

# Separacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja poliesterskih tekstilija

---

**Bekavac-Basić, Ivica**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:628695>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-13**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

## DIPLOMSKI RAD

Separacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja  
poliesterskih tekstilija

Ivica Bekavac Basić

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET  
Zavod za primijenjenu kemiju

## DIPLOMSKI RAD

Separacija čestica iz otpadnih voda nakon pranja  
poliesterskih tekstilija

Mentor:

Student:

Prof.dr.sc. Branka Vojnović

Ivica Bekavac Basić

Prof.dr.sc. Mirjana Čurlin

(10355/TTI)

Zagreb, rujan 2021

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija u kojoj je izrađen završni rad: Sveučilište u Zagrebu  
Tekstilno–tehnološki fakultet  
Zavod za primijenjenu kemiju

Sadržaj rada:

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 45

Broj slika: 23

Broj tablica: 3

Broj matematičkih formula: 7

Broj literaturnih izvora: 22

Mentor: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Komentor: prof. dr. sc. Mirjana Čurlin, Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki  
fakultet

Članovi povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Tanja Pušić, predsjednica
2. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica
3. Prof. dr. sc. Mirjana Čurlin, članica
4. Prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje:

Datum obrane rada:



Ovaj rad izrađen je na Zavodu za primjenjenu kemiju Tekstilno-tehnološkog fakulteta u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost, IP-2020-02-7575: Procjena otpuštanja čestica mikroplastike iz sintetskih tekstilija u procesu pranja (InWaShed-MP).

## PREDGOVOR:

Ovaj diplomski rad sam izradio samostalno služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature.

Zahvaljujem prof. dr.sc. Tanji Pušić i prof. dr.sc. Mirjani Čurlin na osmišljanju teme rada, asistentici Tei Kaurin na pomoći u eksperimentalnom dijelu rada, a posebno zahvaljujem prof. dr.sc. Branki Vojnović na pomoći i mentorskim savjetima tijekom izrade ovoga rada.

Također zahvaljujem svojoj rodbini i prijateljima, a posebno svojoj majci na potpori, razumijevanju i strpljenju tijekom mog studiranja.

## SAŽETAK:

Zadaća ovog diplomskog rada je procjena potencijalnog otpuštanja čvrstih čestica s PES standardnih tekstilnih materijala u procesu pranja, uz promjene sastava kupelji i broja ciklusa pranja. Separacija čestica provedena je membranskom filtracijom, a fizikalno kemijski parametri (pH, elektrovodljivost, mutnoća, ukupna čvrsta tvar-TS, ukupna suspendirana tvar-TSS i ukupna otopljena tvar-TDS) određeni su za efluent od pranja i filtrat. Rezultati ukazuju da je značajniji utjecaj sastava kupelji za pranje nego broj ciklusa pranja na sadržaj čvrste tvari te predstavljaju doprinos razumijevanju problematike mikroplastike, porijeklom od sintetskih tekstilija, u prirodnim recipijentima.

**Ključne riječi:** čvrste čestice, mikroplastika, otpadne vode, pranje, PES

## ABSTRACT:

The aim of this work is to assess the potential release of solid particles from PES standard textile materials in the washing process, with changes in the composition of the bath and the number of washing cycles. Particle separation was performed by membrane filtration, and physicochemical parameters (pH, electrical conductivity, turbidity, total solids-TS, total suspended matter-TSS, and total solute-TDS) were determined for the washing effluent and filtrate. Results indicate a significant influence of the composition of the bath but not the number of washing cycles on the content of solids and represent a contribution to the understanding of the microplastics particles content, originating from synthetic textiles, in natural recipients.

**Key words:** solid particle, microplastics, wastewater, washing, PES

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
1. TEORIJSKI DIO .....	2
1.1. Izvori onečišćenja mikroplastikom.....	2
1.2. Svojstva mikroplastike .....	4
1.3. Prijenos mikroplastike kroz tlo i vodeni okoliš.....	5
2.4. Utjecaj mikroplastike na okoliš.....	6
2.4.1. Utjecaj mikroplastike na živa bića .....	7
2.4.2. Utjecaj mikroplastike na more.....	8
2.4.3. Utjecaj mikroplastike na ljudsko zdravlje .....	10
2.5. Potencijalni toksični učinci mikroplastike.....	11
2.6. Sintetski materijali u tekstilu .....	12
2.7. Otpuštanje mikroplastike u procesu pranja .....	15
2.8. Karakterizacija mikroplastike.....	17
2.9. Otpadne vode iz procesa pranja.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. Kemikalije i uzorci .....	22
3.2. Pribor .....	23
3.3. Uređaji i aparature .....	23
3.4. Uzorkovanje vode od pranja.....	24
3.5. Predodradba uzorka i filtera.....	24
3.5.2. Određivanje slijepa probe radnog standarda - mikrokristalinične celuloze.....	24
3.6. Metode rada .....	25
3.6.1. Određivanje ukupne čvrste tvari u efluentu (TS) .....	25
3.6.2. Određivanje ukupne suspendirane tvari u vodama (TSS) .....	26
3.6.3. Određivanje ukupno otopljenih krutina u vodama (TDS) .....	27
3.6.4. Određivanje mutnoće.....	29
3.6.5. Mjerenje pH vrijednosti otopina .....	30
3.6.6. Mjerenje elektrovodljivosti otopina.....	31
3.6.7. Postupak pranja PES standardne tkanine.....	31
3.6.7.1. Pranje u vodi.....	31
3.6.7.2. Pranje uz dodatak deterdženta .....	32
4. Rezultati i rasprava.....	33



4.1. Pranje u vodi.....	33
4.2. Pranje uz dodatak deterdženta .....	37
5. ZAKLJUČAK .....	42
6. LITERATURA.....	44

## 1. UVOD

Tekstilna industrija ima značajan utjecaj na okoliš u pogledu primjene tehnologija koje onečišćuju okoliš kao i brojnih procesa koje troše velike količine vode. Jedan od takvih procesa je proces pranja koji se provodi u domaćinstvu te u industrijskim praonicama rublja za kojeg je svjetska godišnja potrošnja vode jednaka volumenu tri Sredozemna mora [1].

Osim velike potrošnje vode pri procesu pranja u kojem se tekstil podvrgava utjecaju hidrodinamike, temperature, vremena i kemikalija iz deterdženata, dolazi do negativnih efekata otpuštanja kemijskih tvari i čestica s materijala koje će opteretiti otpadne vode. Zagađivala iz otpadne vode od pranja preko sustava za pročišćavanje otpadnih voda ili bez prolaska kroz pročišćivače mogu završiti u prirodnim recipijentima gdje mogu uzrokovati veliku štetu na biljnom i životinjskom svijetu. Sve ovo godinama je predmet istraživanja u znanstvenoj zajednici, a unazad nekoliko godina naglasak u istraživanjima stavljen je na opterećenje vode čvrstim česticama porijeklom iz tekstilnih materijala, posebice česticama sintetskog porijekla. Čvrste čestice mogu biti prirodnog i sintetskog porijekla zavisno od tekstilije koja se pere te se otpuštene čestice sintetskog porijekla ovisno o veličini čestica mogu svrstati u mikroplastiku. Čestice mikroplastike predstavljaju značajan problem zbog velikih količina koje se danas pronalaze u prirodi, posebice u vodenim recipijentima, ali i živim organizmima.. Razlog tome je uporaba sintetskih materijala koji imaju široku primjenu u svakodnevnom životu. Onečišćenje okoliša mikroplastikom smatra se jednim od vodećih svjetskih problema koji je nastao utjecajem ljudskog djelovanja na ekosustav posebice morski i vodeni. U usporedbi s makroplastikom, mikroplastično onečišćenje može uzrokovati ozbiljne okolišne, i zdravstvene probleme. Postojanje mikroplastike u okolišu je postao globalni, okolišni i zdravstveni problem.

Mikroplastika obuhvaća skupni naziv za čestice promjera manjeg od 10 mm. Istraživanja pokazuju da svake godine oko 8 milijuna tona mikroplastike završi u oceanima. Pretpostavlja se da će se do 2050. godine u morima i oceanima nalaziti više plastike nego ribe [4].

Doprinos razumijevanju i rješavanju problema prisutnosti mikroplastike u otpadnim vodama od pranja sintetskih tekstilija je zasigurno u optimizaciji broja ciklusa pranja, izdvajanju i karakterizaciji čestica te odabiru sastava kupelji. Na tragu svega navedenog zadaća ovog diplomskog rada je procjena potencijalnog otpuštanja čvrstih čestica s PES standardnih tekstilnih materijala u procesu pranja, promjenom broja ciklusa pranja i sastava kupelji za pranje te njihova karakterizacija standardnim metodama u otpadnim vodama.

# 1. TEORIJSKI DIO

## 1.1. Izvori onečišćenja mikroplastikom

Štetni učinci i posljedice koje se zbivaju u okolišu uslijed onečišćenja mikroplastikom tema su brojnih međunarodnih znanstvenih istraživanja. Primjerice, zbog male veličine čestice mikroplastike mogu se unositi kao dio hrane u vodene organizme i time postaju značajni čimbenici u prehrambenom lancu. U brojnim istraživanjima naglašeno je da mikroplastika pruža površinu za taloženje postojećih organskih zagađivala poput policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), polikloriranih bifenila (PCB), ali i raznih metala od kojih neki imaju dokazano toksično djelovanje. Nadalje, uslijed fizikalno kemijskih karakteristika, čestice mikroplastike zbog velike ukupne površine pružaju jedinstveno stanište za kolonizaciju mikrobnih zajednica. Ovakve karakteristike mogu dovesti do različitih ekoloških, mikrobioloških pa čak i evolucijskih promjena. Istraživanja pokazuju da mikroplastika može djelovati kao „spremnik“ za antibiotike i metale koji se onda otpuštaju u okoliš. Nadalje, patogene bakterije mogu se kolonizirati na površinu mikroplastike što za posljedicu ima olakšan transport patogenih mikroorganizama [3].

Izvori mikroplastike mogu se podijeliti na:

- primarne izvore koji podrazumjevaju čestice mikroplastike u izvornoj mikroskopskoj veličini, na primjer kuglice mikroplastike i mikroplastiku koja se upotrebljava u industriji (vlakna i prašci), deterdžentima, kozmetičkim proizvodima, proizvodima za higijenu, odjeći. Primarna mikroplastika najčešće dopire u okoliš ispuštanjem nedovoljno obrađenih otpadnih voda iz različitih industrijskih postrojenja i postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda
- sekundarne izvore koji podrazumjevaju mikroplastiku nastalu degradacijom makroplastike. Sekundarna mikroplastika zauzima najveći udio kad se govori o mikroplastici koja onečišćuje oceane, mora, obalne sredine, sediment, pa čak i arktičko područje [4].

**Primarna mikroplastika** izvorno je nastala na mikroskopskoj razini jer u pravilu najviše korištena u industrijskim procesima, za izradu lijekova, ispitivanju valjanosti hrane i kozmetici. Najbolji primjer toga je upotreba čestica mikroplastike u kozmetičkim pripravcima

kao važna komponenta u pilingu lica i često korišten za čišćenje ruku. Mikroplastika je tako zamijenila tradicionalnu uporabu prirodnih sastojaka kao na primjer badema ili zobi.

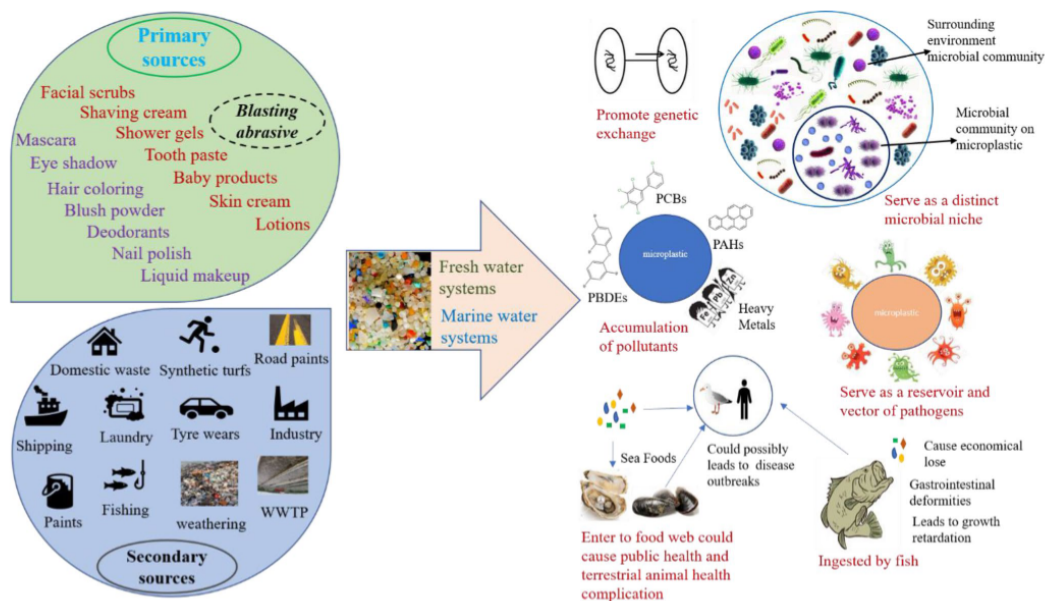
Nadalje, razni proizvodi kao što su paste za zube, šampon, gel za tuširanje, tekuća šminka, losion za bebe, brijanje, krema, maskara, sjenilo, losion, boje za kosu, lak za nokte, te za kremu za sunčanje i pjenušavu kupku navedeno je da su potencijalni izvori mikroplastike [3]. Svakako, unos mikroplastike varira od države do države. jer se za procjene unosa koriste različite životne navike unutar zemlje, kao i proračunske faktore.

Osim toga, veliki postotak mikroplastike uglavnom od poliesterskih, akrilnih ili melaminskih materijala koristi se u raznim industrijskim postrojenjima kao i brodogradnji za uklanjanje hrđe i boje.

**Sekundarna mikroplastika** je ona proizvedena uslijed fragmentacije i loma krupnijeg plastičnog materijala a takvi produkti mogu ući u okoliš kao posljedica vremenskih uvjeta u okolišu, paljenja plastičnih predmeta i sl. S vremenom, mehanička čvrstoća plastičnog materijala smanjuje se zbog bioloških, fizičkih i kemijskih djelovanja izvana, uzrokujući razgradnju i lomljenje odgovarajućeg materijala. Fizikalni čimbenici poput sunčeve svjetlosti, uključujući ultraljubičasto zračenje, mogu uzrokovati foto-razgradnju oksidacijom polimernih matrica. U obalnim područjima, osobito na plažama, visoka razina sunčeve svjetlosti i kisika u sinergiji potiče stvaranje plastičnih fragmenta [3].

Nadalje, kontinuirani učinci turbulencije, djelovanja valova i abrazije inhibiraju raspad plastičnih materijala. Zbog toga plastični materijal gubi svoj strukturni integritet i raspada se na manje fragmente. Ovaj proces fragmentacije se nastavlja sve od izvornog makroplastičnog materijala koji ih pretvara u čestice mikroplastike. Daljnji raspadi čestice mikroplastike mogu rezultirati stvaranjem čestica nanoplastike, minimalne veličine 1,6  $\mu\text{m}$ . Za smanjenje osjetljivosti plastičnih materijala na okolišne uvjete te za poboljšanje trajnosti plastičnih materijala, polimernoj matrici mogu se dodavati aditivi, koji pak dodatno rezultiraju daljnjim utjecajem na okoliš i zdravlje[3].

U kopnenim i slatkovodnim ekosustavima, sekundarna mikroplastika je uglavnom u vlaknastom obliku, izrađena od poliestera, akrila i poliamida, koji potječu od pranja odjeće i obično se unose u okoliš s oko 100 čestica po litri otpadne vode. Prema jednom istraživanju pranje 5-6 komada odjeće, uzrokuje otpuštanje oko 137.951–6.000.000 čestica u okoliš [3].

