# Biološki postupci obrade obojenih otpadnih voda

**Ramić (Džaja Giuricin), Beatrice**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:786174

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-19**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Beatrice Džaja Giuricin

# Biološki postupci obrade obojenih otpadnih voda

završni rad

Osijek, 2016.

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**
**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE**

Završni rad

# Biološki postupci obrade obojenih otpadnih voda

Nastavni predmet

**Osnove biotehnologije**

Predmetni nastavnici: prof. dr. sc. Vinko Krstanović

doc. dr. sc. Natalija Velić

Studentica: **Beatrice Džaja Giuricin MB: 3113/09**

Mentor: doc. dr. sc. Natalija Velić

Predano: 20. rujna 2016.

Pregledano: 29. rujna 2016.

**Ocjena:** _____

**Potpis mentora:** _____

# Biološki postupci obrade obojenih otpadnih voda


## Sažetak

Obojene otpadne vode koje sadrže sintetska bojila nastaju u različitim granama industrije, poput tekstilne, farmaceutske, prehrambene, kozmetičke, industrije papira, itd. Sintetska bojila čine veliku skupinu teško biorazgradivih onečišćujućih tvari, koje se zbog svoje kemijske stabilnosti dugo zadržavaju i nakupljaju u okolišu, negativno utječući na život vodenih ekosustava te posredno na zdravlje ljudi. Konvencionalne metode koje se koriste za uklanjanje bojila iz otpadnih voda poput adsorpcije, flokulacije-koagulacije, oksidacije, ozonizacije i membranske separacije često su skupe. Stoga se intenzivno istražuju i razvijaju alternativne biološke metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda koje su ekonomičnije te se često postiže potpuna biorazgradnja i detoksifikacija bojila. Biološke metode obrade podrazumijevaju primjenu mikroorganizama, poput bakterija, algi i gljiva, ili njihovih enzima za uklanjanje bojila.



***Ključne riječi**: sintetska bojila, otpadne vode, biološke metode uklanjanja bojila*

## Biological methods of dye removal from coloured wastewater


## Summary

Coloured wastewater containing synthetic dyes originate from different industries, such as textile, pharmaceutical, food, cosmetic, paper, etc. Synthetic dyes are a large group of hard biodegradable contaminants that tend to persist and accumulate in the environment, as a result of their chemical stability. Consequently, they have a detrimental effect on the aquatic ecosystems and thus they can endanger human health. Conventional methods of dye removal from wastewater include adsorption, flocculation-coagulation, oxidation, ozonation, membrane separation, etc. However, these methods are often expensive and insufficiently effective. Intensive research activities are aimed at the development of alternative biological removal methods that are more economic and more efficient, because of the complete dye biodegradation and detoxification. The biological methods imply the use of microorganisms (e.g. bacteria, fungi, algae) or their enzymes for dye removal.



***Key words***: *synthetic dyes, wastewater, biological dye removal methods*

# Sadržaj

1. Uvod 1

2. Opći dio 2

2.1. Bojila 2

2.2. Industrijske otpadne vode onečišćene bojilima 3

3. Uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda 6

3.1. Fizikalno-kemijske metode 7

3.2. Biološke metode 8

3.2.1. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću bakterija 9

3.2.2. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću gljiva 10

3.2.3. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću algi 11

3.2.4. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću biljaka – fitoremedijacija 12

4. Zaključak 13

5. Literatura 14

# 1. UVOD

Onečišćenje vodenih ekosustava jedan je od najvažnijih problema suvremenog svijeta. Sintetska bojila koja se koriste u različitim granama industrije poput tekstilne, farmaceutske, prehrambene, kozmetičke ili industriji papira, predstavljaju veliku skupinu onečišćujućih tvari koje dospijevaju u površinske vode putem otpadnih voda iz navedenih industrija (Singh i sur., 2010). Prisutnost bojila u vodi smanjuje količinu otopljenog kisika te ograničava prodiranje svjetla u dublje slojeve, što negativno djeluje na fotosintetske vodene organizme. Zbog velike kemijske stabilnost bojila, ona se dugo se zadržavaju u okolišu te akumulacijom u prehrambenom lancu ugrožavaju ljudsko zdravlje (Gupta i sur., 2009).

