

## Primjena metoda obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila

Dr.sc. **Ivana Gudelj**, dipl.ing.<sup>1</sup>  
Doc.dr.sc. **Jasna Hrenović**, dipl.ing.<sup>2</sup>  
Doc.dr.sc. **Tibela Landeka Dragičević**, dipl.ing.<sup>3</sup>  
Prof.dr.sc. **Frane Delaš**, dipl.ing.<sup>3</sup>  
Dr.sc. **Vice Šoljan**, dipl.ing.<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Hipalab d.o.o.  
Zagreb, Hrvatska  
<sup>2</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet  
Zagreb, Hrvatska  
<sup>3</sup>Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Zagreb, Hrvatska  
<sup>4</sup>Ekološki inženjering d.o.o.  
Poreč, Hrvatska  
e-mail: ivana.gudelj@hipalab.hr  
Prispjelo 13.8.2010.

UDK677.027:628.3  
Pregled

*Otpadne vode koje nastaju industrijskom proizvodnjom i primjenom bojila predstavljaju značajan ekološki problem, zbog svoje obojenosti i sadržaja teško razgradljivih organskih sastojaka, čije dospjeće u okoliš je nepoželjno. Tako onečišćene ne mogu biti ispuštene u okoliš bez prethodne odgovarajuće obrade. Primjena tehnoloških postupaka uklanjanja bojila iz otpadnih voda se temelji uglavnom na fizikalno-kemijskim metodama. Takve metode su učinkovite za rad s malim volumenima, često vrlo skupe, a unatoč postizanju uklanjanja bojila koncentrirani toksični mulj koji pri tome nastaje značajan je sekundarni problem zbog potrebe odlaganja. Nalaže se potreba za pronalaskom alternativnih tehnoloških postupaka, kao što su to biološki procesi, koji su učinkoviti te ekonomski i ekološki prihvatljivi za uklanjanje bojila iz velikih volumena industrijskih obojenih otpadnih voda.*

**Ključne riječi:** sintetska bojila, obojene otpadne vode, biološko obezbojenje, biotehnologija

### 1. Uvod

Voda se smatra onečišćenom ako su joj promijenjena fizikalna, kemijska i biološka svojstva, odnosno ako se ne može koristiti u svom prirodnom stanju. Voda se onečišćuje akumuliranjem tekućih, plinovitih ili krutih onečišćivača i može se onečistiti do te mjere da postaje opasna za ljudsko zdravlje, uporabu u kućanstvu, uporabu u industriji i kao stanište flore i

faune. Najveće količine otpadne vode nastaju u kućanstvima, dok su otpadne vode, koje nastaju kao posljedica industrijskog djelovanja, znatno više opterećene sadržajem organskih tvari. Pojedini sastojci prisutni u otpadnim vodama čine otpadnu vodu obojenom. Obojena voda mijenja prijenos svjetla, te na taj način ometa fotosintezu i bioraznolikost vodenog ekosustava [1]. Iako obojenje indu-

strijskih otpadnih voda može biti uzrokovano cijelim nizom sastojaka, posebna pozornost se posvećuje prisutnosti bojila i njihovim razgradnim sastojcima koji se zbog složene kemijske strukture ne mogu razgraditi u okolišu prirodnim putem uz pomoć mikroorganizama [2]. Posebno značajni onečišćivači voda su one grane industrije koje proizvode sintetska bojila ili u tehnološkom proce-

su upotrebljavaju bojila: tekstilna industrija, kožarska industrija, industrija papira, prehrambena industrija [3], kemijske čistionice i bojadisao-nice, proizvodnja plastike [4], farmaceutska i kozmetička industrija [5]. Od industrija u kojima nastaju najveće količine obojene otpadne vode su tekstilna industrija i kemijska industrija proizvodnje bojila [2]. Prvo sintetsko bojilo otkrio je William Henry Perkin 1856. godine [6]. Danas je poznato oko 8 000 kemijski različitih tipova bojila [2], na tržištu je dostupno više od 100 000 bojila, a godišnje se u svijetu proizvede gotovo mil. t bojila [5]. Otpadne vode porijeklom iz industrije proizvodnje bojila i tekstilne industrije karakterizirane su visokom: biološkom potrošnjom kisika, kemijskom potrošnjom kisika i koncentracijom suspendiranih tvari, a glavni problem koji se povezuje s ovim tipom otpadnih voda je postojanost bojila, odnosno njihova teška razgradljivost i njihov nepovoljni učinak na okoliš [7]. Otpadne vode sa sadržajem bojila predstavljaju značajan problem današnjice i unatoč tehnološkim naporima koji se ulažu u povećanje iskoristivosti procesa te smanjenja količine bojila ispuštenih u otpadnu vodu, te unatoč poboljšanjima postupaka uklanjanja bojila iz otpadne vode [8]. U području industrije i znanstveno-istraživačkog rada potrebno je preuzeti još veću odgovornost glede smanjenja nastanka otpadnih voda sa sadržajem bojila, kao i što učinkovitije obrade obojenih otpadnih voda čiji nastanak nije moguće izbjeći.