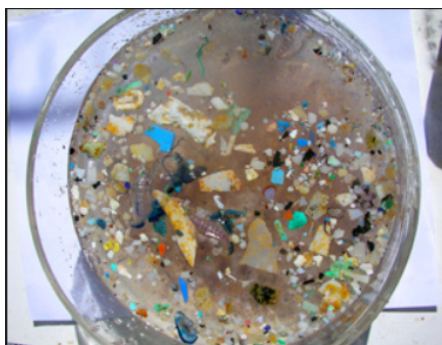


Slika 1. Izvori mikroplastike i njihov utjecaj na okoliš [3]

## 1.2.Svojstva mikroplastike

Posebna građa mikroplastike, kao što je na primjer mala molekulska masa, različita morfologija i dugotrajnost, daje značajnu ulogu u prijenosu mikroplastike u hranidbeni lanac živih organizama. Takva svojstva također čine mikroplastiku jednim od glavnih zagađivala na Zemlji. Gotovo svaka od tih plastičnih materijala je proizvedena na Zemlji, od kuda ulazi u okoliš kroz različite puteve. U najviše slučajeva, plastika se odbacuje na zemlju, a dalje u okolišu završava zahvaljujući lošoj organizaciji upravljanja otpadom, izravnim odlaganjem u okoliš ili kao posljedica industrijskih procesa.

Veličina i sastav čestica mikroplastike također utječu na prijenos mikroplastike u vodu. U jednom istraživanju uočene su pozitivne korelacije između veličine mikroplastike i čestice organske tvari, koje kontroliraju biološke procese i dovode do taloženja čestica u vodama [5].



**Slika 2.** Uzorak mikroplastike [5]

### 1.3. Prijenos mikroplastike kroz tlo i vodeni okoliš

U usporedbi s gradskim zemljištem, poljoprivredno i šumsko zemljište sklonije je zadržavanju čestica mikroplastike zbog veće propusnosti tla i brzinu površinskog toka voda. Štoviše, drenaža kroz tlo i bioturbacija mogu olakšati i nadzirati transport mikroplastike unutar sustava tla, što u konačnici uzrokuje prodiranje mikroplastike u sve dublje slojeve tala [3].

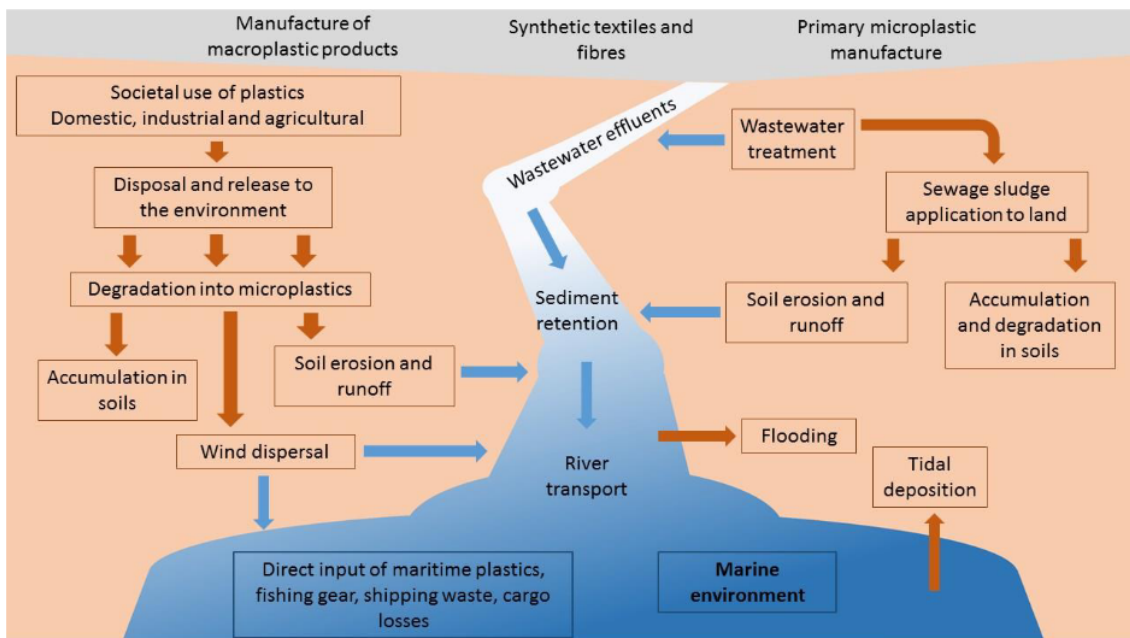
Nadalje, mikroorganizmi iz tla olakšavaju transport čestica mikroplastike u tlo. Poljoprivredne aktivnosti, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, poplave i slične nepogode glavni su izvori unosa mikroplastike u slatkovodni sustav. Nakon što uđu u okruženje, čestice mikroplastike podliježu različitim mehanizmima prijenosa tvari, što ovisi o vrsti čestice. U riječnim sustavima, prijenos mikroplastike ovisi o protoku vodi - veći protoci imaju i veći kapacitet za prijenos mase većeg broja čestica. Suprotno tome, u sporo pokretnim dijelovima rijeka, vjerojatnije je da će se mikroplastika taložiti, zajedno sa česticama sedimenta koji tone, pada na dno te tako dopijeva u sediment rijeka. Međutim, u jezerima i barama, brzina taloženja mikroplastike je vrlo visoka u usporedbi s riječnim sustavima. Fizikalna i kemijska svojstva (oblik, uzgon, kemijski sastav) čestica mikroplastičke također imaju značajan učinak na njihov transport i zadržavanje u vodnom sustavu. Na primjer, mikroplastika s manjom gustoćom nego voda obično pluta na površini, dok se ona gustoće veće od vode taloži na dnu. Međutim, gustoća mikroplastike i drugih čestica ne ostaju konstantni tijekom vremena, zato jer dolazi do kolonizacije mikroalgi i drugih mikroorganizama, pa mogu povećati svoju gustoću, što onda dovodi do pojačane sedimentacije. Nakupljanje kamenca taloženje sedimenta i transport mogu dovesti do prijelaza mikroplastike iz tla u vodne sustave [3].

Poplave i općenito prirodne nepogode kao i promjene u riječnom toku mogu dovesti do erozije riječnih obala odnosno do ponovne pojave već istaloženih i „zakopanih“ čestica na

površini vode. Mikroplastika također utječe i na mutnoću vode tako što ima značajnu ulogu u stvaranju sedimenta na morskom dnu.

Riječne sustave smatra se najvećim prijenosnicima mikroplastike u oceane. Kada mikroplastika iz rijeke jednom uđe u ocean, u rizik stavlja cjelokupni živi svijet pod morem, a kao takvi se brzo šire jer putuju morskim strujama i vjetrom. U jednom istraživanju u kojem su ispitivane čestice mikroplastike u uzorku vode iz dvije rijeke u Los Angelesu, analiza podataka pokazala je da su samo te dvije rijeke mogle unijeti oko 2 milijarde čestica mikroplastike u ocean u roku od samo 3 dana. Slično je procijenjeno na godišnjoj razini - oko 13,6 tisuća tona mikroplastike [3].

Prirodne katastrofe i ekstremni vremenski uvjeti, uključujući poplave ili uragane, mogu dodatno potaknuti prijenos kopnenog otpada u oceane.



Slika br. 3. Prijenos mikroplastike riječnim tokom do mora [6]

## 2.4. Utjecaj mikroplastike na okoliš

Mikroplastika se u današnjem dobu rasprostranila na čitavi ekosustav, no posebno je zabrinjavajući njen utjecaj na morski ekosustav jer postoji opasnost od utjecaja na bioraznolikost sustava.

### 2.4.1. Utjecaj mikroplastike na živa bića

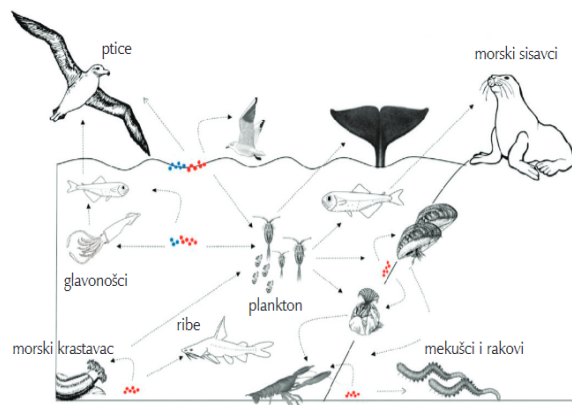
Ribe često plastiku zamijene za hranu. UN-ove procjene govore da otprilike 30 % riba u svojem tkivu sadrži mikroplastiku, koja je osim toga pronađena i u kamenicama, dagnjama i tunama. Prema izvješću UNEP-a iz 2012. godine, mikroplastika u morima i oceanima nepovoljno je utjecala na sposobnost reprodukcije morskih organizama, sposobnost hvatanja plijena, lomljivost kostiju, tjelesnu spremnost o kojoj ovisi njihovo preživljavanje te potraga za hranom traje znatno dulje. Dodatno, mikroplastika može zatvoriti probavni sustav životinja koje ju zamijene za plijen, odnosno hranu, i na taj način uzrokovati njihovo uginuće. Različite mikrobne zajednice rabe mikroplastiku kao pribježište ili kao prijenosnika potencijalno patogenih mikrobnih vrsta [6].

Osim hranjenjem, živa bića pod morem obično mikroplastiku unose i pasivno, iz sedimenta u kojem se istaloži mikroplastika. Smatra se da mikroorganizmi koji žive u morskom sedimentu, imaju veću vjerojatnost da na sebe vežu velike koncentracije štetnih spojeva nego sediment. Upravo zbog toga je sposobnost mikroplastike da na sebe veže toksične spojeve putem hranidbenog lanca, njeno jako opasno svojstvo jer svakako na kraju dolazi do čovjeka koji se nalazi na vrhu hranidbenog lanca.

U toksične spojeve koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike pripadaju i ftalati koji ometaju rad endokrinog sustava te imaju štetno djelovanje na jetru [6]. Najčešće se upotrebljavaju u kozmetici, u gelovima za tuširanje, kao omekšivači ili za ambalažu. Utvrđeno je da se nalaze u velikim morskim sisavcima, kao što su kitovi ili čak među meduzama na 1000m morske dubine u oceanima.

Provedenom biopsijom na 100 morskih sisavaca utvrđena je visoka koncentracija ftalata u kitovima. Školjkaši su skupina morskih organizama koji su zbog svojeg načina prehrane pojačano izloženi mikroplastici, te su zbog toga dobar pokazatelj opterećenosti vode mikroplastikom. Školjkaši u jednom satu profiltriraju otprilike 2 l morske vode. Procjenjuje se da čovjek godišnje u organizam unese 11 000 čestica mikroplastike konzumirajući školjkaše [6]





Slika br. 4. Unos mikroplastike u hranidbeni lanac

### 2.4.2. Utjecaj mikroplastike na more

Onečišćenje mora mikroplastikom je u zadnjih nekoliko godina privuklo sve veću pozornost znanstvene zajednice i svih ljudi svijeta općenito. Vodu koju svakodnevno koristimo u kućanstvu, obično se odvodi kanalizacijom do filtera gdje se pročišćava i vraća u prirodni okoliš. Mikroplastika i općenito plastika postale su jedan od glavnih zagađivača morskog okoliša s postotkom od skoro 95% u nekim morima. Skoro pa je nemoguće ukloniti mikroplastiku iz mora bez da se ne poremeti funkcioniranje ekosustava jer postupci uklanjanja mikroplastike iz mora oštećuju i plankton i ostale mikroorganizme (npr. filtracija).

Neka istraživanja koju su provedena nekoliko godina unatrag govore o pojavi mikroplastike u morskim dubinama. Osim toga, jasno je da djelovanje valova i morskih struja mikroplastiku izbacuje na plaže gdje se ona najviše i nakuplja. Gustoća morske vode slična je gustoći mikroplastike, a čestice mikroplastike često su lakše od vode pa ona može plutati ili se može zadržati u stupcu.

Prema količini i prisutnosti plastike i mikroplastike, Jadransko more je najzagađenije u Europi nakon Sredozemnog mora.

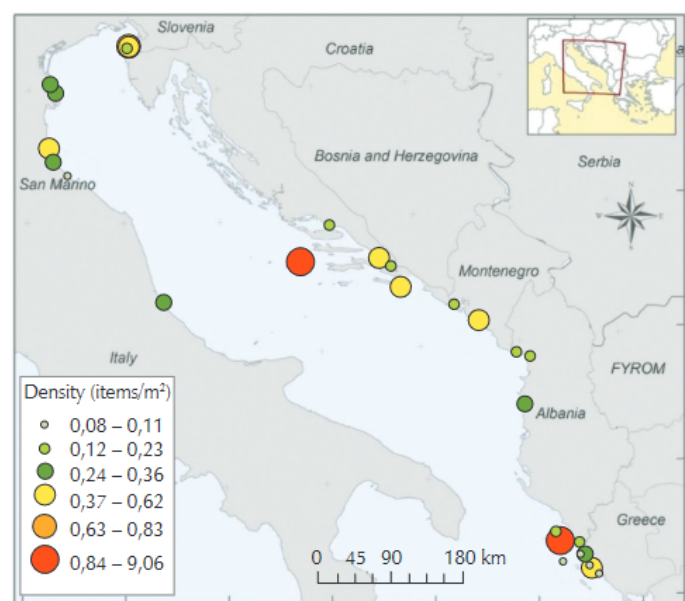
Otpad u Jadranskom moru trajan je ekološki i sociološki problem svake države koja mu gravitira. Prema količini i zastupljenosti plastičnog otpada, Jadransko more je najonečišćenije u Europi nakon sjeveroistočnog dijela Sredozemnog i Keltskog mora. Otpad u Jadransko more dopijeva od oko četiri milijuna ljudi koji žive uz njegove obale, ali se taj broj tijekom turističke sezone povećava gotovo šest puta [6].

Također, nastali otpad je i posljedica industrija u priobalju, kao i intenzivnog broskog prometa te režima morskog strujanja. Na plažama i morskom dnu priobalnog područja Hrvatske otpad iz mora prisutan je u količinama koje nisu zanemarive. Na hrvatsku su obalu velike količine otpada donesene morskim strujama i vjetrom iz susjednih jadranskih zemalja (Albanije, Italije), naročito za vrijeme iznimno nepovoljnih meteoroloških i hidroloških prilika. Takav otpad na području južnog Jadrana čini gotovo 90 % udjela u ukupnoj količini [6].

Rezultati istraživanja provedenog u svrhu ispitivanja količine i rasprostranjenosti mikroplastike na obali Jadranskog mora govori nam da je količina mikroplastike zabilježena u uzorcima koji su u blizini obale iz razloga što su bliže potencijalnim izvorima otpada s kopna. Osim toga, praćena je i količina mikroplastike kroz godišnja doba, pa se stoga došlo do saznanja kako je tijekom turističke sezone količina mikroplastike na ušću Neretve znatno veća nego na određenim plažama diljem Jadrana.

Istraživanja su pokazala da su u sjevernom Jadranu (Tršćanski zaljev) detektirane izrazito visoke koncentracije mikroplastike, prosječne vrijednosti od oko 406 000 čestica/km<sup>2</sup>, što je do sad među najvišim zabilježenim koncentracijama u Mediteranskom moru [6].

Zbog toga je nužna zakonska regulativa o dopuštenim količinama mikroplastike u okolišu, u vodi za piće i morskim organizmima za ljudsku prehranu, kako bi se spriječile katastrofalne zdravstvene posljedice za okoliš i za ljudski organizam.