Po definiciji bojilo je tvar koja nanesena na supstrat daje obojenost. Većina komercijalno dostupnih bojila koja se danas koriste su organska sintetska bojila, koja su često vrlo otporna na djelovanje mikroorganizama, svjetla ili temperature te se primjenom konvencionalnih procesa obrade obojenih otpadnih voda ne postiže zadovoljavajuća učinkovitost njihova uklanjanja (Wong i sur., 2013). Sintetska bojila imaju nepoželjan utjecaj kako na okoliš tako i na ljudsko zdravlje.

Konvencionalne metode koje se koriste za uklanjanje bojila iz otpadnih voda poput adsorpcije, flokulacije-koagulacije, oksidacije, ozonizacije i membranske separacije često su skupe. Zbog toga se intenzivno istražuju i razvijaju alternativne metode, poput bioloških metoda obrade (Hameed i Ahmad, 2009).

Biološke metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda ekonomičnije su od konvencionalnih metoda i često se postiže potpuna biorazgradnja i detoksifikacija bojila (O'Neill i sur., 1999). Ove metode obrade uključuju primjenu različitih mikroorganizama ili njihovih enzima poput bakterija, algi, gljiva, ali i biljaka za uklanjanje bojila iz otpadnih voda (Stolz, 2001).

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. Bojila

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost bojenja različitih materijala tvoreći s njima kemijsku vezu ili vežući se na njih fizičkim silama. Općenito, neka tvar pokazuje obojenost ako apsorbira dio svjetlosti koja na nju pada, dok njezina boja ovisi o preostalom dijelu svjetlosti koji se reflektira ili propušta. Njihova boja posljedica je apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400 do 700 nm (Gudelj, 2011).

1868. godine njemački kemičari Graebe i Liebermann utvrdili su korelaciju između kemijske strukture spoja i njegove obojenosti, pri čemu su primijetili da je velik broj konjugiranih dvostrukih veza osnovna zajednička karakteristika obojenih spojeva. Molekula svakog bojila sadrži kromofornu skupinu koja je nositelj boje (karbonilna –C=O, etilenska –C=C–, nitrozo-skupina –N=O, azo-skupina –N=N–) i auksokromnu skupinu (–OH, –NH2, –SO3H, –COOH) koja omogućuje vezanje bojila za podlogu. Spoj kromofora i auksokroma naziva se kromogen (Pervan i sur., 2006).

Osnovna podjela svih bojila je prema podrijetlu te se dijele na prirodna i sintetska. Prirodna bojila dobivaju se uglavnom iz biljaka, insekata ili su mineralnog podrijetla. Danas se vrlo malo koriste, zbog visoke cijene i manje učinkovitosti u odnosu na sintetska. Sintetska bojila dobivaju se kemijskom sintezom i odlikuje ih veća postojanost i učinkovitost bojanja te niža cijena proizvodnje u odnosu na prirodna bojila.

S obzirom na kemijsku strukturu, sintetska bojila su vrlo raznolika te postoji više različitih podjela unutar ove velike heterogene skupine. Tako se sintetska bojila mogu podijeliti na anionska (direktna, kisela i reaktivna bojila), kationska (bazična bojila) i ne-ionska (disperzivna bojila). Većinu komercijalnih sintetskih bojila čine organska bojila.

Kromoforne skupine u anionskim i neionskim bojilima su većinom azo i antrakinonskog tipa. Bazična bojila su vrlo intenzivna, tako da su vidljiva golim okom i u vrlo niskim koncentracijama. Azo bojila su najčešće korištena sintetska bojila i čine oko 60 % ukupne proizvodnje sintetskih bojila (Allen, 1971). Smatra se da je komercijalno dostupno preko 10

000 različitih vrsta bojila, čija je ukupna godišnja proizvodnja preko $7 \cdot 10^8$ kg (Yesilada i sur., 2003).