## 2. Postojanost sintetskih bojila i njihov utjecaj na okoliš

Sintetska bojila pripadaju skupini ksenobiotičkih sastojaka koji se teško mogu razgraditi u prirodnom okolišu [9]. Azo bojila su najznačajnija skupina sintetskih bojila, karakterizira ih jedna ili više dušičnih veza -N=N- između aromatskih prstena, a čine oko 70 % od ukupne količine bojila

koje se koriste. Sintetska bojila se dizajniraju tako da budu postojana tijekom pranja, na kemijsko i mikrobiološko djelovanje te na djelovanje svjetlosti [5]. Zahvaljujući tim svojstvima teško su biorazgradljiva i pokazuju sklonost nakupljanja u prirodi [2]. Mnoga sintetska bojila kao i neki njihovi razgradni produkti su kancerogeni, mutageni, intenzivnog obojenja i izazivaju alergijske reakcije kod čovjeka [1, 5]. Poznato je da toksičnost sastojaka raste s povećanjem broja benzenskih prstena u strukturi [10]. Azo bojila su najznačajniji onečišćivač voda tekstilne industrije i najznačajnija su skupina sintetskih bojila [11]. Budući da su sintetska bojila ksenobiotičke prirode i teško razgradljiva u prirodi, njihovo uklanjanje iz otpadne vode privlači sve veću pozornost istraživača koji djeluju u zaštiti okoliša [9]. Teško se obezbojavaju zbog sintetskog porijekla, izrazito su složene strukture, izražene postojanosti, te kao takve moraju nužno biti uklonjene iz vode prije njezno dospijanja u prirodni prijamnik. Tijekom posljednjih nekoliko godina u mnogim zemljama su postavljeni strogi zakonski uvjeti glede zbrinjavanja obojenih otpadnih voda, a u razvijenim zemljama i zemljama u razvoju ti uvjeti doživljavaju stalne preinake u smislu pooštavanja [2]. Procjenjuje se da više od 10 % bojila koja se koriste u obradi tekstila biva ispušteno u okoliš zbog neučinkovitog vezanja na tekstilna vlakna [5]. Sve više razvijena svijest o očuvanju okoliša, tzv. eko-oznake tekstilnih proizvoda i sve stroži zakonski uvjeti o sastavu otpadnih voda, rezultira sve većom ponovnom uporabom otpadne vode i kemikalija u tekstilnoj industriji [12].

Osnovni načini negativnog djelovanja bojila su sljedeći:

- ovisno o koncentraciji i vremenu izloženosti nekog organizma utjecaju bojila može doći do manifestacije akutnih i/ili toksičnih pojava,
- već malom zastupljenošću u vodi izazivaju intenzivno obojenje koje izaziva veliku pozornost javnosti,

- svojom prisutnošću u vodi i utjecajem na prienos svjetla i fotosintezu izazivaju promjene na samom početku hranidbenog lanca u prirodi.

Stoga, uklanjanje bojila iz otpadnih voda treba nastojati provoditi u cilju postizanja:

- ponovne uporabe pročišćene otpadne vode, što nije prednost samo s ekološkog aspekta, nego i s aspekta ekonomske isplativosti,
- smanjenja onečišćenja površinskih voda,
- umanjenja mogućnosti nakupljanja bojila i kemikalija u okolišu, kojima je popraćena njihova proizvodnja i primjena [13].