Slika 5. Mjesta uzorkovanja mikroplastike na Jadranu [6]

### 2.4.3. Utjecaj mikroplastike na ljudsko zdravlje

Iako znanstveni dokazi pokazuju prisutnost mikroplastike u nekoliko prehrambenih proizvoda, nema dostupnih informacija o sudbini mikroplastike u ljudskom tijelu nakon gutanja.

Zbog toga, štetni učinci na ljudsko zdravlje još uvijek nisu istraženi i slabo se razumiju. Tako ostaje otvoreno nekoliko važnih pitanja, poput toga ima li mikroplastika ulogu u razvoju raka među morskim životinjama i kod ljudi te koji su dugoročni učinci izloženosti ljudi mikroplastici s obzirom na istovremenu izloženost takvim česticama na nekoliko načina između nekoliko drugih vrsta.

Znanstvenici pretpostavljaju da se mikroplastika veća od 150  $\mu\text{m}$  vjerojatno neće apsorbirati dok se mikroplastika manja od 150  $\mu\text{m}$  može premještati od crijevne šupljine do limfnog i krvnožilnog sustava, uzrokujući sustavnu izloženost. Međutim, očekuje se da će apsorpcija ove mikroplastike biti ograničena ( $\leq 0,3\%$ ). Samo bi mikroplastika veličine  $\leq 20 \mu\text{m}$  mogla prodrijeti u organe, dok bi najmanja frakcija (0,1  $\mu\text{m}$  - 10  $\mu\text{m}$ ) mogla pristupiti svim organima, poprečnim staničnim membranama, krvno-moždanoj barijeri i posteljici [7].

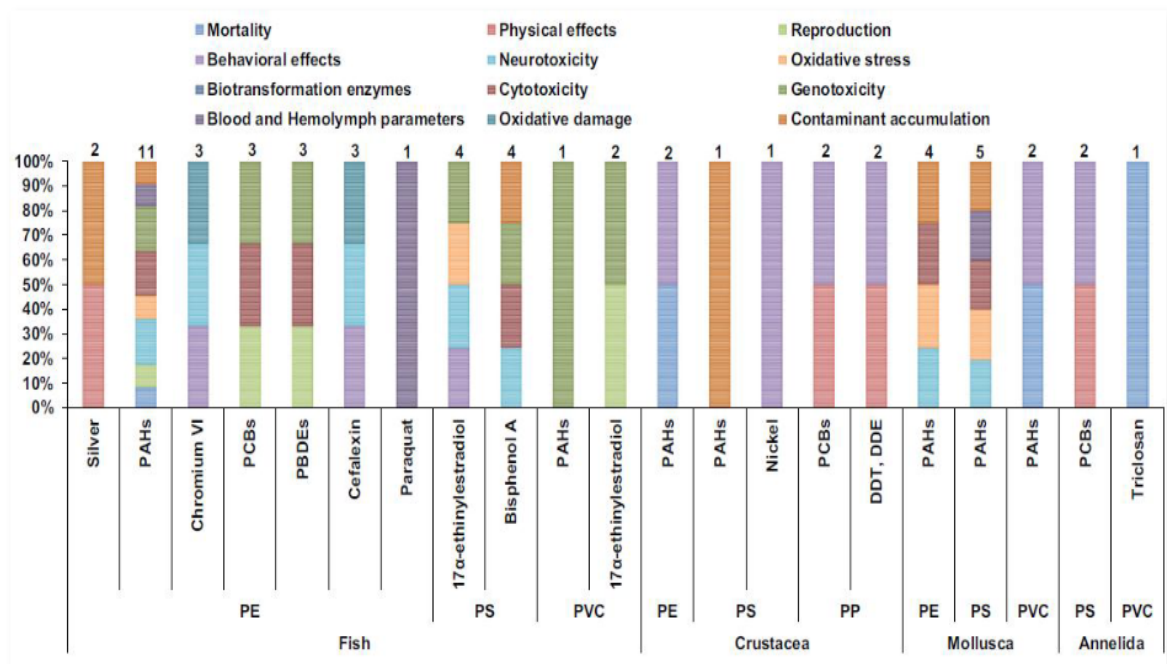
Ako je tako, moguće je da se može dogoditi raspodjela mikroplastike u sekundarnim tkivima, poput jetre, mišića i mozga. Štoviše, očekuje se da interakcije mikro i nanoplastike s imunološkim sustavom mogu potencijalno dovesti do imuno toksičnosti i posljedično izazvati štetne učinke. Nedavno su istraživanja s cerebralnim i epitelnim ljudskim stanicama prvi put pokazale potencijal mikro- (10 $\mu\text{m}$ ) i nanoplastike (40-250 nm) da izazove citotoksične učinke na razini stanice u oksidativnom stresu [7]

Stoga bi kasnije učinke mikroplastike na ljudsko zdravlje trebalo promatrati s oprezom, budući da postoji velika razlika između dosadašnjeg znanja temeljenog na znanstvenim dokazima o stvarnim posljedicama za ljudsko zdravlje i veličini problema kojim su se bavili mediji. Znanstvenici se suočavaju s nekoliko izazova koje je potrebno istražiti i razjasniti, a potrebna su daljnja istraživanja kako bi se razumjeli učinci ovih čestica na ljudsko tijelo [7]. Na taj način stječe se znanje o budućim štetnim učincima mikroplastike na ljudsko zdravlje, a s te strane u budućnosti bi se takvi štetni učinci mogli svesti na minimum.

## 2.5. Potencijalni toksični učinci mikroplastike

Plastika se smatra toksičnim materijalom i stoga postoji mnogo štetnih učinaka plastike na ljudski organizam. Na toksičnost mikroplastike najviše utječe veličina čestica koje čovjek unosi, kemijska građa i kompozicija te oblik i topljivost samih čestica.

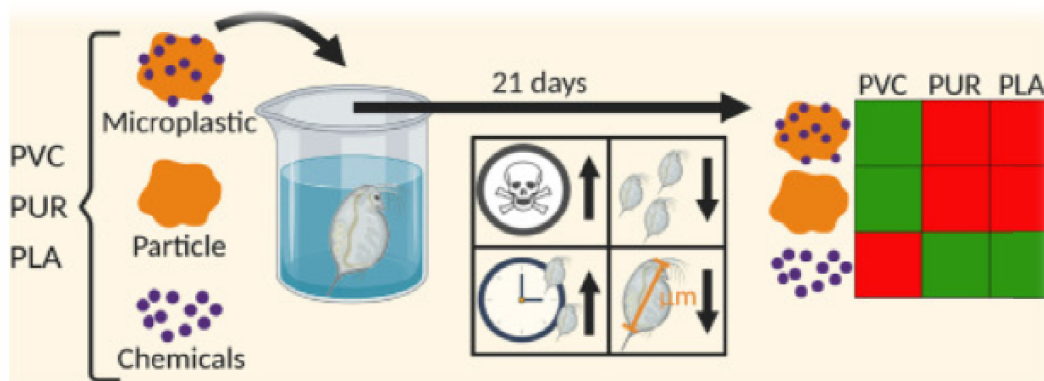
Kemikalije koje se nalaze u plastici uključuju cijeli niz tvari. Nedavna istraživanja koja znanstvenici povezuju u svom izvješću navode da je otkriveno do 250 organskih spojeva u/na plastici. Oni uključuju teške metale, ugljikovodike, maziva, pesticide, UV stabilizatore, antioksidante, plastifikatore, usporivače plamena, međuprodukte i razne spojeve za boje i tinte [8].



Slika 6. Toksične tvari u mikroplastici i njihov učinak [8]

S obzirom na sveprisutnost mikroplastike u vodenom okolišu, neophodna je procjena njihove toksičnosti. Mikroplastika je heterogen skup materijala koji se razlikuje ne samo po svojstvima čestica, poput veličine i oblika, već i po kemijskom sastavu, uključujući polimere, aditive i nusproizvode. Zasad ostaje nepoznato jesu li kemikalije od plastike ili same čestice pokretač mikrotoksičnosti.

Važno je naglasiti da je doprinos kemikalija iz plastičnih materijala također specifičan za toksičnost plastike. Iako se učinke PVC-a (polivinil-klorida) može pripisati kemikalijama koje se koriste u materijalu, učinke poliuretana i poliamida inducira sama čestica. U raznim istraživanjima dokazano je da kemikalije ekstrahirane od plastike mogu potaknuti toksičnost mikroplastike. To naglašava važnost razmatranja pojedinačnog kemijskog sastava plastike pri procjeni njihovih ekoloških rizika.



Slika 7. Toksični učinak određenih plastika nakon 21 dan [9]

## 2.6. Sintetski materijali u tekstilu

Tekstil ima potencijal otpuštanja vlakana u okoliš, a jedan je način putem pranja u perilicama rublja. Vlakana koja se koriste u proizvodnji tekstila uključuje prirodna vlakna (poput pamuka i vune), sintetičkih vlakana (poput najlona) i nekih mješavina vlakana koje su prirodnog i sintetičkog (kao što je mješavina poliester-pamuk).

Sintetska vlakna su korištena za potencijalni nadomjestak pamuka, vune i lana u tekstilu oko 50 godina, a vlakna poput poliester i akrila sada su široko rasprostranjena i koriste se u odjeći, tepisima, presvlakama i drugim tekstilijama. Pranje odjeće uočeno je kao potencijalno važan izvor otpuštanja vlakana od mikroplastike koja se zatim sustavom odvodnje dovode do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda

Budući da se sintetička vlakna ne razgrađuju aerobnim ili anaerobnim bakterijama u sustavima za pročišćavanje otpadnih voda, ona će se nakupljati u otpadnom mulju ili će zaostati u vodi, a kasnije se može ponovno vraćen u okoliš; na primjer ako se mulj vrati na kopno ili bude odbačen u more. Iz toga slijedi da postoji značajan potencijal za nakupljanje vlakana iz sintetičkog tekstila u okolišu.

Znanstvenici su pronašli mnogo vlakana kada su ispitivali složene kompleks unutar estuara u Velikoj Britaniji. Slično tome su pronašli znatne količine vlakana u rijeci Seine [10].

Postoje dokazi da se dio ovog materijala može transportirati kao čestice i kroz zrak. U posljednje je vrijeme zapažen snažniji znanstveni interes u proučavanju tekstila i otpadne odjeće kao izvora čestica mikroplastike ali odnosa prema okolišu [10]. Sintetska vlakna čine približno 60% ukupnog udjela globalne proizvodnje vlakana, a dominiraju sintetička vlakna od poliamida (najlona) i poliestera (polietilen tereftalat (PET)). Kako se količina tekstilni proizvodi u svijetu kontinuirano povećava, tako će se i ukupan broj vlakna koja ulaze i prolaze kroz sustave za pročišćavanje otpadnih voda neizbježno povećati.

Trganje, iako komplicirana pojava koja obuhvaća bogatstvo mehanizama, uključuje i lom pri savijanju vlakna i zamor kod savijanja vlakana ili ljuštenje sa same površine vlakna. Ova opterećenja koja djeluju na vlakna, kao i trenje i smicanje tijekom procesa, predviđaju se kao opterećenja koja djeluju pod kutovima manjim od 90 ° tokom pranja [11].

Mikroplastika uključuje raznolike vrste polimera koji se mogu podijeliti na sedam glavnih vrsta, a osnovne vrste su:

- 1) polivinil kloridi (PVC),
- 2) polieteni (niske gustoće [LDPE], visoke gustoća [HDPE],
- 3) poliamidi (PA),
- 4) polipropileni (PP)
- 5) poliuretani (PU),
- 6) polistireni (PS),
- 7) polietilen tereftalati

Ipak, europska zajednica navela je više od 130 različitih polimera kao sastojaka mikroplastike. Udio različitih materijala u ukupnoj svjetskoj proizvodnji plastike daju u postocima kako slijedi:

PP (4, 23%, za pakiranje, posude za hranu i tekstil),

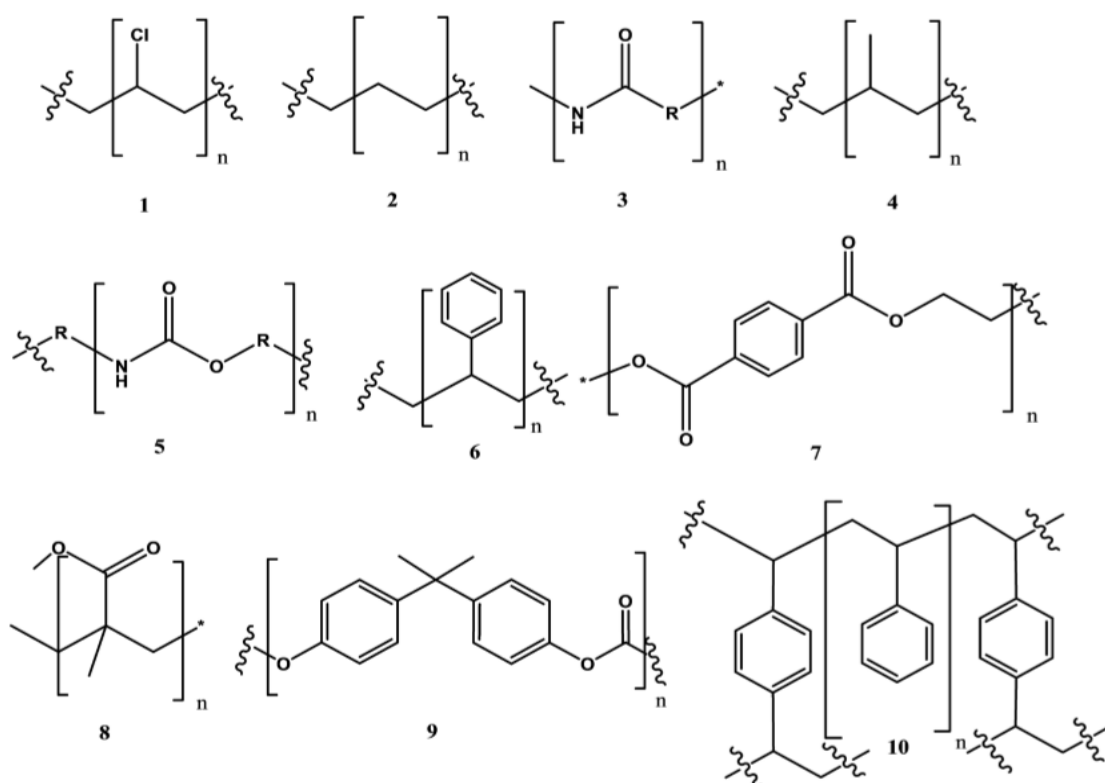
PE (2, 17% LDPE, 15% HDPE, za plastične vrećice, ambalažu, mikro perlice),

PS (6, 7%, za pakiranje),

PET (7, 7%, za plastične boce, sintetička vlakna), i

PA (3, 1%, vlakna najlon).

Osim toga, postoje poli (metil) metakrilati (PPMA, 1%, za sintetičko staklo) i polikarbonati (9, 1%, za plastične boce i sintetsko staklo).



**Slika 8.** Kemijska struktura nekih sintetskih vlakana koja čine mikroplastiku [12]

Pod brojem 1 nalazi se kemijska struktura polivinil klorida. Pod brojem 2 nalazi se kemijska struktura polietena koji se upotrebljava za izradu plastičnih vrećica i ambalaža te kao mikrokuglice. Polimeri koji se uz polieten koriste za izradu plastičnih vrećica i ambalaža su polipropilen, čija je kemijska struktura prikazana pod brojem 4 te polipropilen, čija je kemijska struktura prikazana pod brojem 6. Za izradu tekstilnih materijala koristi se polimer poliamid čija se kemijska struktura nalazi pod brojem 3, polipropilen te polietilen tereftalat čija se kemijska struktura nalazi pod brojem 7. Pod brojem 5 nalazi se kemijska struktura

poliuretana, a pod brojevima 8 i 9 se nalazi kemijska struktura polimetil metakrilata i polikarbonata koji se koriste za izradu umjetnog stakla. Pod brojem 10 nalazi se polistiren.