Zbog svoje namjene, bojila se odlikuju izraženom stabilnošću i otpornošću na djelovanje svjetlosti, promjene temperature, djelovanje detergenata i ostalih kemikalija. Nadalje, teško se razgrađuju i pomoću mikroorganizama koji su odgovorni za razgradnju organskih spojeva prisutnih kao onečišćenje u vodama u prirodnim recipijentima (procesom samoobnavljanja) ili na uređajima za biološku obradu otpadnih voda. Sve navedeno za posljedicu ima dugo zadržavanje bojila u pojedinim sastavnicama okoliša (perzistentnost), kao i nakupljanje u okolišu (bioakumulacija) (Li i sur., 2014)

## 2.2. Industrijske otpadne vode onečišćene bojilima

Upotreba bojila je široko rasprostranjena te se ona koriste u mnogim industrijama poput tekstilne, kožarske, papirne, prehrambene, farmaceutske, kozmetičke i druge (Forgacs i sur., 2004). Obojene otpadne vode koje nastaju u proizvodnom procesu ovih industrija često se uz minimalnu obradu ispuštaju u prirodne prijemnike te tako značajno pridonose onečišćenju vodenih ekosustava. Smatra se da oko 5 – 10 % od ukupne količine bojila korištene u nekom proizvodnom procesu završi u otpadnim vodama (Yesilada i sur., 2003), pri čemu se često radi o mješavini strukturno različitih bojila što dodatno otežava njihovo uklanjanje (O'Neill i sur., 1999).

Otpadne vode tekstilne industrije često su, zbog specifičnosti tehnološkog procesa, osim velikim brojem različitih bojila onečišćene i teškim metalima i nekim drugim onečišćujućim tvarima (Mountassir i sur., 2013). **Tablica 1.** prikazuje parametre kakvoće obojene otpadne vode karakteristične za tekstilnu industriju.

**Tablica 1.** Parametri kakvoće karakteristični za neobrađenu otpadnu vodu tekstilne industrije (Eswaramoorthi i sur., 2008).

| **Parametar** | **Vrijednosti** |
|---|---|
| pH | 6-10 |
| Temperatura (°C) | 35-45 |
| Ukupno otopljene tvari (mg/L) | 8000-12000 |
| BOD (mg/L) | 80-6000 |
| COD (mg/L) | 150-12000 |
| Ukupne suspendirane tvari (mg/L) | 15-8000 |
| Ukupne otopljene tvari (mg/L) | 2900-3100 |
| Klor (mg/L) | 1000-6000 |
| Slobodni klor (mg/L) | <10 |
| Natrij (mg/L) | 70 % |
| Fe, Zn, Cu, As, Ni, B, F, Mn, V, Hg, $PO_4$ | <10 |
| Ulja i masti (mg/L) | 10-30 |
| $NO_3$-N (mg/L) | <5 |
| Slobodni amonijak (mg/L) | <10 |
| $SO_4$ (mg/L) | 600-1000 |
| Silicij (mg/L) | <15 |
| Ukupni dušik po Kjeldahlu (mg/L) | 10-80 |
| Boja (Pt-Co) | 50-2500 |

Ispuštanje nedovoljno obrađenih industrijskih otpadnih voda koje sadrže bojila te njihove razgradne produkte u prirodne prijemnike predstavlja veliku opasnost za vodene ekosustave, ali i za okoliš u cjelini. Osim narušene estetike ekosustava, smanjuje se i prodiranje svjetlosti u

dublje slojeve vode što remeti fotosintezu i rezultira smanjenom koncentracijom kisika u vodotocima. Bojila općenito smanjuju kvalitetu vode i mijenjaju izgled ekosustava – koncentracije bojila manje od 1 mg/L uzrokuju pojavu vidljive obojenosti i smanjuju bistrinu vode. Bojila imaju toksično djelovanje na floru i faunu vodenog ekosustava te pokazuju mutageni i kancerogeni učinak na ljude (Correia i sur., 1994).

Upravo zbog njihovog utjecaja na okoliš i na zdravlje ljudi, posljednjih godina u mnogim zemljama postrožena je zakonska regulativa glede zbrinjavanja obojenih otpadnih voda. To za posljedicu ima pojačanu istraživačku aktivnost koja za cilj ima pronalaženje novih metoda za učinkovito i ekonomski prihvatljivo uklanjanje bojila iz otpadnih voda (Anjaneyulu i sur., 2005).

