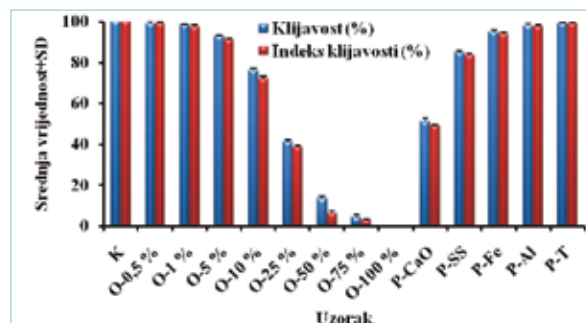
Tablica 2: Vrijednosti pokazatelja izmjerene u eluatu DIN38414-S4 otpadnog mulja i granične vrijednosti pokazatelja (GV) eluata propisane Pravilnikom o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (Narodne novine broj 117/2007.) za odlagalište inertnog otpada. UOU-ukupni organski ugljik

Pokazatelj	GV	Koncentracija (mg dm <sup>-3</sup> )
As	0,5	<0,001
Ba	20	<0,01
Cd	0,04	<0,001
Cr	0,5	0,108
Fe	-	0,724
Ni	0,4	0,111
Cu	2	0,063
Zn	4	0,046
Pb	0,5	0,011
Hg	0,01	<0,001
Mo	0,5	0,012
Sb	0,06	<0,001
Se	0,1	<0,001
F <sup>-</sup>	10	<0,01
SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1000	870
UOU	30000	127

### 3.5. Toksikološka karakterizacija

Fitotoksični potencijal različitog udjela neobrađene vode, kao i obrađene vode iz različitih faza pročišćavanja je određen preko postotka klijavosti i postotka indeksa klijavosti ječma, a rezultati su prikazani na slici 3. Iz podataka dobivenih za neobrađenu vodu također je izračunata i EC<sub>50</sub> vrijednost koja je iznosila svega 0,08 %, što upućuje na izuzetno visok toksični potencijal vinarijske otpadne vode. Visok fitotoksični učinak ovog efluenta također je potvrđen preko klijavosti i indeksa klijavosti. Nerazrijeđena otpadna voda je izazvala 100 %-tni zastoj u klijavosti, dok je klijavost kod 75 %-tnog udjela uzorka vode iznosila svega 4,3±1,2 %, a indeks klijavosti svega 2,9±1,4 %. U slučaju dvostrukog razrjeđenja srednja vrijednost klijavosti je iznosila 13,3±1,5 %, dok je indeks klijavosti bio gotovo dvostruko niži (6,4±1,1 %). Daljnjim porastom razrjeđenja uočen je i gotovo linearan porast oba parametra. Za udio od 0,5 % otpadne vode postotak klijavosti (99±1 %) i indeks klijavosti (99,1±0,7 %) se približavaju negativnoj kontroli. Rezultati Newman-

Keuls testa su pokazali statistički značajan toksični učinak za udio otpadne vode od 5 % do 100 % u odnosu na negativnu kontrolu, dok je u slučaju indeksa klijavosti već 1 % otpadne vode izazvao statistički značajno sniženje u odnosu na negativnu kontrolu.



Slika 3: Srednje vrijednosti i standardne devijacije za klijavost i indeks klijavosti biljke *Hordeum vulgare* L. nakon izlaganja različitim udjelima nepročišćene otpadne vode (O-0,5 do O-100), te pročišćenoj vodi nakon predobrade ozoniranjem i taloženjem pomoću CaO (P-CaO), elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika (P-SS), elektroredukcije / elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda (P-Fe), elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda (P-Al) i koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim kationima željeza i aluminija i taloženja (P-T).

Nakon predobrade otpadne vode pomoću kalcijevog oksida i ozoniranja postotak klijavosti se povećao sa 0 % na 51±2 %, a indeks klijavosti sa 0 % na 49±0,7 %, što je i statistički značajno više kako u odnosu na ishodišni uzorak tako i na udjele otpadne vode od 75 % i 50 %, ali i statistički značajno niži u odnosu na negativnu kontrolu i udjele otpadne vode od 0,5 % do 25 %. Oko 50 %-tno sniženje toksičnosti nakon faze predobrade može se pripisati visokom stupnju uklanjanja teških metala i boje, korekciji pH vrijednosti te značajnom uklanjanju fenolnih spojeva i ostalih organskih pokazatelja.