**Tablica 1.** Vrste polimera, količina uporabe i njihova primjena [12]

VRSTA POLIMERA	UPORABA	PRIMJENA
polieten	17 % polieten niske gustoće 15 % polieten visoke gustoće	-plastične vrećice -mikrokuglice -ambalaža
poliamid	1 %	<b>-tekstilna vlakna</b>
polipropilen	23 %	-ambalaža -posude za hranu <b>- tekstilna vlakna</b>
Polistiren	7 %	-ambalaža
Polietilen tereftalat	7 %	-plastične boce <b>-tekstilna vlakna</b>
Polimetil metakrilat	1%	-umjetno staklo
polikarbonat	1%	-plastične boce -umjetno staklo

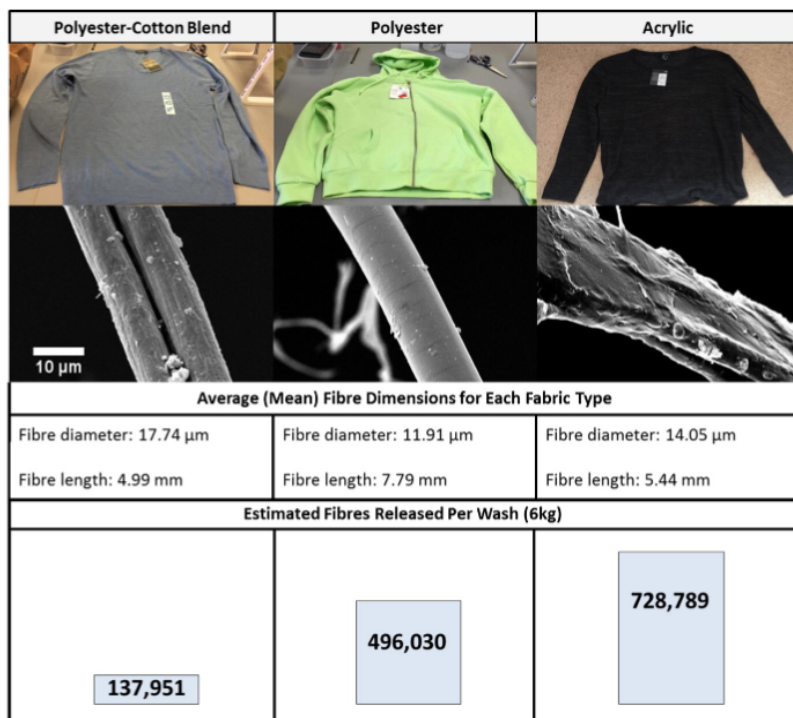
## 2.7. Otpuštanje mikroplastike u procesu pranja

Otpuštanje čestica mikroplastike kao posljedica pranja tekstila poznato je kao izvor mikroplastike no da sada je bilo relativno malo ispitivanje o relativnoj važnosti ovog izvora ili o čimbenicima koji mogu utjecati na otpuštanje. U tom kontekstu mikroplastika se promatra kao čestice plastike manje od 5 mm u svojoj najmanjoj dimenziji ali nedostaje formalna definicije za donju granicu veličine mikroplastike. U istraživanjima i praćenju stanja okoliša donja se veličina najčešće označava kao ona koja se odnosi na postupke uzorkovanja voda specijalnim sitima i mrežama npr. Veličina pora planktonske mreže koja se koriste za uzorkovanje vode ili metoda identifikacije kao što je spektroskopija. Trenutno su identificirane najmanje čestice u okolišu oko 20 µm u svojoj najmanjoj dimenziji.

Poliesterska vlakna imaju mnoga poželjna svojstva, uključujući dobru otpornosti na naprezanje i deformacije. 100% poliesterske tkanine poznate su po pilingu. Prethodna su istraživanja čak i pokazala da je sadržaj poliesterskih vlakana u mješavini poliester-pamuk povećan, a piling se povećava. Naprotiv jedno je istraživanje pokazalo da su poliesterske tkanine dale više vlakana od mješavine poliester i pamuka. Također je zaključeno je da se izmjenom može kontrolirati piling poliester i svojstva poliester, čime se može poboljšati



površinski izgled poliesterskih tkanina. Kod oslabljenih vlakana (smanjena krajnja krutost savijanja), dolazi do bržeg prekidanja zbog zamora vlakana, što dovodi do većeg otpuštanja vlakana, a istodobno poboljšavajući površinska svojstva tkanina te izgled. Otuda s estetskog gledišta oslobađanje vlakana s odjeće može imati koristi tijekom proces pranja. Međutim, to također može stvoriti problem u izgledu odjeće i otpuštanju vlakana. Budućim istraživanjima bi se trebao odrediti „redoslijed“ otpuštanja vlakana koji varira tijekom uporabnog vijeka odjeće a sa ciljem uspostave vremenske dinamike emisije vlakana.



Slika 9. Procjenjeno otpuštanje sintetskih vlakana kroz ciklus pranja

Tijekom pranja odjeće, u kombinaciji se često upotrebljavaju deterdžent i omekšivač. Sintetski deterdženti uklanjaju ulja i voskove koji služe kao maziva u prirodnim vlaknima, čineći odjevni predmet čistim, ali grubljim jer je pun oštećenja te postaje neugodan za nošenje. Za uklanjanje ovih učinaka koriste se razni omekšivači. Osim toga, korištenje omekšivača za tkanine može smanjiti nakupljanje statičkog elektriciteta, koji može učiniti tkaninu neprihvatljivom za korisnika. Djelovanje omekšivača tkanina i antistatičkih agensa omogućuje sintetskim vlaknima da zadrže dovoljnu vlagu smanje pojavu statičkih naboja. Regeneratori za tkanine također mogu povećati piling, a to je osobito čest slučaj za sintetička vlakna. Istraživanja provedena na određenim tkaninama pokazala su da je upotreba regeneratora na sve tkanine koje sadrže pamuk rezultirala povećanjem ispupčenja i/ili

povećanjem veličine pilinga, kao i da je došlo do povećanih gubitaka pri kidanju u tkanini od poliestera. Stoga se može očekivati da prisutnost regeneratora može povećati otpuštanje čestica s tekstilija [10].

Upotreba deterdženta pokazala je najmanje jasan obrazac za oslobađanje vlakana u usporedbi s ostalim čimbenicima. Međutim, utvrđeno je da pranje bez deterdženta ili biodeterdženta rezultira u manje oslobađajućih čestica mikroplastike. Prethodna istraživanja također su pokazala da kada je tkanina od mješavine poliestera i pamuka oprana s biodeterdžentom da dolazi do slabijeg otpuštanja čestica mikroplastike u odnosu kad se pere koristeći standardni deterdžent [10].

Proces pranja se diljem svijeta provodi na različite načine upotrebom različitih vrsta strojeva za pranje. Dvije osnovne vrste perilica su horizontalne i vertikalne. Horizontalne perilice se koriste u Europi i to su perilice s bubnjem, dok se vertikalne perilice koriste u SAD – u i Japanu. U SAD – u se koriste perilice s krilima, dok se u Japanu koriste perilice s kotačem za pulsiranje. Ovisno o vrsti strojeva za pranje i njihovim svojstvima, potrošnja vode i energije se povećava, odnosno smanjuje. Naime, prema određenim istraživanjima koristeći vertikalne strojeve za pranje, potrošnja voda je veća, dok je kod horizontalnih strojeva za pranje potrošnja vode manja. Također, utrošena energija je veća u Europi jer se proces pranja provodi na višim temperaturama, nego u Japanu i SAD – u [14].

## 2.8. Karakterizacija mikroplastike

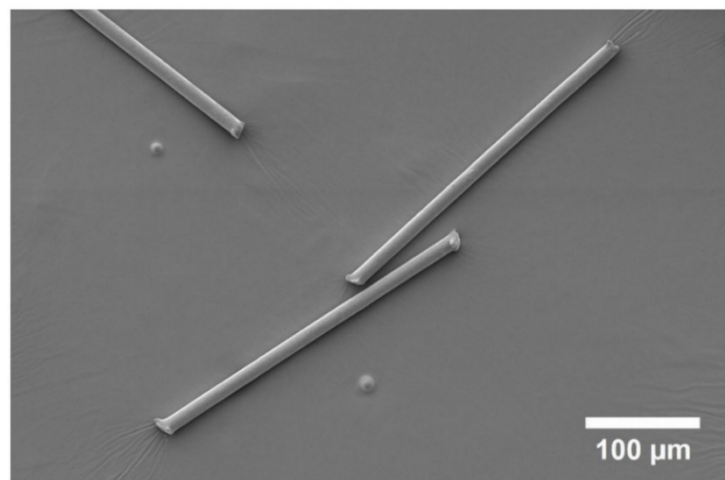
Uobičajene analitičke metode za otkrivanje čestica i vlakana u vodama temelje se na filtraciji s naknadnom mikroskopskom i/ili gravimetrijskom analizom, što je dugotrajno i sklono pogreškama. Gravimetrijske procjene su relativno jednostavne no ne pružaju informacije o morfološkim svojstvima i dimenzijama vlakana, a to su važne karakteristike za istraživanja u pogledu oslobađanja vlakana i procjene rizika. Manjak vizualizacije dovodi do pretpostavke da cjelokupni materijal koji je zaostao na filtru (kolač) čine samo vlakna, a ispitivanjima je potvrđena prisutnost i vlakana i čestica iz netekstilnih izvora u otpadnim vodama iz pranja rublja, npr. deterdženta [13].

Stereomikroskopija široko je korištena metoda identifikacije za mikroplastiku čija je veličina u rasponu od stotinu mikrometara. Dobivena slika uvećana pomoću mikroskopa daje detaljnu strukturu površine i strukturne informacije o predmetima, što je neophodno za prepoznavanje

čestica mikroplastike. Iako se većina čestica ovog raspona veličine obično može prepoznati mikroskopiranjem, čestice raspona veličine ispod sto mikrometara ( $<100\ \mu\text{m}$ ), bez boje ili tipičnog oblika, je teško sa sigurnošću okarakterizirati kao mikroplastiku. To je zato što velika većina čestica vizualno nalikuje mikroplastici od sintetičkog polimernog porijekla a u stvarnosti nije tog porijekla.

Sintetska (npr. poliesterska) i prirodna (npr. obojadisana pamučna) vlakna je teško razlikovati samo mikroskopiranjem. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM) može pružiti izuzetno jasne slike čestica koje su nalik mikroplastici. Slike površinske teksture čestica u visokoj rezoluciji mogu olakšati razlikovanje mikroplastike od drugih organskih čestica.

Također se primjenjuje automatizirani računalni program za brojanje vlakana na površini filtra pomoću mikroskopa. Međutim, metode vizualnog brojanja su neizvjesne jer preopterećenje česticama mikroplastike na filtru može dovesti do preklapanja pojedinih vlakana, zbog čega se može podcijeniti broj vlakana. Kad se dva ili više vlakana preklope jedno preko drugo, računalni program ih promatra i broji kao jedno [13].



**Slika 10.** SEM slika PA 6.6. vlakana koja prikazuje vrlo jednolična i ravna vlakna [14]

Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) daje informacije o specifičnim kemijskim vezama unutar molekula čestica. Ovom se metodom lako identificiraju polimeri na bazi ugljika, a veze različitih sastava stvaraju jedinstvene spektre koji razlikuju plastične materijale od ostalih anorganskih i organskih čestica. Dobro uspostavljena „knjižnica“ polimernih spektra omogućuje ne samo potvrđivanje čestica plastike, već i

identifikaciju određenih vrsta polimera. Male čestice mikroplastike zahtijevaju upotrebu mikro-FTIR-a ( $\mu$ -FTIR), koji se koristi za mikroskopsko promatranje mikro veličine čestica sličnih plastici prije spektroskopske potvrde na jednoj platformi prebacivanjem između leće objekta i IR sonde. U teoriji, moguće je otkriti mikroplastiku malu kao promjer otvora infracrvenog snopa (npr. 10  $\mu$ m) ATR sonde.

Međutim, mikroplastika duljine manje od 50  $\mu$ m zahtijeva mnoga ispitivanja jer se teško dobvaju jasni spektre koji omogućuju točno identificiranje. ATR – FTIR mjerenje je oblik analize površinskog kontakta, a upravo taj pritisak ATR sonde može oštetiti krhku mikroplastiku ili čak povući sitne plastične čestice iz filtra adhezijom ili elektrostatičkom interakcijom vrha sonde. Međutim,  $\mu$ -FTIR instrumenti su vrlo skupi, a identifikacija svake pojedinačne plastične čestice sa sondom ATR-a oduzima puno vremena [15]. Ramanova spektroskopija je tehnika vibracijske spektroskopije koja se temelji na neelastičnom raspršivanju svjetlosti koja pruža informacije o molekularnim vibracijama sustava u obliku vibracijskog spektra. Ramanov spektar je srodan otisku kemijske strukture, što omogućuje identifikaciju komponenata prisutnih u uzorku. Ramanova mikroskopija je nezamjenjiv alat za analizu vrlo male mikroplastike (<20  $\mu$ m).

U usporedbi s FTIR-om, Ramanove spektrometrijske tehnike pokazuju bolju prostornu razlučivost (do 1  $\mu$ m, dok je FTIR 10-20  $\mu$ m), širu spektralnu pokrivenost, veću osjetljivost na nepolarne funkcionalne skupine, manju interferenciju vode i uže spektralne vrpce. S druge strane, Ramanova spektrometrija je sklona fluorescentnim smetnjama, ima nizak odnos signala i šuma i može uzrokovati zagrijavanje uzorka zbog upotrebe lasera kao izvora svjetlosti, što dovodi do pozadinske emisije koju povremeno slijedi degradacija polimera [16].

Za razliku od identifikacije FTIR-om, beskontaktnom analizom Ramanove spektrometrije uzorci mikroplastike ostaju nepromijenjeni, što omogućava daljnje analize. Međutim, Ramanova spektroskopija je osjetljiva na aditive i pigmente u mikroplastici koji ometaju identifikaciju polimerne vrste [16]. Termoanalitičkim tehnikama se mjere promjene u fizikalnim i kemijskim svojstvima polimera ovisno o njihovoj toplinskoj stabilnosti. Jedna od takvih je Pyro GC/MS (pirolitička plinska kromatografija/masena spektrometrija) koja termički analizira raspadnuti plin iz polimera. To je destruktivna metoda koja sprječava naknadne dodatne analize mikroplastičnih uzoraka. Relativno mali uzorci (npr. 0,35–7 mg) čestica mikroplastike se piroliziraju na visokim temperaturama (npr. 700 °C), a zatim se odvajaju i analiziraju koristeći GC-MS. Pritom se dobiveni pirogrami iz uzoraka uspoređuju s

referentnim pirogramima poznatih polimera. Također se mogu analizirati aditivne kemikalije u mikroplastici, a osim pojedinačnih čestica, skupni uzorci mogu biti analizirani i dati podatke o masi mikroplastike u uzorku. Međutim, podaci koji se odnose na broj, veličinu i oblik analizirane mikroplastike se ne mogu analizirati, što je glavni nedostatak za npr. studije ekotoksikologije [15].

Dinamička analiza slike (DIA) je učinkovita metoda za analiziranje vlakana u otpadnim vodama iz procesa pranja. DIA se pokazala kao brza, nedestruktivna, točna i pouzdana tehnologija za karakterizaciju i kvantifikaciju vlaknatih ostataka. To je optički sustav za otkrivanje kojim se karakteriziraju čestice, a obično se primjenjuje u farmaciji, prehrambenoj industriji i geologiji. Mjerni sustav omogućuje mrežno otkrivanje čestica u krutom stanju ili suspendiranih čestica u tekućinama bez posebne obrade uzorka. U slučaju analize tekućina, raspršeni otpad se prenosi kroz kivetu, a kamera visoke rezolucije snima slike čestica u ravnini slike. Problem zamućenja slike tijekom pokreta za vrijeme snimanja slike minimizira se upotrebom impulsnog lasera kao izvora svjetlosti s vremenom ekspozicije od približno 1 ns. Sofisticirani algoritmi za analizu slike omogućuju statističku analizu broja vlakana i morfoloških karakteristika, npr. duljine, promjera, ispravnosti i istežanja [13].