# 3. UKLANJANJE SINTETSKIH BOJILA IZ OTPADNIH VODA

Proces uklanjanja bojila iz otpadnih voda je složen, pri čemu obezbojenje ne znači nužno i smanjenje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja pojedinih bojila može dovesti do nastanka još toksičnijih razgradnih produkata (Eichlerova i sur., 2007). Biološka razgradnja bojila često je dugotrajan proces koji uključuje primjenu posebno odabranih mikrobnih vrsta. Stoga je učinkovitost uklanjanja bojila na konvencionalnim uređajima za biološku obradu otpadnih voda mala, jer je vrijeme zadržavanje vode u sustavu relativno kratko (Yesilada i sur., 2003).

Uklanjanje bojila iz otpadnih voda provodi se iz sljedećih razloga:

- ponovne uporabe pročišćene otpadne vode, što je prednost i s ekološkog i sa stajališta ekonomske isplativosti;
- smanjenja onečišćenja površinskih voda;
- smanjenja mogućnosti bioakumulacije bojila te drugih kemikalija, kojima je popraćena njihova proizvodnja i primjena, u okolišu (Gudelj, 2011).

Postupci uklanjanja sintetskih bojila iz otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalno-kemijske i biološke (**slika 1.**).




**Slika 1.** Metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda (prema Saratale i sur., 2011.)

## 3.1. Fizikalno-kemijske metode

Fizikalno-kemijske metode za uklanjanje boja iz otpadnih voda temelje se na fizikalnim svojstvima kao što su filtrabilnost, afinitet vezanja na adsorbens, taloživost te na ugušćivanju i koncentriranju boja u talog ili potpunom razaranju njihove molekulske strukture (Gudelj, 2011). Ove metode uključuju adsorpciju, filtraciju, koagulaciju, flokulaciju, ionsku izmjenu, membranske procese, elektrokemijske metode, reakcije redukcije i oksidacije, posebice napredne oksidacijske procese (AOPs, *Advanced Oxidation Processes*). Napredni oksidacijski procesi koji se primjenjuju su oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fentonov proces), oksidacija ozonom, UV-fotoliza, fotokataliza uz titanov (IV) oksid i drugi (Vujević, 2007).

Od svih navedenih metoda adsorpcija je najčešća metoda odabira u realnim sustavima, jer učinkovito uklanja velik broj različitih bojila, pri čemu ne dolazi do nastajanja razgradnih toksičnih produkata. Osim adsorpcije vrlo često se u realnim sustavima koriste i koagulacija i flokulacija, gdje se uklanjanje bojila postiže dodatkom aluminijevih, kalcijevih ili željezovih soli uz nastajanje koncentriranih muljeva, što je i osnovni nedostatak tih procesa (Gupta i Suhas, 2009). U **Tablici 2.** prikazane su prednosti i nedostaci fizikalno-kemijskih metoda obrade obojenih otpadnih voda.

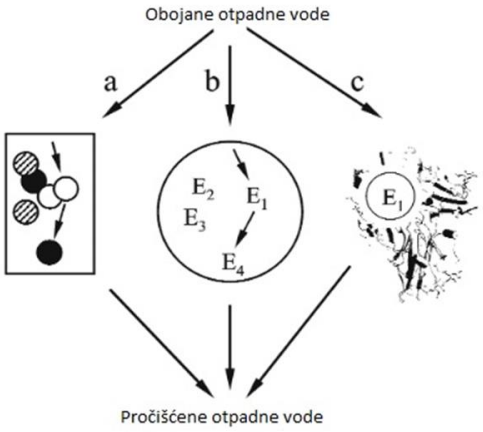
**Tablica 2.** Prednosti i nedostaci fizikalno-kemijskih metoda obrade obojenih otpadnih voda (Gudelj, 2011).

| Metoda obrade | Prednosti | Nedostaci |
|---|---|---|
| ***Oksidacija*** | brzina procesa | energetski zahtjevno uz nastajanje različitih produkata razgradnje |
| ***Adsorpcija*** | učinkovitost uklanjanja velikog broja bojila | potrebna regeneracija ili zbrinjavanje adsorbensa |
| ***Membranska filtracija*** | uklanjanje svih bojila | nastajanje koncentrata bojila |
| ***Koagulacija/flokulacija*** | ekonomska isplativost | nastajanje velikih količina mulja |