Elektrokemijskom obradom pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika uklonjen je i najveći udio organskog opterećenja te su u potpunosti eliminirani ukupni fenoli, što se značajno očitivalo na povećanju klijavosti (85,0±1,0 %) i indeksa klijavosti (83,4±1,2 %) u odnosu na prethodni stupanj. Vrijednosti klijavosti i indeksa klijavosti su statistički značajno više u odnosu na originalnu otpadnu vodu i njen udio od 10 do 75 %, a stat. značajno niže u odnosu na negativnu kontrolu i udjele otpadne vode od 0,5 do 5 %.

Daljnjim stupnjem pročišćavanja pomoću željezovih elektroda smanjuju se i vrijednosti karakterističnih pokazatelja, a samim time se povećavaju kako klijavost (95,0±1,0 %) tako i indeks klijavosti (93,8±1,0 %). Ove vrijednosti statistički su značajno veće u odnosu na prethodna dva stupnja pročišćavanja te na neobrađenu otpadnu vodu udjela od 5 do 100 %, a stat. značajno niže u odnosu na negativnu kontrolu i udjele otpadne vode od 0,5 % i 1 %.

Sljedećim korakom pročišćavanja pomoću aluminijevih elektroda dolazi do dodatnog pada vrijednosti karakterističnih pokazatelja te sukladno tome

i određenog porasta klijavosti ( $98,0 \pm 1,0$  %) i indeksa klijavosti ( $97,8 \pm 0,7$  %). Prema rezultatima Newman-Keuls testa postotak klijavosti je statistički značajno veći u odnosu na prethodne stupnjeve pročišćavanja te otpadnu vodu udjela od 5 % do 100 %, dok u odnosu na negativnu kontrolu i udjele od 1 i 0,5 % nema statistički značajne razlike. U slučaju indeksa klijavosti još uvijek postoji stat. značajna razlika između pročišćene vode i negativne kontrole.

Nakon završnog stupnja obrade klijavost je iznosila  $99,2 \pm 0,2$  %, a indeks klijavosti  $99,1 \pm 0,3$  %. Srednja vrijednost klijavosti je statistički značajno viša u odnosu na otpadnu vodu udjela od 5 % do 100 %, dok u odnosu na negativnu kontrolu i udjele od 1 i 0,5 % te vodu iz prethodnog koraka pročišćavanja nema statistički značajne razlike. Također nije utvrđena stat. značajna razlika za indeks klijavosti između negativne kontrole i vode iz završnog stupnja obrade čime je potvrđeno da voda pročišćena kombinacijom predobrade vapnom i kombinirane elektrokemijske obrade i ozoniranja ne pokazuje značajan fitotoksični učinak na biljku *Hordeum vulgare* L. koja se pokazala veoma osjetljivim test sustavom. S druge strane, jednostavnim razrjeđivanjem, osim visokog utroška vode, ne postižu se očekivani rezultati u smanjenju toksičnog učinka, što se može objasniti činjenicom da u razrjeđenju koje sadrži svega 1% otpadne vode još uvijek ima  $13,4 \text{ mg dm}^{-3}$  ukupnih fenola koji su najvjerojatnije odgovorni za značajan pad indeksa klijavosti u odnosu na negativnu kontrolu.

### 3.6. Korelacija fitotoksičnog učinka s vrijednostima fizikalno-kemijskih pokazatelja

**Tablica 3:** Vrijednosti koeficijena korelacije između fizikalno-kemijskih pokazatelja i parametara fitotoksičnosti.

Pokazatelj	Klijavost (%)	Indeks klijavosti (%)
Boja	-0,92*	-0,91*
Mutnoća	-0,91*	-0,90*
pH	-0,91*	-0,90*
UST	-0,91*	-0,90*
Amonij	-0,89*	-0,88*
Fosfati	-0,91*	-0,90*
Sulfati	-0,92*	-0,91*
KPK	-0,92*	-0,91*
BPK <sub>5</sub>	-0,93*	-0,92*
Fenoli	-0,96*	-0,94*
Mn	-0,76*	-0,75*
Cr	-0,81*	-0,80*
Fe	-0,91*	-0,89*
Cu	-0,90*	-0,89*
Zn	-0,92*	-0,91*
As	-0,77*	-0,76*
Pb	-0,90*	-0,89*

\*statistički značajno ( $p < 0,05$ )