## 2.9. Otpadne vode iz procesa pranja

Otpadne vode iz praonica rublja imaju određena obilježja koja ovise o svojstvima strojeva za pranje, načinu pranja, vrsti tekstilije, primijenjenom deterdžentu te o drugim čimbenicima povezanim s procesom pranja (temperatura, sastav deterdženta, hidrodinamika i sl.). karakteristike takvih otpadnih voda uključuju velike varijacije u količini i sastavu otpadne vode, veliku varijabilnost koncentracija onečišćujućih tvari, prisutnost fibrila, vlakanaca i čvrste tvari malih dimenzija, zbog čega su zamućene, povišene pH vrijednosti od 9 do 11 te nešto manja prisutnost organskih a posebno dušikovih spojeva.

Ispuštanje otpadnih voda iz praonica karakterizirano je jakim oscilacijama protoka, onečišćujućih tvari i pH vrijednostima, što negativno utječe na biološki proces pročišćavanja. Zbog toga se otpadna voda uvodi u jedinici za egalizaciju čime se smanjuje utjecaj tih varijacija na daljnji proces pročišćavanja [17]. Također, praonice rublja su najveći potrošači deterdženata te industrijske praonice ispuštaju u otpadne vode milijune tona deterdženata, omekšivača i drugih pomoćnih sredstava [8]. Takva sredstva štete svim živim bićima, a udisanje deterdženata može imati negativan utjecaj i na ljudsko zdravlje tako što ulazi u dišni

sustav te može izazvati astmu i druge alergijske bolesti. Sastav takvih otpadnih voda ovisi o vrsti tekstila koji se pere, stupnju zaprljanosti, načinu pranja te o vrsti korištenih sredstava [19]. Kako su praonica zakonski dužne smanjiti štetnost otpadnih voda za okoliš, uvijek se teži pronalasku učinkovitih metoda za pročišćavanje samih otpadnih voda [18].

Najučinkovitije metode pročišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije su kombinacija fizikalno-kemijskih procesa: neutralizacija, sedimentacija, flokulacija, flotacija i filtracija, te bioloških aerobnih i anaerobnih procesa za manje obrtničke praonice. Prednosti biološke obrade su relativno mala početna ulaganja, zahtijevaju manju opreme, troše manje energije, jednostavni su za održavanje, dobro razgrađuju nečistoće (do 98 %) te je izbjegnuta rad s kemijskim tvarima koje izazivaju neželjene efekte ili su opasne za zbrinjavanje [17].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije i uзорci

- Celuloza, mikrokristalinična, p.a., Carlo Erba
- bojilo Telon<sup>®</sup> Blue M-GLW, DyStar
- destilirana voda
- voda za ljudsku potrošnju
- standardna poliesterska tkanina (PES), Površinska masa,  $m_A = 1,5335 \text{ g/dm}^2$   
Center for Testmaterials BV Employees, UK - CFT
- Certificirani referentni materijal, STABLCAL<sup>®</sup> Stabilizirani standard formazina
- Referentnim standardima Gelex<sup>®</sup> Secondary Turbidity Standards (GSTS)
- Certificirane puferske otopine pH = 4,01, pH = 7,00 i pH = 9,21, Mettler Toledo
- Standardna otopina za provjeru elektrovodljivosti,  $k = 1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ , BHD Prolabo
- standardni deterdžent ECE A - nefosfatni deterdžent bez optičkog bjelila – SDC Enterprises Limited

**Tablica 2:** Sastav standardnog deterdženta ECE A

Sastojak	w (%)
Linearni natrijev alkilbenzensulfonat prosječne duljine lanca 11,5	9,7
Etoksilirani masni alkohol, C 12-18 (7EO)	5,2
Natrijev sapun (C 12-17: 46 %, C 18-20: 54%)	3,6
Antipjenič (DC2-4248S)	4,5
Natrijev alumosilikat (Zeolit 4A)	32,5
Natrijev karbonat	11,8
Natrijeva sol kopolimera akrilne i maleinske kiseline (Sokalan CP5)	5,2
Natrijev silikat ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,3:1$ )	3,4
Karboksimetilceluloza	1,3
Dietilen triamin penta (metilen fosfonska kiselina), DTPMPA Na	0,8
Natrijev sulfat	9,8
Voda	12,2
$\Sigma$	<b>100,0</b>

- Kitosan (Deacetylated chitin, Poly(D-glucosamine)) – niskomolekularni, SIGMA ALDRICH
- 1,2,3,4-Butantetrakarboksilna kiselina (BTCA), 99%, SIGMA ALDRICH

### 3.2. Pribor

- Erlenmeyerove tikvice
- pipete, 20 cm<sup>3</sup>, 50 cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup>
- menzure, 100 cm<sup>3</sup>
- porculanske zdjelice za isparavanje i sušenje, 90 mm, kapacitet 100 cm<sup>3</sup>
- Petrijeve zdjelice
- eksikator sa sredstvom za sušenje s bojom za detekciju vlage
- filtri od staklenih vlakana,  $\theta$  45 mm, veličina pora 0,7  $\mu$ m, Ahlstrom Munksjo Munktell, Njemačka
- metalna pinceta
- laboratorijska kliješta
- Turbidimetrijske kivete, Hach

### 3.3. Uređaji i aparature

- uređaj za membransku filtraciju, Duran



- **Slika 11.** Aparatura za membransku filtraciju [20]
- sušionik s mogućnošću rada na  $103 \pm 3$  °C, ST 01/02, Instrumentaria
- vodena kupelj s isparavanjem
- mufolna peć za žarenje za rad 550 °C, Instrumentaria
- Analitička vaga – AB 204DR ,MettlerToledo,
- uređaj za oplemenjivanje i pranje – Linitest



- Rastezni sušionik s fularom TKF 15/M350 +LFV/2 350R, Benz
- pH metar, CG 842, Schott
- konduktometar, CG 853, Schott
- turbidimetar, Hach TL2350

### 3.4. Uzorkovanje vode od pranja

Uzorkovanje vode za ljudsku potrošnju je provedeno prema HRN ISO 5667-5:2011 Kvaliteta vode - Uzorkovanje - 5. dio: Upute za uzorkovanje vode za piće iz uređaja za pročišćavanje i cjevovodnih opskrbnih sustava (ISO 5667-5:2006).

Uzorci voda nakon pranja sa ciljem određivanja čestica se prikupe u staklenim bocama, pazeći da ne dođe do adhezije materijala u suspenziji na stjenkama spremnika. Uzorci se po potrebi spremaju na hlađenje na 4°C do vremena analize, kako bi se smanjila mikrobiološka razgradnja čvrstih tvari. Uzorci ne bi smjeli stajati dulje od 24 sata.

### 3.5. Predodradba uzorka i filtera

Uzorke je potrebno dovesti na sobnu temperaturu prije analize.

Filteri se prije uporabe moraju isprati sa 100 ml destilirane vode i sušiti najmanje 1 sat na (105±2)°C, kako bi se uklonile s njih u vodi eventualno prisutne topive tvari. Preporuča se da filteri budu osušeni neposredno prije uporabe.

#### 3.5.2. Određivanje slijepa probe radnog standarda - mikrokristalinične celuloze

Prije samog početka određivanja suspendiranih i ukupno otopljenih tvari u vodama, potrebno je napraviti slijepu probu radnog standarda –. Suspenzija radnog standarda se primjenjuje kako bi se provjerila točnost gravimetrijske metode za kvantificiranje suspendirane čvrste tvari tako što se odredi količina suspendirane tvari u uzorku sa čistim radnim standardom, poznatih količina suspendirane tvari. Izvaži se 0,1250 g celuloze, prethodno sušene 2 sata na 105 °C ili do konstantne mase te se napravi suspenzija dopunjavanjem s destiliranom vodom do 250 cm<sup>3</sup>. Tako priređena suspenzija (primarni standard), ima koncentraciju 0,5000 gdm<sup>-3</sup>.

Tako priređena suspenzija (primarni standard) se čuva na tamnom i stabilna je najmanje 2 mjeseca. Suspenzija radnog standarda se upotrebljava kako bi se provjerila točnost metode na

način da se odredi količina suspendirane tvari u uzorku sa čistim radnim standardom, poznatih količina suspendirane tvari, u rasponu od 2 – 1000 mg/dm<sup>3</sup>. Primarni standard se dobro promućka te se otpipetira 10 cm<sup>3</sup> primarnog standarda u odmjernu tikvicu od 100 cm<sup>3</sup>. Ova suspenzija ima koncentraciju od 50 mg/dm<sup>3</sup> celuloze. Potrebno je pripremiti svaki put svježi radni standard.

## 3.6. Metode rada

### 3.6.1. Određivanje ukupne čvrste tvari u efluentu (TS)

Ova metoda se primjenjuje za ispitivanje uzoraka površinskih i otpadnih voda te eluata otpada a koje sadrže do 20 000 mg/dm<sup>3</sup> ukupne krute tvari (isparni ostatak). Važno je da otopljene krutine nisu hlapljive u uvjetima ispitivanja te da ne otpuštaju vodu vezanu hidratacijom. Uzorci s nižom koncentracijom otopljenih krutina se mogu analizirati ovom metodom višestrukim ponavljanjem postupaka sušenja [16]. Isparni ostatak (ili suhi ostatak) se odnosi na količinu tvari koje zaostaju u porculanskoj zdjelici nakon isparavanja uzorka na 105 °C a sadrži i organsku i anorgansku tvar. Ukupna čvrsta tvar (isparni ostatak) određuje isparavanjem uzorka vode na vodenoj kupelji te sušenjem na temperaturi od 105 ± 3 °C do konstantne mase.

Uzorke je potrebno analizirati što je moguće prije nakon uzorkovanja, odnosno pranja. Ukoliko to nije moguće, potrebno ih je čuvati na tamnom mjestu, na temperaturi od 4±1 °C, bez smrzavanja uzorka, najviše tjedan dana. Prije određivanja, uzorak se temperira na sobnu temperaturu. Vidljivo plutajuće čestice, aglomerate i nehomogene materijale (npr. lišće, masti, ulja) isključiti iz uzorka ali samo ukoliko njihovo uključivanje u konačni rezultat nije poželjno. Kod prevelikog ostatka u suđu za isparavanje može se stvoriti „korica“ što može zahtijevati dulje vrijeme sušenja pa je u tom slučaju potrebno smanjiti količinu uzorka tako da isparni ostatak ne bude veći od 200 mg.

Prazna, prethodno žarena porculanska zdjelica u sušioniku pri 250 °C do konstantne mase, se ohladi na sobnu temperaturu u eksikatoru te izvaži ( $m_a$ ). Dobro promućkani uzorak vode se prenese ( $V_{UZ}$ ) u prethodno izvaganu porculansku zdjelicu. Uzorak se polagano isparava na vodenoj kupelji a zatim osuši do konstantne mase u sušioniku na 105 ± 2 °C. Nakon hlađenja na sobnoj temperaturi u eksikatoru, porculanska se zdjelica sa suhim ostatkom izvaži na analitičkoj vagi ( $m_b$ ). Masa suhe tvari ( $m_{TS}$ ) se smatra konstantnom ukoliko je nakon

slijedećih pola sata sušenja razlika u masi manja od 0,5 % ili manja od 2 mg u odnosu na prethodno izvaganu vrijednost. U protivnom se postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja do postizanja konstantne mase.

Sva mjerenja TS-a mjernih otopina provedena su u najmanje triplikatu.

Prema slijedećoj jednadžbi se izračuna koncentracija ukupno otopljenih krutina:

$$\rho_{TS} = \frac{m_D}{V_{UZ.}} \quad (I)$$

$$m_D = m_b - m_a \quad (II)$$

Gdje je:

$\rho_{TDS}$  – koncentracija ukupno otopljenih krutina; mg/dm<sup>3</sup>; mg/l

$m_D$  – masa suhe tvari; mg

$m_a$  – masa prazne porculanske zdjelice; mg

$m_b$  - masa porculanske zdjelice sa suhom tvari; mg

$V_{UZ}$  - volumen uzorka uzetog za sušenje; dm<sup>3</sup> ; l

### 3.6.2. Određivanje ukupne suspendirane tvari u vodama (TSS)

Ova metoda se primjenjuje za ispitivanje uzoraka vode za ljudsku potrošnju, podzemnih, površinskih i otpadnih voda. Donja granica određivanja suspendirane tvari u vodama je 2,0 mg/dm<sup>3</sup> [21].

Suspendiranu tvar predstavljaju sve krutine koje se odvajaju iz vode filtriranjem kroz filter od staklenih vlakana. Otopljena tvar predstavlja ostatak nakon filtracije i uparavanja do suha na vodenoj kupelji.

Količina suspendirane tvari se određuje filtracijom kroz filter od staklenih vlakana pod sniženim tlakom. Nakon filtracije, filter se suši na 105±2 °C , a masa zaostala na filteru se izvažuje.

Uzorke je potrebno analizirati što je moguće ranije, najbolje unutar 4 sata od uzorkovanja ili ih je potrebno čuvati na tamnom mjestu, na temperaturi od 1-5 °C, bez smrzavanja uzorka, u roku od najviše 2 dana. Konzerviranje uzoraka se ne preporuča. Prije određivanja, uzorak se temperira na sobnu temperaturu.

Preporučeni volumeni uzoraka u kojima se određuje suspendirana tvar su 1 dm<sup>3</sup> za površinsku vodu i vodu za ljudsku potrošnju a za otpadnu vodu od 100-500 cm<sup>3</sup>, ovisno o količini suspendirane tvari. Volumeni uzorka manji od 25 cm<sup>3</sup> se važu te se u izračunu procjenjuje da 1 g uzorka odgovara 1 cm<sup>3</sup>. U načelu se volumen uzorka (V<sub>uz</sub>) podese tako da je suhi ostatak na njemu u rasponu od 5 do 50 mg. U slučaju da je izmjerena količina suspendiranih tvari manja od 2 mg korigira se volumen uzorka (poveća) koji se filtrira.

Određeni volumen uzorka se nakon dobrog miješanja profiltrira pod sniženim tlakom. Pipeta ili menzura se ispere sa 20 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Tih 20 cm<sup>3</sup> se koristi i za ispiranje filtera. Lijevak se ispere sa daljnjih 20 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Ako uzorak sadrži više od 1000 mg/dm<sup>3</sup> otopljenih tvari, filter se ispere tri puta sa 50 cm<sup>3</sup> vode.

Filter se nakon filtracije suši na (105±2)°C još najmanje 1 sat, do konstantne mase. Najmanji ostatak koji se važe, a da bi bio prihvatljiv je 2 mg.

Sva mjerenja TSS-a mjernih otopina provedena su u najmanje triplikatu.

Prema slijedećoj jednadžbi se izračuna koncentracija ukupno otopljenih krutina:

$$\rho_{TSS} = \frac{m_S}{V_{uz}} \quad (III)$$

$$m_{SS} = m_1 - m_0 \quad (IV)$$

Gdje je:

$\rho_{TSS}$  – koncentracija ukupno suspendiranih tvari; mg/dm<sup>3</sup>; mg/dm<sup>3</sup>l

$m_{SS}$  – masa suhe tvari; mg

$m_0$  – masa prazne porculanske zdjelice; mg

$m_1$  - masa porculanske zdjelice sa suhom tvari; mg

$V_{uz}$  - volumen uzorka uzetog za filtraciju; dm<sup>3</sup>

### 3.6.3. Određivanje ukupno otopljenih krutina u vodama (TDS)

Ova metoda se primijenjuje za ispitivanje uzoraka površinskih i otpadnih voda te eluata otpada a koje sadrže više od 200 mg/dm<sup>3</sup> ukupno otopljenih krutina. Važno je da otopljene krutine nisu hlapljive u uvjetima ispitivanja te da ne otpuštaju vodu vezanu hidratacijom. Uzorci s nižom koncentracijom otopljenih krutina se mogu analizirati ovom metodom višestrukim ponavljanjem postupaka sušenja [21].