## 3.2. Biološke metode

Kao odgovor na ograničenja fizikalno-kemijskih metoda obrade obojenih otpadnih voda, kako ekonomska tako i tehnička, razvijene su biološke metode obrade koje uključuju procese biosorpcije (na živu ili inaktivnu biomasu mikroorganizama), biorazgradnje i biotransformacije bojila. Velik broj mikroorganizama pokazuje sposobnost obezbojenja i mineralizacije (potpune razgradnje bojila), pri čemu su uvjeti (temperatura, pH, potreba za kisikom, itd.) pri kojima se proces provodi određeni vrstom/vrstama mikroorganizama koji su uključeni u proces (Gupta i Suhas, 2009.). Osim mikroorganizama biološke metode uklanjanja bojila uključuju i primjenu viših organizama, primjerice biljaka u procesu fitoremedijacije (Saratale i sur., 2011). S obzirom da se sintetska bojila ubrajaju u skupinu ksenobiotika i teško su biorazgradiva, osim klasičnih postupaka izolacije i probira mikroorganizama koji će se koristiti u biološkim postupcima uklanjanja bojila, koriste se i mikroorganizmi dobiveni metodama genetičkog inženjerstva s ciljem što uspješnije bioremedijacije bojila (Gudelj, 2011). Prednosti bioloških metoda u odnosu na fizikalno-kemijske metode su visoka učinkovitost uklanjanja bojila, nastajanje manje toksičnih razgradnih produkata ili potpuna biorazgradnja bojila te niska cijena. Osnovni nedostatci su manja mogućnost kontrole procesa i duže vrijeme potrebno za uklanjanje bojila zbog uzgoja mikroorganizama (Gupta i Suhas, 2009.).

Bioremedijacija ili bioobnavljanje je proces uklanjanja onečišćujućih tvari iz okoliša pomoću mikroorganizama. Slika 2. prikazuje različite metode uklanjanja bojila bioremedijacijom, pri čemu se proces uklanjanja/razgradnje bojila provodi djelovanjem mješovitih mikrobnih kultura, posebno izoliranih i odabranih mikroorganizama ili čistih enzima.




**Slika 2.** Uklanjanje bojila bioremedijacijom: (a) pomoću mješovitih mikrobnih kultura, (b) pomoću posebno izoliranih i odabranih mikroorganizama i (c) pomoću čistih enzima (prema Kandelbauer i sur., 2005).

Prednost korištenja mješovitih mikrobnih kultura leži u tome da različite vrste koje čine mješovitu mikrobnu zajednicu imaju različito djelovanje. Tako primjerice jedna vrsta može odvajati kromoforne skupine (sl.2. bijeli krugovi). Druga vrsta provodi biotransformaciju bojila (sl.2. crni krugovi) dok treća vrsta (sl.2. krugovi sa crtama) ne sudjeluje u procesu bioremedijacije, ali dovodi do stabilizacije ukupnog mikro-ekosustava. Tako i kod primjene odabranih vrsta mikroorganizama za bioremedijaciju sve vrste ne sudjeluju direktno u biotransformaciji. Uspješnost bioremedijecije primjenom čistih enzima (npr. peroksidaza, lakaza, lignin peroksidaza, itd.) često ovisi o prisutnosti kofaktora, kosupstrata te o okolišnim uvjetima (Kandelbauer i sur., 2005).

### *3.2.1. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću bakterija*

Procesi razgradnje bojila koji uključuju upotrebu bakterija uvijek su brži od onih koji uključuju gljive. Pri tome je učinkovitost mješovitih bakterijskih kultura puno veća od učinkovitosti pojedinačnih bakterijskih vrsta. Razgradnjom bojila korištenjem pojedinačnih vrsta često ne dolazi do potpune razgradnje bojila, već nastaju međuprodukti od kojih su neki kancerogeni, poput aromatskih amina koji zahtijevaju daljnju razgradnju. Djelovanjem mješovitih mikrobnih populacija osigurava se potpuna biorazgradnja i mineralizacija bojila, zbog sinergističkog

djelovanja svih prisutnih vrsta. Tako, primjerice, pojedine vrste mogu „napasti“ molekulu bojila na različitim mjestima ili mogu provoditi daljnju razgradnju spojeva nastalih kao razgradni produkti pri razgradnji bojila s nekom drugom bakterijom koja je član iste mješovite mikrobne zajednice.