Tijekom posljednjih nekoliko godina u mnogim su zemljama određeni strogi zakonski uvjeti glede zbrinjavanja obojenih otpadnih voda. Ti uvjeti u razvijenim zemljama i zemljama u razvoju doživljavaju stalne preinake u smislu njihove zahtjevnosti do te mjere da primoravaju industrije, čijim radom nastaju otpadne vode sa sadržajem bojila, da ih pročišćavaju do stupnja propisanog zakonskom regulativom u skladu s ekološkom prihvatljivošću [13, 2]. Budući da zakonski uvjeti postaju sve stroži, nalaže se potreba za što skorijim pronalaskom tehnički izvedivih i ekonomski prihvatljivih metoda obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila [14, 15]. Aktualni znanstveni izazov u kontekstu primjene bojila i zadovoljenja sve strožih ekoloških zakonskih kriterija predstavlja veliki izazov za istraživanje mogućnosti primjene prirodnih bojila i ophođenje s čimbenicima koji ograničavaju njihovu intenzivnu primjenu [16].

## 3. Postupci obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila

Zbog postojanosti i otpornosti sintetskih bojila njihovo je uklanjanje vrlo složen i dugotrajan postupak [2]. Danas je dostupan niz fizikalnih, kemijskih i bioloških metoda za obradu

obojenih otpadnih voda, a sve više se uvažava i primjena enzima za obradu posebnih onečišćivača kao što su bojila. Fizikalno-kemijske metode uklanjanja bojila, odnosno obezbojavanje otpadne vode kao što su: flokulacija, koagulacija, adsorpcija, elektrokemijska oksidacija, fotokatalitička oksidacija, elektro-Fenton oksidacija dosežu svoja tehnička i ekonomska ograničenja [1]. Zajednički nedostatak primjene fizikalno-kemijskih metoda uvjetovan je visokom cijenom koštanja, često nedovoljnom učinkovitošću, te nastankom toksičnih muljeva i sastojaka razgradnje [17]. Sve stroži zakonski uvjeti i nedostaci fizikalno-kemijskih metoda za uklanjanje bojila čimbenici su koji potiču sve veće zanimanje za opsežnije istraživanje mikrobioloških postupaka razgradnje sintetskih bojila i njihovog uklanjanja iz otpadnih voda [5].

### 3.1. Fizikalno-kemijski postupci obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila

Fizikalnim postupcima sastojci iz otpadne vode se uklanjaju bez odvijanja kemijskih reakcija. Najučestaliju primjenu nalaze postupci filtracije, adsorpcije i taloženja, koji se temelje na fizikalnim čimbenicima filtrabilnosti, adsorpcijskom afinitetu vezanja na adsorbens, odnosno svojstvu taloženja sastojaka iz otpadne vode. Koriste li se u procesu obrade kemijska sredstva kojima se intenzivira odstranjivanje suspendiranih čestica ili organskih sastojaka, odvijanjem kemijskih reakcija, u tom slučaju radi se o fizikalno-kemijskom postupku

obrade otpadne vode [18, 40]. Takvi postupci uklanjanja bojila iz otpadnih voda temelje se na poticanju taloženja bojila ili na potpunom razaranju molekule bojila [1]. U uporabi je velik broj fizikalno-kemijskih procesa koji se koriste za obradu otpadnih voda sa sadržajem organskih bojila, kao što su: adsorpcija, flokulacija, koagulacija, taloženje, membranski procesi, ionska izmjena, zračenje, Fentonov proces i kemijska oksidacija [19, 20, 2]. Cilj nekih od tih procesa, kao što su napredni oksidacijski procesi, je postizanje potpune mineralizacije bojila do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Kako je veliki broj bojila postojan prema svjetlosti i dobro topljiv u vodi, navedeni procesi nisu uvijek učinkoviti u uklanjanju bojila do zakonom propisane koncentracije. Proces koji u posljednje vrijeme u području fizikalno-kemijske obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila daju najbolje rezultate, su napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Processes - AOPs) [19, 21]. Zajednički nedostatak aktualnih fizikalno-kemijskih metoda, navedenih u tab.1, uvjetovan je visokom cijenom koštanja, često nedovoljnom učinkovitošću, kao i nastankom toksičnih sastojaka razgradnje [17, 22].

Značajan nedostatak fizikalno-kemijskih metoda je i nastanak značajne količine mulja, koji može biti razlogom sekundarnog onečišćenja ako ga se primjereno ne zbrine. Slijedom tih činjenica nalaže se potrebnim pronalazak i razvoj alternativnih tehnologija baziranih na primjeni bioloških procesa zbog mogućnosti ekonomične

provedbe i ekološke prihvatljivosti [23].