Ukupno otopljene krute tvari (Total Dissolved Solids – TDS) predstavljaju masu otopljenih tvari po jedinici volumena vode, preostale nakon specifičnih postupaka filtracije i sušenja. Izražava se u  $\text{mg dm}^{-3}$ .

Ukupno otopljene krute tvari u vodi određuju se filtriranjem uzoraka a zatim isparavanjem filtrata na vodenoj kupelji te sušenjem na temperaturi od  $105 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantne mase.

Uzorke je potrebno analizirati što je moguće prije nakon uzorkovanja, odnosno pranja.

Ukoliko to nije moguće, potrebno ih je čuvati na tamnom mjestu, na temperaturi od  $4 \pm 0^\circ\text{C}$ , bez smrzavanja uzorka, najviše tjedan dana. Smrzavanje uzoraka se ne preporuča. Prije određivanja, uzorak se temperira na sobnu temperaturu. Prazna, prethodno žarena porculanska zdjelica u sušioniku pri  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantne mase, se ohladi na sobnu temperaturu u eksikatoru te izvaži ( $m_a$ ). Dobro promućkani uzorak vode se najprije profiltrira kroz filter od staklenih vlakana pod sniženim tlakom. Filtrirani uzorak se homogenizira te prenese odgovarajući alikvot ( $V_{UZ}$ ) u prethodno izvaganu porculansku zdjelicu. Pri pipetiranju profiltriranog uzorka treba voditi računa da masa suhog ostatka nakon isparavanja, zaostala u porculanskoj zdjelici, bude između 20 i 1000 mg. Uobičajeni volumen je  $100 \text{ cm}^3$  ali ovisi o očekivanom rezultatu. Uzorak se polagano isparava na vodenoj kupelji a zatim osuši do konstantne mase u sušioniku na  $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon hlađenja na sobnoj temperaturi u eksikatoru, porculanska se zdjelica sa suhim ostatkom izvaži na analitičkoj vagi ( $m_b$ ). Masa suhe tvari ( $m_D$ ) se smatra konstantnom ukoliko je nakon slijedećih pola sata sušenja razlika u masi manja od 0,5 % ili manja od 2 mg u odnosu na prethodno izvaganu vrijednost. U protivnom se postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja do postizanja konstantne mase.

Sva mjerenja TDS-a mjernih otopina provedena su u najmanje triplikatu.

Prema slijedećoj jednadžbi se izračuna koncentracija ukupno otopljenih krutina:

$$\rho_{TDS} = \frac{m_D}{V_{UZ}} \quad (\text{V})$$

$$m_D = m_b - m_a \quad (\text{VI})$$

Gdje je:

$\rho_{TDS}$  – koncentracija ukupno otopljenih krutina;  $\text{mg/dm}^3$ ;  $\text{mg/l}$

$m_D$  – masa suhe tvari;  $\text{mg}$

$m_a$  – masa prazne porculanske zdjelice;  $\text{mg}$

$m_b$  - masa porculanske zdjelice sa suhom tvari;  $\text{mg}$

$V_{UZ}$  - volumen filtrata uzetog za sušenje;  $\text{dm}^3$  ;  $\text{l}$

### 3.6.4. Određivanje mutnoće

Ova metoda se primjenjuje za određivanje mutnoće u pitkim, površinskim, podzemnim, otpadnim vodama i eluatima otpada i u moru u rasponu od 0,05 - 4000 nefelometrijskih jedinica (NTU). Otopine sa većom mutnoćom razrjeđuju se prije mjerenja sa prethodno filtriranim uzorkom.

Mutnoća predstavlja smanjenje providnosti (prozirnost) tekućine uzrokovane prisustvom neotopljenih tvari. Nefelometrijska turbidnost (Nephelometric Turbidity-NTU) je smanjenje providnosti tekućine uslijed prisutnosti neotopljenih suspendiranih čestica.

Uzorci za ispitivanje mutnoće prikupljaju se u staklenoj posudi i analiziraju što je prije moguće poslije uzorkovanja. Analiziraju se odmah ili se pohranjuju u tamnom i hladnom prostoru (0-8 °C), ne duže od 72 sata. Uzorak za mjerenje mutnoće se dodatno ne priprema. Ako je mutnoća veća od 4000 NTU-a, uzorak se razrijedi u filtratu istog uzorka profiltriranog preko staklenog Whatman/Munktell GF/C 47mm filtera.

Uzorak vode obojen otopljenim tvarima je homogen sustav kojim prolazi smanjena količina elektromagnetskog zračenja. Uzorak vode koji sadrži neotopljene tvari smanjuje ulazno zračenje u ovisnosti o količini neotopljenih tvari koje su prisutne i raspršuju zračenje nejednoliko u svim smjerovima. Raspršenje zračenja izazvanog česticama djeluje na smanjenje tako da je ukupni spektralni koeficijent smanjenja  $\mu(\lambda)$  suma spektralnog difuzijskog koeficijenta  $s(\lambda)$  i spektralnog apsorpcijskog koeficijenta  $\alpha(\lambda)$ :

$$\mu(\lambda) = s(\lambda) + \alpha(\lambda) \quad (\text{VII})$$

Da bi se dobio sam spektralni difuzijski koeficijent  $s(\lambda)$  potrebno je znati apsorpcijski spektralni koeficijent  $\alpha(\lambda)$ . Da bi se odredio spektralni apsorpcijski koeficijent otopljenih tvari, neotopljene tvari se mogu u nekim slučajevima ukliniti filtracijom, ali to može izazvati interferencije. Zato je potrebno izraziti rezultat u odnosu na kalibracijski standard.

Intenzitet difuzijskog zračenja ovisi o valnoj duljini upadnog zračenja, kuta mjerenja, oblika, optičkih karakteristika i veličine suspendiranih tvari u vodi.

Elektromagnetsko zračenje je upravljeno kroz put koji sadrži uzorak, i relativni intenzitet rasapa svjetlosti se mjeri pomoću foto-detektora. Instrument koji vrši ovo mjerenje zove se turbidimetar, a kalibriran je sa certificiranim referentnim materijalom, STABLCAL® Stabilizirani standard formazina. Provjere instrumenta se provode s Referentnim standardima Gelex® Secondary Turbidity Standards (GSTS)

Kiveta se napuni sa 30 cm<sup>3</sup> uzorka sobne temperatura (do oznake) i zatvori. Ostaci tekućine sa kivete se obrišu. Oprezno se promućka se da se odstrane mjehurići zraka. Stavi se u instrument. Poravna se oznaka na kiveti sa oznakom na instrumentu. Zatvori se poklopac i pristupi se mjerenju. Na instrumentu se prikaže vrijednost i rezultat se zabilježi.

Kiveta se ispire vodom najmanje 2 puta između svakog mjerenja [22].

Iskazivanje rezultata

**Tablica 3.** Iskazivanje rezultata pri određivanju mutnoće

NTU	Zabilježiti do najbliže:
0.0-1.0	0,05
1-10	0,1
10-40	1
40-100	5
100-400	10

Sva mjerenja mutnoće mjernih otopina provedena su u triplikatu.

### 3.6.5. Mjerenje pH vrijednosti otopina

pH vrijednost se određuje se mjerenjem elektromotorne sile u ćeliji između indikatorske (radne) i referentne elektrode. Princip metode mjerenja pH je potenciometrijski. U prirodnim vodama, pH regulira ravnotežu ugljikova (IV)-oksida i karbonata i može se kretati od 4,5 do 8,5 na što može utjecati prisutnost humusnih tvari. U nekim slučajevima i prisutnost soli koje hidroliziraju mijenjaju pH vrijednost otopine. Otpadne i onečišćene vode mogu imati mnogo više ili niže pH vrijednosti, te je prije ispuštanja u prirodne prijemnike neophodna neutralizacija takvih voda. pH vrijednost otopine mjeri se na mjestu uzimanja uzorka, ili ako to nije moguće, uzorak vode drži se u potpuno napunjenoj i dobro zatvorenoj boci kako bi se spriječile promjene sastava, naročito sadržaj ugljik(IV)-oksida.

Prije samog početka mjerenja pH vrijednosti, potrebno je provjeriti ispravnost rada pH metra sa certificiranom puferskom otopinom čija je pH vrijednost npr. 7,00 te načiniti 3 mjerenja. Na temelju ta tri mjerenja se izračuna srednja vrijednost i odstupanje koje mora biti unutar 0,03. Nakon toga uređaj je spreman za mjerenje. Ukoliko su odstupanja veća od 0,03,

potrebno je provesti internu kalibraciju pH metra pomoću dvaju certificiranih puferских otopina, čije su pH vrijednosti 4,01 , 7,00 ili 9,21.

Sva mjerenja pH vrijednosti mjernih otopina provedena su u triplikatu.

### 3.6.6. Mjerenje elektrovodljivosti otopina

Mjerenje električne provodnosti predstavlja test kojim se određuje sadržaj elektrolita u vodi, odnosno čistoća vode ali ne nužno i onečišćenje/zagađenje. Svi prisutni ioni u otopini pridonose vodljivosti otopine, a u području od  $10^{-5}$  do  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup> vodljivost otopine linearno raste s koncentracijom elektrolita. Pod utjecajem električnog polja ioni prisutni u otopini putuju prema elektrodama. Pozitivni će ioni putovati prema negativnoj elektrodi a negativni ioni prema pozitivnoj te otopina provodi struju.

Električna vodljivost G/S (Simens) obrnuto je razmjerna električnom otporu  $R/\Omega$ . Električna vodljivost na jedinicu duljine zove se elektrovodljivost/električna provodnost (konduktivnost-  $\kappa / \text{Sm}^{-1}$ ). Za izravno mjerenje molarne provodnosti elektrolita i utvrđivanje ovisnosti molarne provodnosti o koncentraciji, služi konduktometrijska ćelija kao sastavni dio instrumenta konduktometra.

Električna provodnost kemijski čiste vode je oko  $5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ .

U prisutnosti otopljenih soli dolazi do naglog povećanja provodnosti vode, pa su konduktometrijski uređaji sastavni dio industrijskih i laboratorijskih uređaja za deionizaciju vode, koja se provodi pomoću ionskih izmjenjivača.

Sva mjerenja elektrovodljivosti mjernih otopina u ovome radu provedena su u triplikatu.

### 3.6.7. Postupak pranja PES standardne tkanine

#### 3.6.7.1. Pranje u vodi

Postupak pranja provodio se u Linitest uređaju prema normi ISO 6330 [Postupci pranja i sušenja u kućanstvu za ispitivanje tekstila (ISO 6330:2012; EN ISO 6330:2012) ].

Postupak pranja izvodi se u 5 ciklusa pranja korištenjem vodovodne vode. Prethodno izvagane uzorke dimenzija 49,5 x 49,5 s cm smjesti se u kivete i postavi u uređaj za pranje, Linitest. Temperatura pranja iznosi 60 °C, a vrijeme pranja iznosi 30 min., nakon postignute temperature. Masa uzorka cca 38,16 g. Pranje se izvodilo u omjeru kupelji 1:8. Volumen



kupelji iznosi 305 cm<sup>3</sup>. Nakon procesa pranja, slijedi ispiranje uzoraka u vodi, u 4 navrata s omjerom kupelji 1:7 i volumenom od 265 cm<sup>3</sup>.

Voda prikupljena pranjem se prikuplja u staklene boce, a isprani uzorci se suše na zraku na sobnoj temperaturi.

#### 3.6.7.2. Pranje uz dodatak deterdženta

Postupak pranja provodio se u Linitest uređaju prema normi ISO 6330 [Postupci pranja i sušenja u kućanstvu za ispitivanje tekstila (ISO 6330:2012; EN ISO 6330:2012) ].

Korišten je standardni deterdžent – nefosfatni deterdžent bez optičkog bjelila (ECE A)

Postupak pranja izvodi se u 5 ciklusa pranja korištenjem vodovodne vode i standardnog deterdženta ECE A. Prethodno izvagane uzorke dimenzija 49,5 x 49,5 cm i smjesti se u kivete i postavi u uređaj za pranje, Linitest. Temperatura pranja iznosi 60 °C, a vrijeme pranja iznosi 30 min., nakon postignute temperature. Masa deterdženta iznosi 1,25 g dm<sup>-3</sup>, a masa uzorka cca. 37,9 g. Pranje se izvodi u omjeru kupelji 1:8. Volumen kupelji iznosi 300 cm<sup>3</sup>. Nakon procesa pranja, slijedi ispiranje uzoraka u vodi, u 4 navrata s omjerom kupelji 1:7 i ukupnim volumenom od 260 cm<sup>3</sup>.

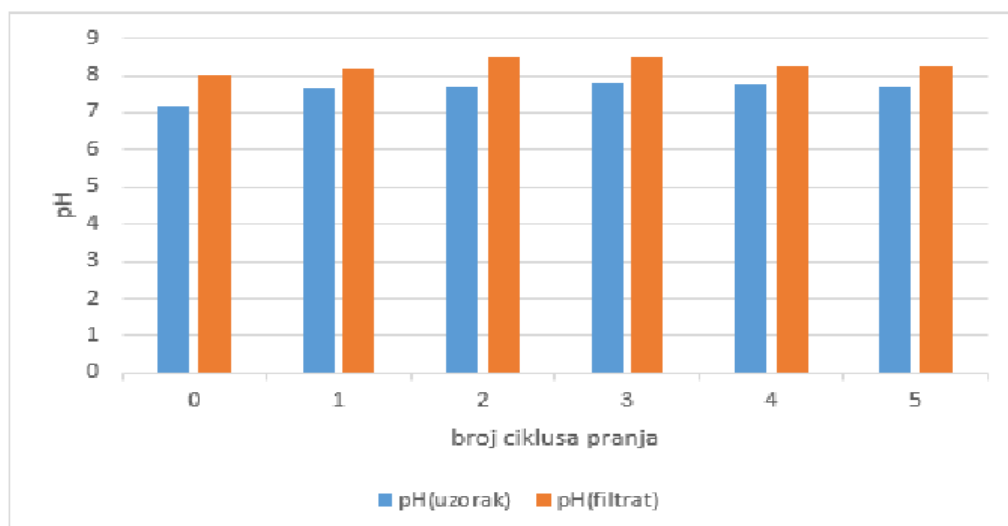
Voda od pranja prikuplja se u staklene boce, a isprani uzorci se suše na zraku pri sobnoj temperaturi.

## 4. Rezultati i rasprava

U svrhu procjene potencijalnog otpuštanja čvrstih čestica u pranju PES standardnog tekstilnog materijala pri različitom broju ciklusa pranja i dvije kupelji s vodom i s deterdžentom, u okviru ovog rada, provedeno je 5 ciklusa pranja u laboratorijskom uređaju. Kupelj za pranje pripravljena je s vodovodnom vodom kako bi se rezultati dobiveni u laboratorijskom mjerilu mogli iskoristiti za smjernice u pranju u kućanskim uvjetima. Kupelj za pranje s deterdžentom također je pripravljena s vodovodnom vodom. Provedeno je 5 ciklusa pranja za oba sustava, ali je analiza uzoraka otpadne vode od pranja obuhvaćala uzorke nakon svakog ciklusa pranja kako bi se procijenio sadržaj čestica prisutnih u otpadnoj vodi i dobio uvid za daljnji tijek istraživanja na ovoj problematici gdje dostupna znanstveno istraživačka literatura pokazuje da broj ciklusa pranja ima značajan utjecaj na količinu otpuštenih čestica [10]. Karakterizaciji efluenta od pranja pristupilo se na način da se odrede standardni fizikalno kemijski parametri za analizu otpadnih voda prema propisanim normama kako je navedeno u eksperimentalnom dijelu ovog rada. Osim određivanja pH i električne vodljivosti kao ključni parametri za procjenu otpuštanja određeni su mutnoća te ukupna čvrsta tvar (TS), ukupna suspendirana tvar (TSS) i ukupna otopljena tvar (TDS). Odvajanje odnosno separacija čestica provedena je primjenom membranske filtracije pri čemu je ranijim preliminarnim eksperimentima odabrana filterska membrana veličine pora 0,7  $\mu\text{m}$  izrađena od staklenih vlakana kako bi se spriječila interferencija s uzorkom. Za bolji uvid u sustav sve fizikalno kemijske metode određivanja parametara provedene su za efluent od pranja i za filtrat.