Kako je već navedeno, pri biološkom uklanjanju bojila iz otpadnih voda korištenje mješovitih mikrobnih kultura pokazuje sljedeće prednosti u odnosu na korištenje čistih kultura:

- sinergistički odnos mikrobnih vrsta u mješovitoj mikrobnoj zajednici,
- lakše prenošenje iz laboratorijskog mjerila u industrijsko mjerilo (*scale-up*),
- učinkovitija biorazgradnja većeg broja onečišćujućih tvari istovremeno (Gudelj, 2011).

Mnoge izolirane aerobne bakterijske vrste koje mogu razgraditi različita sintetska bojila (posebno azo bojila) zahtijevaju dodatni izvor organskog ugljika kao supstrat za rast, jer ne mogu koristiti bojila u tu svrhu (Stolz, 2001). Kao supstrat za rast pri aerobnim uvjetima najčešće se dodaje glukoza. Kandelbauer i suradnici (2005) spominju korištenje *Pseudomonas aeruginosa* u prisutnosti glukoze u aerobnim uvjetima za razgradnju bojila *Navitan Fast* plava S5R, ali i raznih drugih azo bojila. Dodatak glukoze poboljšava razgradnju bojila *Mordant žuta 3* pomoću anaerobnih bakterija i bojila reaktivne crvene pomoću bakterije *Pseudomonas luteola* (Kandelbauer i sur., 2005). Vrlo mali broj bakterija ima sposobnost rasta na azo spojevima, odnosno korištenja azo spojeva kao jedinog izvora ugljika. One reduciraju -N=N- vezu i koriste amine kao izvor ugljika. Kao neke od predstavnika ove skupine Pandey i suradnici (2007) navode vrste *Xenophilus azovorans* KF 46 i *Pigmentiphaga kullae* K24.

Aktinomicete, naročito vrste roda *Streptomyces,* proizvode izvanstanične peroksidaze koje mogu razgraditi lignin te enzime koji kataliziraju reakcije oksidacije, dealkalizacije i hidroksilacije različitih ksenobiotičkih spojeva. U istraživanjima koja su proveli McMullan i suradnici (2001) navedene su tri vrste koje pokazuju značajnu sposobnost razgradnje bojila: *Streptomyces badius*, *Streptomyces* sp. i *Thermomonospora fusca*.

### *3.2.2. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću gljiva*

Gljive su sveprisutne u okolišu te zajedno s bakterijama sudjeluju u razgradnji organskih tvari u okolišu. Važna sposobnost gljiva je brza prilagodba na različite nove izvore ugljika i dušika te

proizvodnja izvanstaničnih enzima koji im omogućuju razgradnju složenih organskih spojeva, uključujući i ksenobiotike (Saratale i sur., 2011).

Najčešće istraživane su gljive bijelog truljenja, jer ova skupina gljiva ima sposobnost mineralizacije, odnosno potpune razgradnje lignina – izuzetno složene polimerne molekule. Gljive bijelog truljenja sintetiziraju izvanstanične lignolitičke enzime kao što su mangan peroksidaza (MnP), lignin peroksidaza (LiP) i lakaza, zbog čega imaju sposobnost razgradnje velikog broj organskih spojeva. Najčešće korištene gljive bijelog truljenja u istraživanjima su *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Bjerkandera adusta*, i vrste iz rodova *Pleurotus* i *Phlebia* (McMullan i sur., 2001). *Phanerochaete chrysosporium* je najintenzivnije istraživana gljiva koja je pokazala sposobnost obezbojenja velikog broja strukturno različitih bojila (Kandelbauer i sur., 2005).

Osim sposobnost kvasaca da uklone bojila iz obojenih otpadnih voda procesima koji se temelje na biosorpciji, njihova sposobnost razgradnje bojila nije tako intenzivno istraživana (Saratale i sur., 2011). Kvasci poput *Candida tropicalis*, *Debarymyces polymorphus*, *Candida zeylanoides* i *Issatchenkia occidentalis* korišteni su za biorazgradnju različitih azo bojila (Saratale i sur., 2011).