### 3.2. Biološki postupci obrade obojenih otpadnih voda

Biotehnologija je sve zastupljenija u području obrade otpadnih voda svih grana industrije. Niža cijena koštanja, te relativno jednostavno prenošenje iz manjeg u veće mjerilo, prednosti su bioloških postupaka obrade otpadnih voda [1, 41]. Biološki postupci obrade otpadnih voda se temelje na biološkoj sposobnosti mikroorganizama da koriste otopljene organske sastojke iz otpadnih voda kao izvore ugljika i energije, prevodeći ih u aerobnom procesu u staničnu biomasu kao osnovni produkt, ugljik-(IV)-oksid, amonijak i vodu, odnosno u anaerobnom procesu u bioplin (metan, ugljik-(IV)-oksid, vodik, dušik i dušikove okside) i neznatnu količinu biomase mikroorganizama [18].

Tijekom postupka obrade otpadne vode aktivnim muljem odvijaju se sljedeći procesi:

- sorpcija otopljenih koloidnih i suspendiranih organskih tvari u i na pahuljicama aktivnog mulja,
  - biorazgradnja organskih tvari i sinteza nove mikrobne biomase,
  - oksidacija amonijaka nitrificirajućim bakterijama do nitrita i nitrata,
  - kompeticija mikroorganizama u aktivnom mulju,
- vautoliza biomase aktivnog mulja, a u slučaju manjeg onečišćenja otpadnih voda i pomanjkanja hranjivih tvari oksidiraju stanične rezerve, zbog čega dolazi do mineralizacije aktivnog mulja [24].

Tab.1 Fizikalno-kemijski procesi i tehnologije uklanjanja bojila iz otpadnih voda [8]

Fizikalna i/ili kemijska metoda	Prednosti	Nedostaci
Oksidacija	Brzi na procesa	Energetska zahtjevnost i nastanak produkata razgradnje
Adsorpcija	Učinkovitost uklanjanja velikog broja bojila	Adsorber zahtijeva regeneraciju ili zbrinjavanje
Membranska tehnologija	Uklanjanje svih tipova bojila	Nastanak koncentrata bojila
Koagulacija/flokulacija	Ekonomska isplativost	Nastanak velike količine mulja

Sposobnost mikroorganizama da uklone ili razgrade bojila u posljednje vrijeme je postalo predmetom velikog zanimanja. Mikrobnno obezbojavanje je ekonomski povoljan postupak uklanjanja bojila iz otpadne vode [17]. Uklanjanje obojenja ne podrazumijeva uvijek i uklanjanje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja i nastanak neželjenih sastojaka razgradnje (eng. toxic end products) može u konačnici čak povećati toksičnost. Stoga je važno da mikrobnna razgradnja bude popraćena provedbom ekotoksikoloških testova na raznim organizmima i provedena tako da omogući potpunu mineralizaciju sastojaka koji su predmet biološke obrade [25].

Tehnologija bazirana na primjeni klasičnog aktivnog mulja ne zadovoljava u kontekstu biorazgradnje teško biorazgradljivih sastojaka kao što su sintetska bojila. Javlja se potreba za osmišljavanjem specifičnih mješovitih mikrobnih kultura sposobnih za biorazgradnju teško biorazgradljivih sastojaka. Odabrane mješovite mikrobnne kulture su pogodnije za uklanjanje teško biorazgradljivih sastojaka iz otpadnih voda nego čiste kulture, zbog sinergističkog odnosa mikrobnih vrsta. Složenost sastava mikrobnne zajednice omogućuje učinkovito djelovanje na biorazgradnju većeg broja onečišćivača. Osim toga lakše je prenošenje iz laboratorijskog u realni sustav onih procesa koji se temelje na djelovanju mješovitih mikrobnih kultura u odnosu na djelovanje čistih kultura [1, 17]. Osim klasičnih postupaka izolacije i odabira mikroorganizama, koriste se također mutacije i drugi genetički postupci preinake mikroorganizama, s ciljem postizanja što uspješnije biološke razgradnje teško razgradljivih spojeva kao što su sintetska bojila [26].