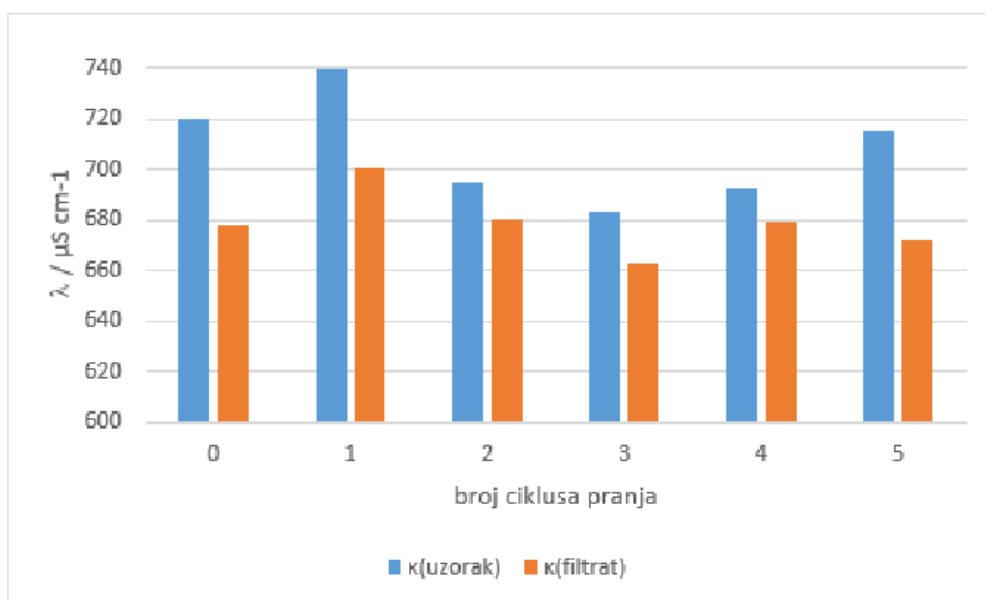
### 4.1. Pranje u vodi

Rezultati kakarakterizacije efluenta od pranja PES materijala u vodovodnoj vodi i filtrata prikazani su usporedno na slikama 12-14. Na grafičkim prikazima oznaka nulto (0) pranje odnosi se na kupelj bez prisutnosti PES materijala.



Slika 12. Ovisnost pH uzorka efluenta i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi

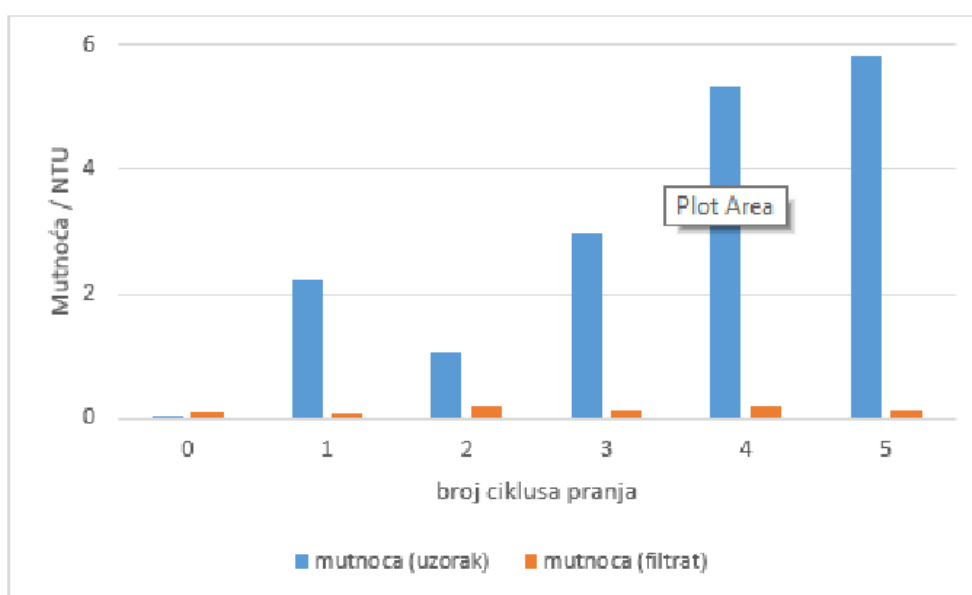
Prikazane vrijednosti pH pokazuju malo povećanje pH za sve cikluse pranja u odnosu na pH kupelji u ovom slučaju vodovodne vode što se pripisuje utjecaju dodatka PES materijala u vodu. Odnos pH uzorka efluenta i filtrata gotovo je isti je u svim ciklusima pranja što ukazuje na dovoljan podatak i razumijevanje utjecaja pH na sustav ako se pH vrijednost odredi samo u uzorku efluenta. Broj ciklusa pranja u vodovodnoj vodi za vrijednosti pH nema utjecaja.



Slika 13. Ovisnost električne vodljivosti uzorka efluenta od pranja i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi

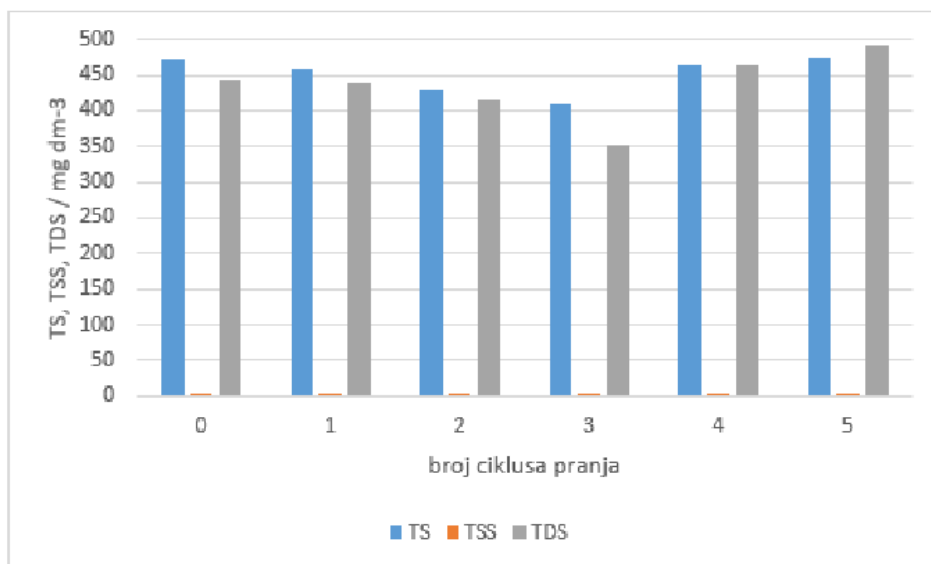
Električna vodljivost filtrata značajno je smanjena u odnosu na uzorak efluenta od pranja što je posljedica filtracije u prethodno opisanim uvjetima. Razlike u električnoj vodljivosti efluenta i filtrata najmanje su kod 2., 3. i 4. ciklusa pranja i prosječno iznose  $16 \mu\text{S cm}^{-1}$ , a dolazi do značajnog smanjenja vodljivosti u 2. i 3. ciklusu u odnosu na 1. ciklus.

Za prisutnost čestica otpuštenih u pranju vrijedan pokazatelj je parametar mutnoće uzorka efluenta od pranja pri čemu je vidljiv porast NTU vrijednosti od 2. do 5. ciklusa pranja što ukazuje na zamućenje koje se potencijalno može pripisati otpuštanju čestica, ali zahtjeva detaljniju provjeru. Dodatno, gotovo podjednaka mutnoća filtrata od 2 do 5 ciklusa potvrđuje svrsishodnost filtra i pravilan odabir njegove finoće.

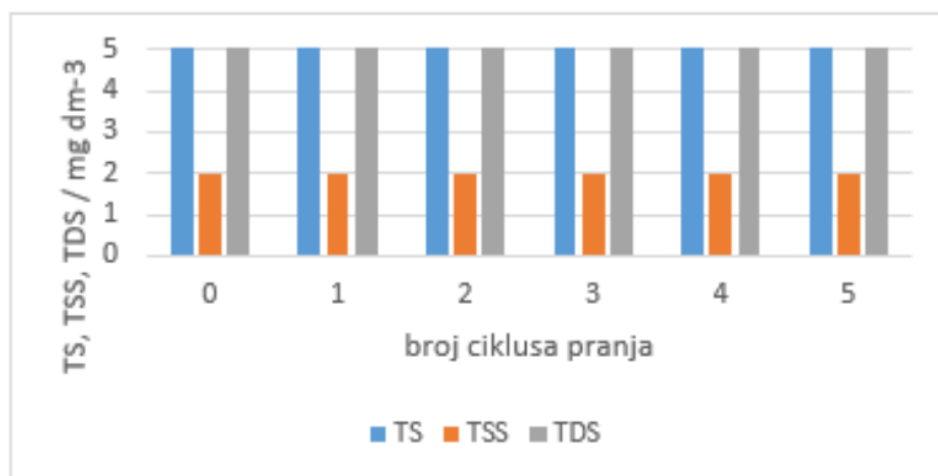


*Slika 14. Ovisnost mutnoće uzorka efluenta i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi*

Sadržaj ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) prikazan je na slici 15. Podaci za ukupne suspendirane tvari nisu vidljivi na grafičkom prikazu jer su sve dobivene vrijednosti ispod  $2 \text{ mg dm}^{-3}$  te su izdvojeno prikazane u dodatku grafičkog prikaza. Uočava se lagano smanjenje ukupne čvrste i ukupne otopljene tvari u 3. ciklusu pranja koje je posljedica pogrešaka u određivanju gravimetrijskom metodom. Nema značajnije promjene sadržaja ovih tvari pri pojedinim ciklusima pranja.



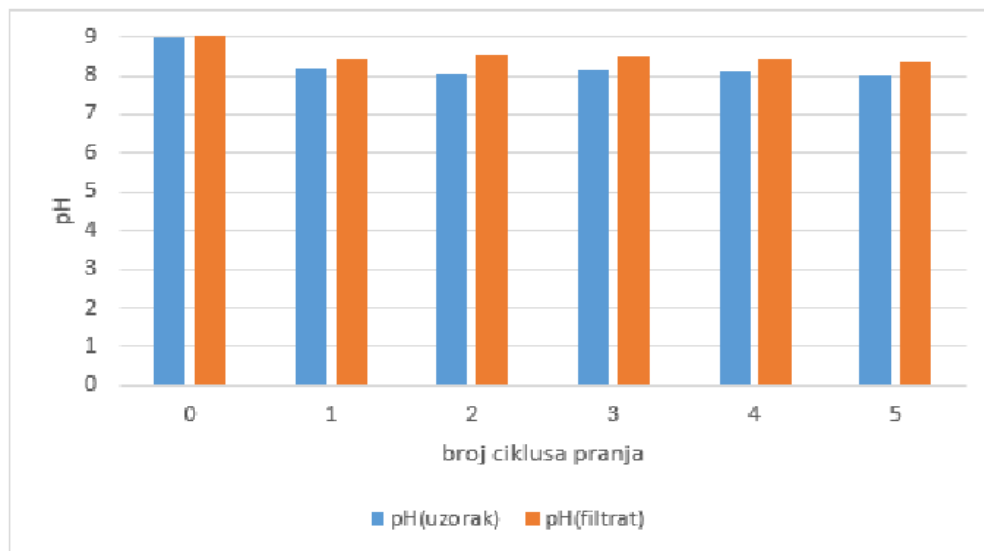
Slika 15 a. Sadržaj ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) u ovisnosti o broju ciklusa pranja uz izdvojene rezultate za TSS



Slika 15 b. Izdvojene vrijednosti sadržaja ukupne suspendirane tvari (TSS) u ovisnosti o broju ciklusa pranja

## 4.2. Pranje uz dodatak deterdženta

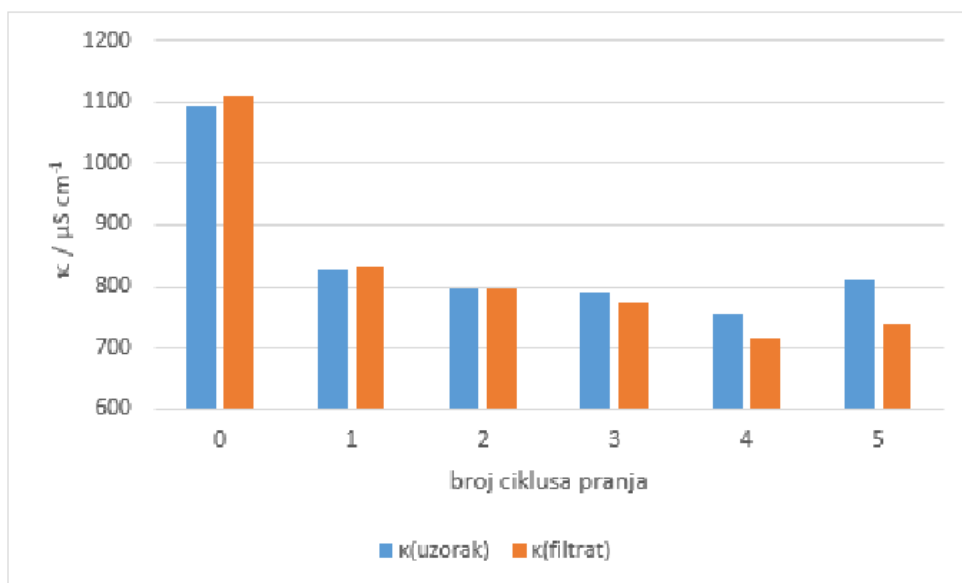
Rezultati kakarakterizacije efluenta od pranja PES materijala u vodovodnoj vodi uz dodatak deterdženta i filtrata prikazani su usporedno na slikama 16-19. Na grafičkim prikazima oznaka nulto (0) pranje odnosi se na opisanu kupelj za pranje bez prisutnosti PES materijala.