Uklanjanje (razgradnja) bojila pomoću gljiva ovisi o mnogim čimbenicima, kao što su temperatura, pH, kisik, koncentracija nutrijenta, itd. Idealan pH za njihov rast je 4-5, što kao i drugi faktori predstavlja limitirajuća svojstva za rast. Najveći nedostatak primjene gljiva u obradi otpadnih voda je činjenica da one nisu uobičajeno prisutne u mješovitim mikrobnim kulturama koje provode proces pročišćavanja na uređajima za biološko pročišćavanje otpadnih voda, pa ih je stoga teško održati u sustavu (Fu i sur., 2001).

### *3.2.3. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću algi*

Sve veću pozornost u biološkom uklanjanju bojila iz obojenih otpadnih voda dobivaju fotosintetski organizmi, kao što su cijanobakterije i alge. Pregled literature ukazuje na činjenicu kako alge svoju sposobnost razgradnje azo bojila mogu zahvaliti djelovanju azoreduktaze. Uklanjanje bojila pomoću algi događa se putem tri međusobno različita mehanizma: asimilacija kromofora za nastajanje biomase algi, biotransformacija /biorazgradnja molekule bojila do $CO_2$ i $H_20$ te adsorpcija (biosorpcija) kromofora na biomasu

algi. Nekoliko vrsta algi rodova *Chlorella* i *Oscillatoria* imaju sposobnost razgradnje azo bojila do aromatskih amina kao razgradnih produkata te sposobnost daljnjeg metaboliziranja nastalih aromatskih amine do jednostavnih organskih spojeva ili $CO_2$ (Saratale i sur., 2011).

### *3.2.4. Uklanjanje i razgradnja bojila pomoću biljaka – fitoremedijacija*

Fitoremedijacija je tehnologija u nastanku koja obećava učinkovitiji i jeftiniji pristup u sanaciji tla te podzemnih voda onečišćene teškim metalima i organskim onečišćujućim tvarima.

Glavne prednosti procesa fitoremedijacije su:

- sustav je autotrofan, velike biomase koja ne zahtjeva puno hranjivih tvari
- jednostavnost održavanja sustava
- široko prihvaćen od šire javnosti, kako zbog estetskih tako i zbog ekoloških razloga (u skaldu s održivim razvojem (Saratale i sur., 2011).

Tri biljke različite agronomske značajnosti procijenjene su s obzirom na sposobnost obezbojenja različitih azo bojila u otpadnoj vodi tekstilne industrije. Uspješnost uklanjanja bojila iznosila je 79% kada je za bioremedijaciju korištena gorušica (*Brassica juncea),* dok je za sirak *(Sorghum vulgare)* i mungo grah (*Phaseolus mungo* uspješnost uklanjanja iznosila 57, odnosno 53% (Ghodake i suradnici, 2009).

Šira primjena fitoremedijacije još uvijek nije prisutna, zbog niza prepreka kao što su maksimalna koncentracija onečišćujućih tvari koje biljka može podnijeti, evapotranspiracija onečišćujućih hlapljivih organskih onečišćujućih tvari te zahtijevane velike površine (za uzgoj biljaka) pri primjeni procesa fitoremedijacije (Saratale i sur., 2011).

# 4. ZAKLJUČAK

Prisutnost bojila u otpadnim vodama ne uzrokuje samo onečišćenje okoliša, već utječe na zdravlje organizama prisutnih u vodenim ekosustavima te, putem hranidbenog lanca, i na zdravlje čovjeka. Kako se zakonska regulativa vezana za bojila u otpadnim vodama mijenja i postaje sve strožija, a na tržištu se stalno pojavljuju nova bojila složenih molekulskih struktura, postoji potreba za iznalaženjem učinkovitih, tehnički jednostavno izvedivih i ekonomski prihvatljivih metoda uklanjanja bojila iz otpadnih voda.

Biološke metode dobra su alternativa često skupim i nedovoljno učinkovitim fizikalno-kemijskim metodama obrade obojenih otpadnih voda. Uključuju primjenu bakterija, gljiva, algi i biljaka za uklanjanje bojila, pri čemu se ti procesi odlikuju niskom cijenom, najčešće ne nastaju toksične tvari i velike količine mulja te su ekološki prihvatljivi.