**Tablica 3** prikazuje vrijednosti koeficijena korelacije između fizikalno-kemijskih pokazatelja i parametara fitotoksičnosti. Oba parametra pokazuju vrlo dobru do odličnu, statistički značajnu negativnu korelaciju s vrijednostima fizikalno-kemijskih pokazatelja. Najviše vrijednosti su očekivano vezane za organske pokazatelje, ali i teški metali pokazuju visok stupanj korelacije. Višestrukom regresijskom analizom također je potvrđen visok stupanj korelacije između dva seta varijabli ( $R=0,94$ ;  $p < 0,00001$ ). Sinergijski i aditivni učinak između organskih pokazatelja, prvenstveno fenola i teških metala, te niska pH vrijednost su vjerojatno odgovorni za tako visok toksični učinak vinarijskih otpadnih voda.

## 4. ZAKLJUČAK

Otpadne vode iz procesa proizvodnje vina obrađene u ovom radu su karakterizirane niskom pH vrijednošću, intenzivnim mirisom i obojenjem, visokim vrijednostima organskih pokazatelja te povišenim vrijednostima hranjivih soli i teških metala. Sinergijski i aditivni učinak između organskih pokazatelja, prvenstveno fenola i teških metala, te niska pH vrijednost su vjerojatno odgovorni za izuzetno visok fitotoksični učinak na biljci *Hordeum vulgare* L. s EC<sub>50</sub> vrijednošću od svega 0,08% te potpunim zastojem klijavosti nakon izlaganja sjemena nerazrijeđenoj otpadnoj vodi. Predobrada vapnom, pri kojoj je uklonjeno između 46 % i 99,8 % teških metala, 90,4 % boje, 98,3 % mutnoće, 98,6 % UST, 95,4 % fosfata, 91,5 % sulfata te između 39 % i 47 % organskih pokazatelja je rezultirala 50 %-tnim smanjenjem toksičnog učinka. Završnom obradom, koja se sastojala od elektrooksidacije pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, elektroredukcije/elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda, elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda i koagulacije/flokulacije elektrokemijski generiranim kationima željeza i aluminija i završnog taloženja, dobiven je bistar efluent bez mirisa i s jedva primjetim obojenjem sa stupnjem uklanjanja karakterističnih pokazatelja između 73,8 % i 100 %, čime je u potpunosti uklonjen i njegov toksični učinak, budući da se vrijednosti oba toksikološka parametra nakon izlaganja pročišćenoj vodi nisu razlikovala od negativne kontrole (destilirana voda), bez obzira što su organski pokazatelji KPK i BPK<sub>5</sub> još uvijek prelazili granične vrijednosti. Iz navedenog je moguće zaključiti da je odabrani set metoda pogodan za detoksifikaciju biološki slabo razgradljivih efluenata vrlo složenog i varijabilnog sastava kao što su vinarijske otpadne vode.

Uzimajući u obzir cijenu utrošenog CaO, utrošene energije te troškove zbrinjavanja otpadnog mulja, ukupni troškovi obrade po m<sup>3</sup> otpadne vode iznose oko 33 kn. Također je potrebno istaknuti da se praćenje parametara klijavosti na biljci *Hordeum vulgare* L. pokazalo kao vrlo osjetljiv, jednostavan i jeftin test sustav za utvrđivanje toksičnog učinka industrijskih efluenata te praćenje stupnja njihove detoksifikacije u toku različitih metoda obrade. ■