### 3.2.1. Čimbenici koji utječu na učinkovitost biološkog uklanjanja bojila iz otpadnih voda

Učinkovitost biološkog procesa uklanjanja bojila iz otpadne vode je pro-

mjenjiva. Trud, koji je potrebno uložiti za uspješnu biološku razgradnju molekula bojila, mora pratiti trend sinteze molekula boja sve postojanijih na biorazgradnju. Učinkovitu biorazgradnju bojila nije moguće postići tradicionalnim metodama primjene tehnologije aktivnog mulja [3]. Istraživanja pokazuju da bojila nisu lako biorazgradljiva i da mikroorganizmi nisu u mogućnosti kao hranjivo iskoristiti komponente od kojih su bojila sačinjena [2].

Za postizanje učinkovite biorazgradnje složenih sastojaka prisutnih u otpadnoj vodi, u aktivnom mulju trebaju biti zastupljeni mikroorganizmi specifičnog enzimskog potencijala. Aktivni mulj uobičajenog sastava je siromašna mikrobnna zajednica s obzirom na sadržaj mikroorganizama potrebnih za biorazgradnju teško biorazgradljivih sastojaka, poput bojila [24, 27]. Tehnološkim razvojem i poboljšanjem bioloških procesa obrade otpadne vode, velika pažnja se pridaje istraživanju mikrobnne kakvoće i aktivnog mulja i uloji članova mikrobnne zajednice u procesu biorazgradnje vrlo postojanih ksenobiotičkih sastojaka kao što su i bojila. Za razliku od genetički modificiranih mikroorganizama, oni mikroorganizmi koji se izoliraju putem prilagodbe aktivnog mulja na specifične ksenobiotičke sastojke uspijevaju opstati unutar aktivnog mulja, istovremeno poboljšavajući aktivnost za biorazgradnju ksenobiotičkih sastojaka [28]. Glavni čimbenici koji utječu na proces biorazgradnje su: temperatura, pH, koncentracija kisika, dostupnost, hranjiva biološka iskoristivost sastojaka koji su predmet biorazgradnje, te toksičnost razgradnih produkata nastalih njihovom biorazgradnjom [10]. Kemijska struktura bojila je važna za uspješnost biorazgradnje, a još uvijek nije određen jasan odnos između složenosti kemijske strukture i koncentracije bojila te selektivnosti mikroorganizama za biorazgradnju [29, 30].

Učinkovito biološko pročišćavanje obojenih otpadnih voda zahtijeva iz-

dvajanje i uporabu onih mikroorganizama koji će obogatiti sastav i enzimsku aktivnost aktivnog mulja, te ovladavanje znanjem o biokemijskim, inženjerskim i mikrobiološkim čimbenicima potrebnim za razumijevanje i vođenje procesa [28]. Sustavi obrade, koji se temelje na uporabi mješovite mikrobnne zajednice, učinkoviti su zbog zajedničke metaboličke aktivnosti mikrobnne zajednice [31]. Istraživanjem mikrobiološke i enzimске kakvoće aktivnog mulja došlo se do spoznaje da osim čimbenika vođenja bioloških procesa obrade otpadnih voda (pH, temperatura, koncentracija otopljenog kisika, koncentracija mikroorganizama, koncentracija organskih sastojaka, parcijalni tlak plina, redoks potencijal i hidrauličko vrijeme zadržavanja) na poboljšanje biološke aktivnosti aktivnog mulja (i s obzirom na biorazgradnju složenih sastojaka prisutnih u otpadnoj vodi) utječe i prisutnost specifičnih vrsta mikroorganizama u aktivnom mulju. Njihovu zastupljenost i postojanost u aktivnom mulju moguće je ostvariti dugotrajnom prilagodbom na određeni tip otpadne vode i umnažanjem tako prilagođenih stanica mikroorganizama [32]. Za biološku obradu otpadnih voda u kojima je prisutno bojilo, osim složene strukture bojila, veliki problem predstavljaju promjene u izlaznom toku vode iz proizvodnog procesa, s obzirom na koncentraciju bojila, pH, kemijsku potrošnju kisika i temperaturu, što ima veliki utjecaj na enzimsku aktivnost i inhibiciju radne mikrobnne kulture, a time i na stabilnost i učinkovitost cjelovitog sustava biološke obrade [7]. Radi prevencije problema, koje u sustavu biološke obrade otpadnih voda izazivaju sastojci koji imaju toksični učinak na biomasu, u posljednje vrijeme se koriste specijalni biološki senzori, kao laboratorijski bioreaktor sa nosačima biomase i detektorima vođenja procesa povezanim sa računalom, koji operateru zaduženom za nadzor sustava biološke obrade omogućuju da pravovremeno prepozna problem, te izbjegne inhibicijski učinak [7, 33].