Daljnji razvoj bioloških metoda za uklanjanje bojila uključuje pronalaženje učinkovitijih mikroorganizama, pripravu mješovitih mikrobnih kultura i stvaranje genetički preinačenih mikroorganizama s ciljem postizanja bolje učinkovitosti procesa uklanjanja/biorazgradnje bojila iz otpadnih voda. Također, treba poraditi i na proizvodnji novih biorazgradivih bojila koja će zadržati učinkovitost u procesu bojenja.

# 5. LITERATURA


Allen R L M: The chemistry of azo dyes. *U: Colour Chemistry, Appleton-Century-Crofts* 21, 1971.

Anjaneyulu Y, Sreedhara N, Suman Ray D: Decolourization of industrial effluents-available methods and emerging technologies – a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4:245-273, 2005.

Correia V, Stephenson T, Judd S: Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environmental Technology*15: 917-929, 1994.

Eichlerova I, Homolka L, Benada O, Kofronova O, Hubalek T, Nerud F: Decolorization of Orange G and Remazol Brilliant Blue R by the white rot fungus *Dichomitus squalens*. *Toxicological evaluation and morphological study. Chemosphere* 69: 795-802, 2007.

Eswaramoorthi S, Dhanapal K, Chauhan D: Advanced in Textile Waste Water Treatment: The case for UV-ozonation and membrane bioreactor for common effluent treatment plants in Tirupur, Tamil Nadu, India. *Environment with People's Involvement & Co-ordination in India,* 2008.

Forgacs E, Cserhati T, Oros G: Removal of synthetic dyes from wastewater. *Environment International* 30:953-971, 2004.

Fu Y, Viraraghavan T: Fungal decolorization of dye wastewaters. *Bioresource Technology* 79:251-262, 2001.

Ghodake G S, Telke AA, Jadhav JP, Govindwar SP: Potential of *Brassica junacea* in Order to Treat Textile Effluent Contaminated Sites. *Int. J. Phytoreme* 11: 1, 2009.

Gudelj I: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju. *Arh. Hig. Rada Toksikol* 62:91-101, 2011.

Gupta V K, Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *Journal of Environmental Management* 90: 2313-42, 2009.

Hameed B H, Ahmad A A: Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater* 164: 870-875, 2009

Kandelbauer A, Guebitz G M: Bioremediation for the Decolorization of Textile Dyes – A Review, U: *Environmental chemistry: green chemistry and pollutants in ecosystems*, ur. Lichtfouse E, Schwarzbauer J, Rober D, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, pp 269-288, 2005.

Li H-X, Zhang R-J, Tang L, Zhang J-H, Mao Z-G, Use of cassava residue for the removal of Congo red from aqueous solution by a novel process incorporating adsorption and in vivo decolorization. *BioResources* 9: 6682–6698, 2014.

McMullan G, Meehan C, Conneely A, Kirby N, Robinson T, Nigam P, Banat I, Marchant R, Smyth W. F: Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56: 81-87, 2001.

Mountassir Y, Benyaich A, Rezrazi M, Berçot P, Gebrati L:. Wastewater effluent characteristics from Moroccan textile industry. *Water Science & Technology*2013.

O'Neill C, Hawkes F, Hawkes D, Lourenco N, Pinheiro H, Delèe W: Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74: 1009-1018, 1999.

Pandey A, Singh P, Iyengar L: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International biodeterioration & biodegradation* 59: 73-84, 2007.

Pervan S, Antonović A, Humar M, Straže A i Gorišek Ž: Kemizam promjene boje parene i kuhane orahovine (*Juglans regia* L.). *Drv. Industrija* 57: 127-133, 2006.

Saratale R, Saratale G, Chang J, Govindwar S: Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engeneers*42:138-157, 2011

Stolz A: Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl Microbiol. Biotechnol.* 56:69-80, 2001.

Singh G, Koerner T, Gelinas J-M, Abbott M, Brady B, Huet A-C, Charlier C, Delahaut P, Godefroy S B: Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. *Food Addit. Contam.* A 28: 731-739, 2011

Vujević D: Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.

Wong Y C, Senan M S R, Atiqah N A: Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dye Using Different Form of Coconut Fibre as Absorbent. *Journal of Basic and Applied Sciences* 9:172–177, 2013.

Yesilada O, Asma D, Cing S: Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochem.* 38: 933-938, 2003.