## LITERATURA

- Agustina, T.E.; Ang, H.M.; Pareek, V.K. (2008.): Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 135, 151–156.
- Andreottola, G.; Foladori, P.; Nardelli, P.; Denicolo, A. (2005.): Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 51(1), 71–79.
- Arienzo, M.; Christen, E.W.; Quayle, W.C. (2009.): Phytotoxicity testing of winery wastewater for constructed wetland treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 94–99.
- Bories, A.; Sire, Y. (2010.): Impacts of Winemaking Methods on Wastewaters and their Treatment. *S. African Journal of Enology and Viticulture*, 31(1), 38–44.
- Bories, A.; Guillot, J.-M.; Sire, Y.; Couderc, M.; Lemaire, S.-A.; Kreim, V.; Roux, J.-C. (2007.): Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification. *Water Research*, 41, 2987 – 2995.
- Braz, R.; Pirra, A.; Lucas, M.S.; Peres, J.A. (2010.): Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*, 263, 226–232.
- Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske: Statistička izvješća 1509/2014. Poljoprivredna proizvodnja u 2013. Zagreb, 2014.
- Kara, S.; Gürbulak, E.; Eyvaz, M.; Yüksel, E. (2013.): Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 51(28–30), 5421–5429.
- Kirzhner, F.; Zimmels, Y.; Shraiber, Y. (2008.): Combined treatment of highly contaminated winery wastewater. *Separation and Purification Technology*, 63(1), 38–44.
- Lucas, M.S.; Peres, J.A.; Li Puma, G. (2010.): Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation Purification Technology*, 72, 235–241.
- Lucas, M.S.; Peres, J.A.; Lan, B.Y.; Li Puma, G. (2009.): Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research*, 43(6), 1523–1532.
- Moreira, F.C.; Boaventura, R.A.R.; Brillas, E.; Vilar, V.J.P. (2015.): Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 75, 95–108.
- Mosse, K.P.M.; Patti, A.F.; Smernik, R.J.; Christen, E.W.; Cavagnaro, T.R. (2012.): Physicochemical and microbiological effects of long- and short-term winery wastewater application to soils. *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 219–228.
- Mosse, K.P.M.; Patti, A.F.; Christen, E.W.; Cavagnaro, T.R. (2011.): Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17, 111–122.
- Mosse, K.P.M.; Patti, A.F.; Christen, E.W.; Cavagnaro, T.R. (2010.): Winery wastewater inhibits seed germination and vegetative growth of common crop species. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 63–70.
- Oliveira, M.; Queda, C.; Duarte, E. (2009.): Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse. *Water Science and Technology*, 60(5), 1217–1223.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K. (2011.): The application of the ozonation/electrocoagulation treatment process of the boat pressure washing wastewater. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 46(12), 1338–1345.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Ruk, D.; Nađ, K. (2012 a.) Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* 47(3), 462–469.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Ruk, D.; Nađ, K.; Mikulić, N. (2012 b.) A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47, 1749–1758.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K.; Mikelić Lovrenčić, I.; Findri Guštek, S. (2013.): Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(12), 1543–1547.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K. (2015.): Kemijska / elektrokemijska obrada otpadnih voda od prerade maslina. *Hrvatske vode*, 23, 94, 267–276.
- Oreščanin, V. (2016.): Održivo gospodarenje otpadnim vodama iz procesa proizvodnje vina. *Hrvatske vode*, 24, 97, U tisku
- Rusan, M.J.; Albalasmeh, A.A.; Zuraiqi, S.; Bashabsheh, M. (2015.): Evaluation of phytotoxicity effect of olive mill wastewater treated by different technologies on seed germination of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Environmental Science and Pollution Research International*, 22(12), 9127–9135.
- Serrano, L.; de la Varga, D.; Ruiz, I.; Soto, M. (2011.): Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. *Ecological Engineering*, 37(5), 744–753.
- Zimmels, Y.; Kirzhner, F.; Schreiber, J. (2008.): Removal of high organic loads from winery wastewater by aquatic plants. *Water Environment Research*, 80(9), 806–822.

## Detoxification of wastewater from the wine-making process by means of chemical/electrochemical methods

**Abstract.** The paper monitors detoxification of wastewater from the processing of grapes through various phases of chemical and electrochemical treatment. For the purpose of removing organic / inorganic pollutants from wastewater, oxidation with ozone and sedimentation with CaO were used as preliminary treatment phases as well as three electrochemical methods (electro-oxidation, electro-reduction and electro-coagulation) utilizing electrodes made of stainless steel, iron and aluminium, with a simultaneous ozonation as the primary treatment. The toxic effect of wastewater before and after each treatment phase was monitored through the values of the germination parameter after exposure of the plant *Hordeum vulgare* L. to the samples of untreated/treated wastewater. The wastewater was characterized by low pH value (4.02), intense odour and colouring (28400 PtCo), high values of organic pollutants (18430 mg dm<sup>-3</sup> COD, 1340 mg dm<sup>-3</sup> total phenols, 1720 mg dm<sup>-3</sup> BOD<sub>5</sub>) and elevated values of nutrients and heavy metals. The synergic and additive impact among organic indicators, primarily phenols and heavy metals and a low pH value, were probably responsible for an extremely high phytotoxic impact with the EC<sub>50</sub> value of only 0.08 % and a full cessation of the germination after the seed exposure to undiluted wastewater. A preliminary treatment with lime, which removed 46% - 99.8% of heavy metals, 90.4 % of colour, 98.3 % of turbidity, 98.6 % total suspended solids, 95.4 % of phosphates, 91.5 % of sulphates and 39 % - 47 % of organic indicators, resulted in 50 % toxic impact reduction. The final treatment resulted in clear effluent without odour and a barely noticeable colouring, with a removal degree of characteristic indicators from 73.8 % to 100 %, which also fully removed its toxic impact (germination = 99.2±0.2 %; germination index = 99.2±0.2 %). Based on the above stated, it can be concluded that the selected set of methods is suitable for detoxification of biologically poorly degradable effluents of a very complex and variable composition, such as wastewater from the wine-making process. The determination of the germination parameters on the plant *Hordeum vulgare* L. proved to be a very sensitive, simple and inexpensive test system for monitoring the toxic impact of industrial effluents and the degree of their detoxification in different treatment phases and with different methods.