Uporaba bioloških senzora svoju primjenu nalazi i u testiranju da li neko bojilo inhibirano ili toksično djeluje na aktivnu biomasu sustava za biološku obradu otpadnih voda [7].

Metabolička aktivnost mikrobnog zajednice je limitirajući čimbenik uspjeha procesa obezbojenja obojenih voda. Biorazgradnju teško biorazgradljivih spojeva moguće je pospješiti primjenom nosača. Za ovu svrhu primjenjivi su nosači namjenski proizvedeni u različitim oblicima i od različitih materijala, a isto tako i ostaci iz agroindustrije [34]. Mikroorganizmi su, ovisno o uvjetima uzgoja, u mogućnosti aktivirati različite enzimske sustave [35].

Nije moguće definirati univerzalnu metodu koja bi bila učinkovita za uklanjanje svih bojila iz otpadnih voda. Odgovornost je svake industrijske grane da odabere onu metodu pročišćavanja koja odgovara proizvodnom procesu tijekom kojeg nastaje otpadna voda specifične kakvoće. Bilo bi poželjno da se u budućnosti pronađe rješenje u skladu s kojim bi bilo moguće odabrati najprimjereniju metodu s obzirom na strukturu bojila. Sredstvo koje bi pri tome moglo biti od pomoći je i matematičko modeliranje [13].

Očekuje se da će za uklanjanje postojećih sintetskih bojila iz otpadnih voda u budućnosti posebnu važnost imati tehnologije temeljene na kombinaciji mikrobioloških, kemijskih i fizikalnih metoda, kako bi se udružile dobre strane svake od metoda te postigla razgradnja bez nastanka toksičnih sastojaka ili toksičnog mulja [3]. Novija istraživanja ukazuju i na to da bi u budućnosti rekombinantni sojevi mikroorganizama dobiveni metodama genetičkog inženjerstva mogli doprinijeti postizanju veće učinkovitosti biorazgradnje. Osim kriterija učinkovitosti, mikroorganizmi dobiveni genetičkom modifikacijom moraju zadovoljiti i kriterij opstanka i održavanja u aktivnom mulju u zajedništvu s nativnim mikroorganizmima mješovite mikrobnog zajednice. Smatra se kako se uporabom

rekombinanata takvih svojstava može povećati učinkovitost biorazgradnje postojećih tehnologija [3]. Postoji niz laboratorijskih istraživanja o biološkom uklanjanju bojila čistim kulturama, no one ne nalaze značajniju primjenu u sustavima obrade industrijskih otpadnih voda čija kakvoća varira ovisno o tijeku proizvodnog procesa [31]. Daljnji razvoj procesa biološke obrade otpadnih voda sa sadržajem sintetskih bojila bi se trebao temeljiti na određivanju najučinkovitijih mikroorganizama, pripremi mješovitih mikrobnih kultura, smanjenju vremena trajanja procesa te obogaćivanju aktivnog mulja odgovornim mikroorganizmima primjenom metode bioaugmentacije [38, 39].

#### 4. Zaključak

Otpadne vode sa sadržajem sintetskih bojila, zbog složenosti sastava i količine u kojoj industrijskim privrednicima nastaju, predstavljaju problem današnjice, zbog čega se nalaže potreba za stalnim pospješivanjem postupaka njihove obrade. Za obradu manjih volumena ekonomski i tehnološki opravdana rješenja se mogu naći u fizikalno-kemijskim postupcima obrade. Za obradu velikih volumena sve je zastupljenija primjena biotehnoških metoda temeljenih na primjeni mješovitih mikrobnih kultura, zahvaljujući mogućnostima ekonomične provedbe i postizanja potpune mineralizacije veoma postojanih onečišćivača kao što su sintetska bojila, kao ekološki najprihvatljiviji proces obrade otpadnih voda.

#### Literatura:

- [1] Cristovao O. et al.: Kinetic modeling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes, *Bioresource Technology* 99 (2008), 4768-4774
- [2] Anjaneyulu Y. et al.: Decolorization of industrial effluents – available methods and emerging technologies - a review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4 (2005) 245-273

- [3] Forgacs E. et al.: Removal of synthetic dyes from wastewaters, *Environmental International* 30 (2004) 953-971
- [4] Urra J. et al.: Screening of static culture and comparison of batch and continuous culture for the textile dye biological decolorization by *Phanerochaete chrysosporium*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 23 (2006) 281-290
- [5] Adedayo O. et al.: Decolorization and detoxification of methyl red by aerobic bacteria from a wastewater treatment plant, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 20 (2004) 545-550
- [6] Wesenberg D.: White rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents, *Biotechnology Advances* 22 (2003) 161-187
- [7] Georgiou D. et al.: Use of a microbial sensor-inhibition effect of azo-reactive dyes on activated sludge, *Bioprocess and Biosystems Engineering* 25 (2002) 2, 79-83
- [8] Pearce C.I. et al.: The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179-196
- [9] Yu Z., X. Wen: Screening and identification of yeast for decolorizing synthetic dyes in industrial wastewater, *International Biodeterioration and Biodegradation* 56 (2005) 109-114
- [10] Bamforth S.M., I. Singleton: Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons - current knowledge and future directions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80 (2005) 734-736
- [11] Elizalde-Gonzalez M.P. et al.: Degradation of immobilized azo dyes by *Klebsiella* sp. UAP-b5 isolated from maize bioadsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 769-774
- [12] Vandervivere P.C. et al.: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (1998) 289-302
- [13] Slokar Y.M., M. Le Marechal: Methods of decolorization of tex-

- tile wastewaters, *Dyes and Pigments* 37 (1998) 4, 335-356
- [14] Robinson T. et al.: Remediation of dyes in textile effluent – a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255
- [15] Pandey A. et al.: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation* 59 (2007) 2, 73-84
- [16] Siva R.: Status of natural dyes and dye-yielding plants in India, *Current Science* 92 (2007) 7, 916-925
- [17] Asgher M., H.N. Bhatti: Decolorization potential of mixed microbial consortia for reactive and disperse textile dyestuffs, *Biodegradation* 18 (2007) 311-316
- [18] Clark B.J., M. Morris: Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse, 3<sup>rd</sup> Edition, Metcalf & Eddy Inc., New York, 1991
- [19] Kopriivanac N., D. Vujević: Degradation of an azo dye by Fenton type processes assisted with UV irradiation, *International Journal of Chemical reactor Engineering* 5 (2007), A56
- [20] Oakes J., P. Gratton: Kinetic investigations of azo dye oxidation in aqueous media, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions* 9 (1998) 1857-1864
- [21] Carey J.H.: An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater, *Water Pollution Research Journal of Canada*, 27 (1992) 1, 1-21
- [22] Sandhya S. et al.: Microaerophilic-aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater, *Process Biochemistry* 40 (2005) 2, 885-890
- [23] Supaka N. et al.: Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system, *Chemical Engineering Journal* 99 (2004), 169-176
- [24] Junkins R. et al.: Activated sludge process, *Fundamentals of operation*, Ann Arbor Science, Weston Inc., Pennsylvania (1993) 24-38
- [25] Eichlerova I. et al.: Decolorization of Orange G and Remazol Brilliant Blue R by the white rot fungus *Dichomitus squalens*: Toxicological evaluation and morphological study, *Chemosphere* 69 (2007) 795-802
- [26] Dafale N. et al.: Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium – biostimulation and halo tolerance, *Bioresource Technology* 99 (2008), 2552-2558
- [27] Cloete T.E., N.Y.O. Muyima: Microbial community analysis – The key to the design of biological wastewater treatment systems, Scientific and technical report no. 5, IAWQ, London, 1997
- [28] Glancer Šoljan M. et al.: Granulated mixed microbial culture suggesting successful employment of bioaugmentation in the treatment of process wastewaters, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 15 (2001) 3, 87-94
- [29] Novotný C. et al.: Capacity of *Irpex lacteus* and *Pleurotus ostreatus* for decolorization of chemically different dyes, *Journal of Biotechnology* 89 (2001), 113-122
- [30] Ambrósio S.T., G.M. Campos-Takaki: Decolorization of reactive azo dyes by *Cunninghamella elegans* UCP 542 under co-metabolic conditions, *Bioresource Technology* 91 (2004) 1, 69-75
- [31] Khehra M.S. et al.: Biodegradation of azo dye CI Acid Red 88 by anoxic-aerobic sequential bioreactor, *Dyes and Pigments* 70 (2006) 1, 1-7
- [32] Pretorius W.A.: A conceptual basis for microbial selection in biological wastewater treatment, *Water Research* 21 (1987) 891-894
- [33] Aivasidis A. et al.: New concepts for process monitoring and control in biological nitrogen elimination 5 (1992), 48-55
- [34] Barragán B.E. et al.: Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 1, 73-81
- [35] Silva I.S. et al.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (2-7 rings) under microaerobic and very-low-oxygen conditions by soil fungi, *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (2009) 2, 123-244
- [36] Fang H. et al.: Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium, *Chemosphere* 57 (2004), 293-301
- [37] Thompson I.P. et al.: Bioaugmentation for bioremediation – the challenge of strain selection, *Environmental Microbiology* 7 (2005), 909-915
- [38] Van Limbergen H. et al.: Bioaugmentation in activated sludge: current features and future perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology* 50 (1998), 16-23
- [39] Khalid A. et al.: Accelerated decolorization of structurally different azo dyes by newly isolated bacterial strains, *Applied Microbiology and Biotechnology* 78 (2008) 361-369
- [40] Parac-Osterman Đ. et al.: Pročišćavanje otpadnih voda bojadisao-nice fizikalno-kemijskom metodom i biosorpcijom – mogućnost recikliranja vode, *Tekstil* 59 (2010.) 307-316
- [41] Bokić Lj., I. Rezić: Biološko pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije, *Tekstil* 52 (2003.) 621-629