**Key words:** wastewater, wine-making, physico-chemical processing, electrochemical processing, phytotoxicity, *Hordeum vulgare* L.

## Reinigung von Weibauabwässern mittels chemischer und elektrochemischer Verfahren

**Zusammenfassung.** In der Arbeit wird die Reinigung von bei der Weinherstellung entstehenden Abwässern in verschiedenen Phasen chemischer und elektrochemischer Behandlung dargestellt. Um organische und anorganische Verunreinigungssubstanzen aus dem Abwasser zu entfernen, wurden Ozonoxidation und Ablagerung mittels CaO als Vorbehandlungsstufe sowie drei elektrochemische Methoden (Elektrooxidation, Elektroreduktion und Elektrokoagulation) angewandt mit Hilfe von Edelstahl-, Eisen- und Aluminiumelektroden und gleichzeitiger Ozonierung als Hauptverfahren. Die toxische Wirkung des Abwassers vor und nach der Durchführung jeder Aufbereitungsstufe wurde anhand von Keimfähigkeitswerten nach der Aussetzung der Pflanze *Hordeum vulgare* L. gegenüber den Proben des ungereinigten und gereinigten Abwassers nachvollzogen. Das Abwasser ist durch einen niedrigen pH-Wert (4,02), intensiven Geruch und Farbe (28400 PtCo), hohe Werte der organischen Indikatoren (18430 mg dm<sup>-3</sup> CSB, 1340 mg dm<sup>-3</sup> Gesamtphenole, 1720 mg dm<sup>-3</sup> BSB<sub>5</sub>) und erhöhte Nährsalz- und Schwermetallwerte charakterisiert. Die synergistische und zusätzliche Wirkung unter den organischen Indikatoren, vor allem Phenolen und Schwermetallen, sowie der niedrige pH-Wert sind wahrscheinlich für die außerordentlich hohe phytotoxische Wirkung mit dem EC<sub>50</sub>-Wert in Höhe von nur 0,08% sowie für das Verschwinden von Keimfähigkeit nach der Aussetzung des Keimes gegenüber dem unverdünnten Abwasser verantwortlich. Die Vorbehandlung mit Kalk, wenn zwischen 46% und 99,8% Schwermetalle, 90,4% Farbe, 98,3% Trübung, 98,6% suspendierter Feststoffe, 95,4% Phosphate, 91,5% Sulfate und zwischen 39% und 47% organischer Indikatoren entfernt wurden, führte zur einer 50-prozentigen Senkung der toxischen Wirkung. In der Endbehandlung wurde klares und geruchloses Abwasser mit kaum wahrnehmbarer Färbung mit einem Entfernungsgrad zwischen 73,8% und 100% für charakteristische Indikatoren gewonnen, womit die toxische Wirkung des Abwassers völlig entfernt wurde (Keimfähigkeit 99,2±0,2%; Keimfähigkeitszahl = 99,2±0,2 %). Daraus kann man schließen, dass das gewählte Methodenset für die Reinigung von schlecht biologisch abbaubaren Abwässern mit sehr komplexer und variabler Zusammensetzung geeignet ist, wie z.B. für die Reinigung von bei der Weinherstellung entstehenden Abwässern. Die Bestimmung des Parameters Keimfähigkeit auf der Pflanze *Hordeum vulgare* L. zeigte sich als ein sehr empfindliches, einfaches und billiges Prüfungssystem zur Verfolgung der toxischen Wirkung von Industrieabwässern und des Grades ihrer Reinigung im Verlauf verschiedener Behandlungsstufen und -methoden.

**Schlüsselwörter:** Abwässer, Weinproduktion, chemisch-physikalische Behandlung, elektrochemische Behandlung, Phytotoxizität, *Hordeum vulgare* L.