**SUMMARY****Application of methods for wastewaters consisting synthetic dyes***I. Gudelj<sup>1</sup>, J. Hrenović<sup>2</sup>, T. Landeka Dragičević<sup>3</sup>, F. Delaš<sup>3</sup>, V. Šoljan<sup>4</sup>*

Wastewaters from industries which produce or use colours present a significant ecological problem due to their intensive colouration and consistence of recalcitrant organic compounds. Those wastewaters can not be discharged into the environment without prior adequate treatment. Application of processes for removal of dyes from effluents is based mostly on physicochemical methods. Such methods are effective only if the effluent volume is small, often very costly and, although the dyes are removed, accumulation of concentrated toxic sludge creates a significant secondary disposal problem. There is a need to find low cost and environmentally friendly alternative treatment processes that are effective in removing dyes from large volumes of industrial effluents such as biological systems.

**Key words:** synthetic dyes, coloured wastewaters, biological decolourisation, biotechnology

<sup>1</sup>*Hipalab d.o.o.*

*Zagreb, Croatia*

<sup>2</sup>*University of Zagreb, Faculty of Science*

*Zagreb, Croatia*

<sup>3</sup>*University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology*

*Zagreb, Croatia*

<sup>4</sup>*Environmental Engineering d.o.o.*

*Poreč, Croatia*

*e-mail: ivana.gudelj@hipalab.hr*

*Received August 13, 2010*

**Methoden zur Behandlung von synthetische Farbstoffe enthaltenden Abwässern**

Abwässer, die in der Industrieherstellung und bei der Anwendung von Farbstoffen entstehen, stellen ein bedeutendes ökologisches Problem dar, weil sie farbig sind und schwer abbaubare organische Substanzen enthalten, deren Präsenz in der Umwelt unerwünscht ist. Als solche können sie nicht in die Umwelt ohne entsprechende Behandlung abgeleitet werden. Die Anwendung von technologischen Verfahren zur Entfernung von Farben aus Abwässern beruht hauptsächlich auf physikalisch-chemischen Methoden. Solche Methoden sind wirkungsvoll für die Arbeit mit kleinen Mengen, oft sind sie aber sehr teuer. Trotz der Farbstoffentfernung stellt der dabei entstehende konzentrierte giftige Schlamm ein bedeutendes Entsorgungsproblem dar. Es wird deshalb nach kostengünstigen und umweltfreundlichen alternativen Behandlungsverfahren gesucht, die effektiv bei der Beseitigung von Farbstoffen aus großen Mengen von industriellen Abwässern sind, wie z.B. biologische Systeme.