*Slika 16. Ovisnost pH uzorka efluenta i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi uz dodatak deterdženta*

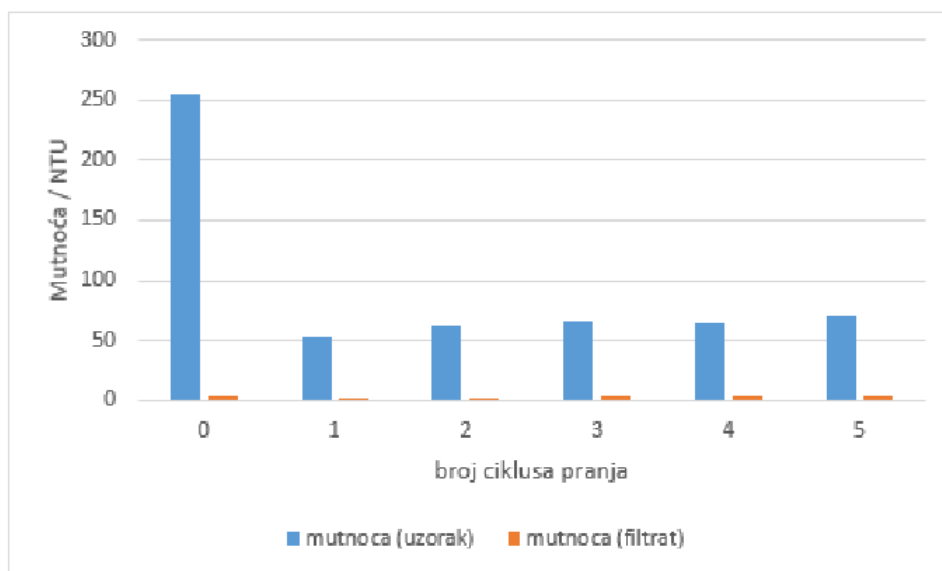
Prikazane vrijednosti pH pokazuju malo smanjenje pH za sve cikluse pranja u odnosu na pH kupelji s deterdžentom što se pripisuje sastavu deterdženta i činjenici da se pere čisti materijal i nema potrošnje deterdženta na zaprljanja. Ovdje je važno istaknuti da je kupelj u ciklusima 1 do 5 razrijeđena jer je analizirani uzorak efluenta kompozitan, a sastoji se od kupelji za pranje i 4 kupelji za ispiranje. Odnos pH uzorka efluenta i filtrata gotovo je isti u svim ciklusima pranja što ukazuje da je dovoljno određivanje pH vrijednost u uzorku efluenta. Broj ciklusa pranja u otopini deterdženta za vrijednosti pH nema utjecaja.

Električna vodljivost kao pokazatelj stanja u sustavu za pranje uz dodatak deterdženta prikazana je na slici 17. Visoke vrijednosti kupelji za pranje s dodatkom deterdženta potječu od sastava deterdženta. Uočava se značajno smanjenje električne vodljivosti nakon dodatka materijala i provedbe 1. ciklusa pranja. Nadalje povećanjem broja ciklusa uočava se daljnji lagani pad vrijednosti električne vodljivosti uz značajnije razlike između efluenta i filtrata pri 5. ciklusu pranja.



Slika 17. Ovisnost električne vodljivosti uzorka efluenta od pranja i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi uz dodatak deterdženta

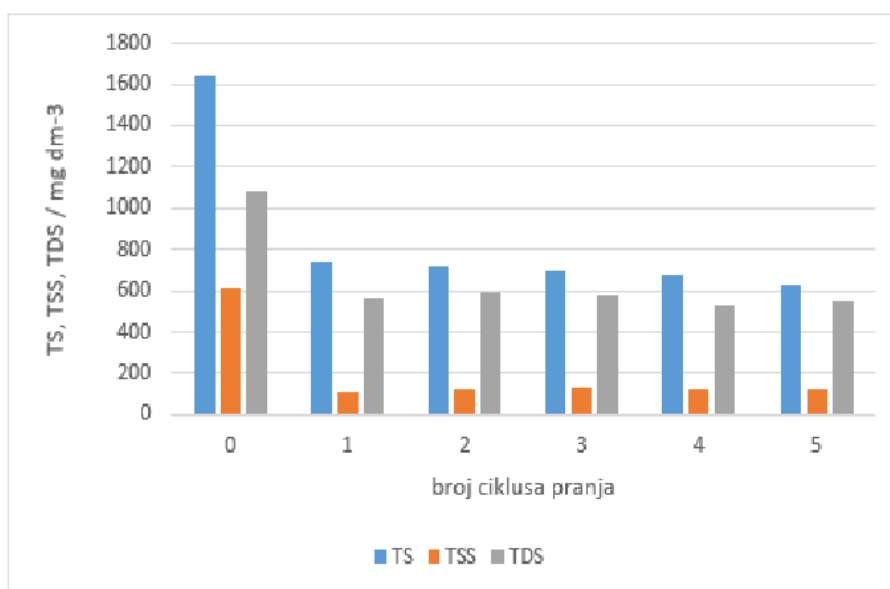
Za prisutnost čestica otpuštenih u pranju vrijedan pokazatelj je parametar mutnoće uzorka efluenta od pranja uz dodatak deterdženta pri čemu se uočava blagi porast NTU vrijednosti od 1. do 5. ciklusa pranja što ukazuje na zamućenje koje se potencijalno može pripisati otpuštanju čestica, ali zahtjeva detaljniju provjeru.



Slika 18. Ovisnost mutnoće uzorka efluenta i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi uz dodatak deterdženta

Mutnoća otopine deterdženta (0) je visoka. Značajan pad mutnoće posljedica je prisutnosti dviju faza u procesu pranja (pranje i 4. ispiranja), pa je kroz razrjeđenje mutnoća uzorka značajno manja.

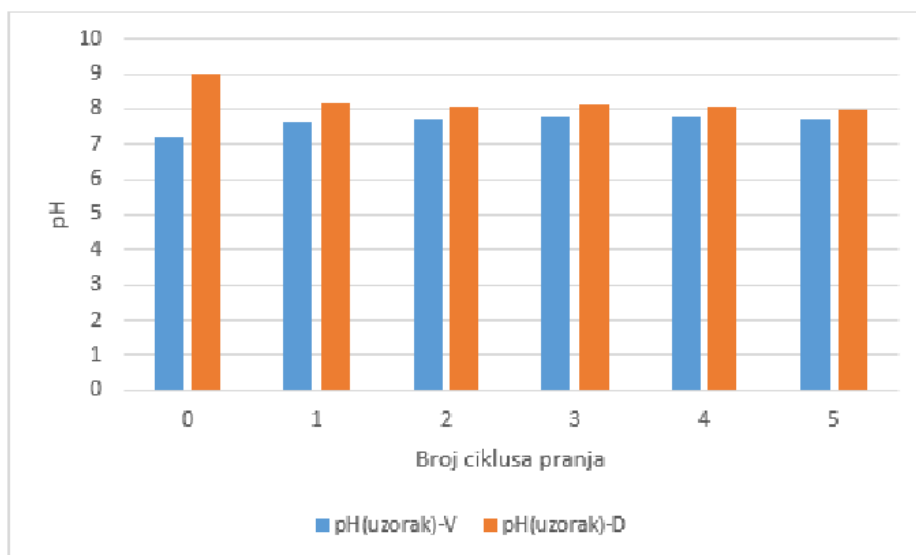
Sadržaj ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) određen u efluentu od pranja u kupelji uz dodatak deterdženta prikazan je na slici 18. Uočava se smanjenje ukupne čvrste, suspendirane i ukupne otopljene tvari za sve cikluse pranja u odnosu na pripremljenu kupelj s deterdžentom. Nakon tog smanjenja nema značajnije promjene sadržaja niti međusobnog odnosa svih promatranih tvari po pojedinim ciklusima pranja.



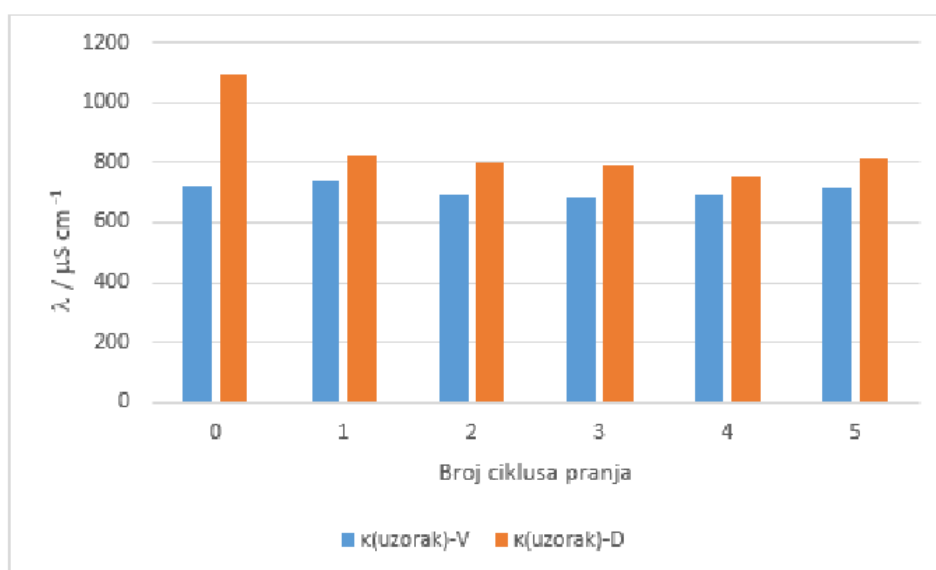
*Slika 19. Sadržaj ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) u ovisnosti o broju ciklusa pranja u kupelji s deterdžentom.*

Iz prikazanih rezultata vidljiv je i detaljno pojašnjen utjecaj broja ciklusa pranja na promatranom sustavu. Kako bi usporedili sastav kupelji i jasnije prikazali te usporedbe, slijede rezultati u obliku grafičkih prikaza na slikama 20-22 s usporednim rezultatima za sve promatrane parametre u obje kupelji.

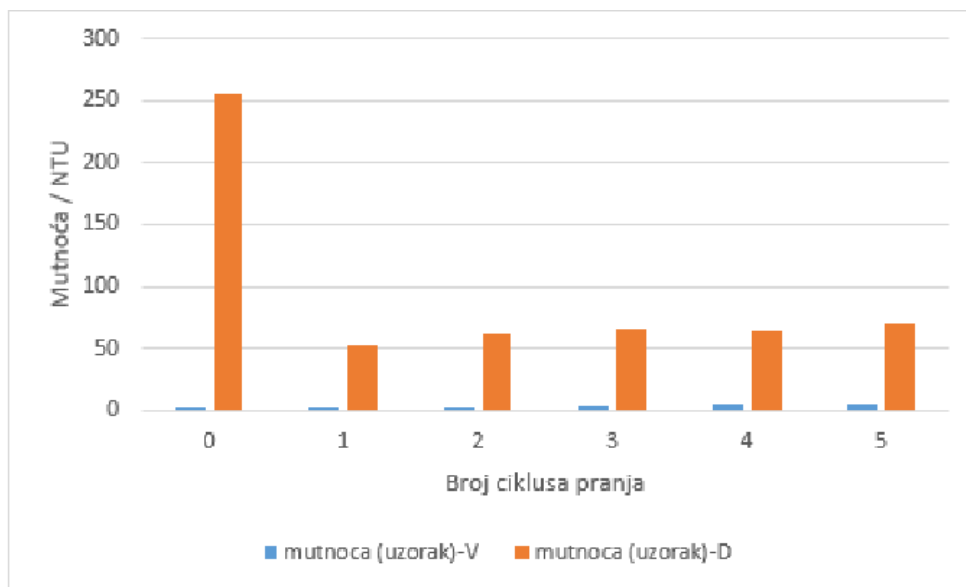




Slika 20. Ovisnost pH uzorka efluenta o broju ciklusa pranja PES materijala u dvije kupelji za pranje (voda, V i deterdžent, D)



Slika 21. Ovisnost električne vodljivosti uzorka efluenta o broju ciklusa pranja PES materijala u dvije kupelji za pranje (voda, V i deterdžent, D)



*Slika 22. Ovisnost mutnoće uzorka efluenta i filtrata o broju ciklusa pranja PES materijala u vodovodnoj vodi u dvije kupelji za pranje (voda, V i deterdžent, D)*

Po svim promatranim parametrima vidljiv je značajan utjecaj deterdženta na promatrani sustav i kao takav će značajno utjecati na rezultate procjene otpuštanja čestica te je potrebna detaljnija analiza i primjena drugih tehnika detekcije i kvalifikacije otpuštenih čestica koja spadaju u rješavanje problema zagađenja mikroplastikom. Deterdžent je praškasti, sadrži veliki broj topivih komponenti (značaj udio tenzida), ali i netopivih što doprinosi heterogenosti ovog uzorka i otežanoj interpretaciji rezultata analize. Niska vrijednost mutnoće filtrata potvrđuje dobar izbor filtra. Moguće je kroz dodatnu analizu kolača naprednim metodama procijeniti udjele čestica tekstilnog i ne tekstilnog podrijetla (pripadnosti), što je predmet daljnjih istraživanja

## 5. ZAKLJUČAK

U svrhu procjene potencijalnog otpuštanja čvrstih čestica u pranju PES standardnog tekstilnog materijala i optimizacije procesnih parametara za daljnja istraživanja, provedeno je 5 ciklusa pranja u laboratorijskom uređaju. Varijacija broja ciklusa pranja i pranje u različitim kupeljima, s vodom i s deterdžentom, provedeno je kako bi se dobio uvid u ključne parametre potrebne za analizu otpadne vode te provela usporedba sastava kupelji s obzirom na promatrane parametre. Separacija čestica provedena je membranskom filtracijom efluenta od pranja, a fizikalno kemijski parametri (pH, elektrovodljivost, mutnoća, ukupna čvrsta tvar-TS, ukupna suspendirana tvar-TSS i ukupna otopljena tvar-TDS) određeni su za efluent od pranja i filtrat.

### **Dobiveni rezultati ukazuju da su s obzirom na broj ciklusa pranja u vodovodnoj vodi:**

- promjene pH vrijednosti neznatne te da se ne razlikuju u efluentu i filtratu što upućuju da je za daljnja istraživanja određivanje pH efluenta dovoljan parametar za analizu.
- značajna smanjenja električne vodljivosti u 2. i 3. ciklusu u odnosu na 1. ciklus, a najmanje razlike u električnoj vodljivosti efluenta i filtrata uočavaju se kod 2., 3. i 4. ciklusa pranja i prosječno iznose  $16 \mu\text{S cm}^{-1}$ .
- vidljive promjene mutnoće uzorka efluenta od pranja pri čemu je vidljiv porast NTU vrijednosti od 2. do 5. ciklusa pranja što ukazuje na zamućenje koje se potencijalno može pripisati otpuštanju čestica, ali zahtjeva detaljniju provjeru. Dodatno, gotovo podjednaka mutnoća filtrata od 2 do 5 ciklusa potvrđuje svrsishodnost filtra i pravilan odabir njegove finoće.
- Neznatne promjene sadržaja ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS) koje se mogu pripisati pogreškama u određivanju.

### **Dobiveni rezultati ukazuju da su s obzirom na broj ciklusa pranja u kupelji s deterdžentom:**

- vrijednosti pH nemaju utjecaja te je odnos pH uzorka efluenta i filtrata gotovo isti, ali se pokazuje malo smanjenje pH za sve cikluse pranja u odnosu na pH kupelji s deterdžentom što je posljedica razrjeđenja kupelji jer je analizirani uzorak efluenta kompozitan i sastoji se od kupelji za pranje i 4 kupelji za ispiranje.
- vrijednosti električne vodljivosti u blagom padu kako se broj ciklusa pranja povećava te se značajnije razlike između efluenta i filtrata uočavaju pri 5. ciklusu pranja.

- vidljive promjene mutnoće uzorka efluenta od pranja pri čemu se uočava blagi porast NTU vrijednosti od 1. do 5. ciklusa pranja što ukazuje na zamućenje koje se potencijalno može pripisati otpuštanju čestica, ali s obzirom na prisutnost deterdženta zahtjeva detaljniju provjeru.
- Neznatne promjene sadržaja ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS), ali se uočava smanjenje sadržaja svih navedenih tvari u odnosu na pripremljenu kupelj s deterdžentom.

Po svim promatranim parametrima vidljiv je značajan utjecaj deterdženta na promatrani sustav i kao takav će značajno utjecati na rezultate procjene otpuštanja čestica te je potrebna detaljnija analiza i primjena drugih tehnika detekcije i kvalifikacije otpuštenih čestica koja spadaju u rješavanje problema zagađenja okoliša mikroplastikom.

## 6. LITERATURA

- [1] *Zakon o vodama*, NN 66/19.
- [2] B. G. Choobar, M. A. A. Shahmirzadi, A. Kargari i M. Manouchehri, Fouling mechanism identification and analysis in microfiltration of laundry wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7** (2019) 103030; doi:10.1016/j.jece.2019.103030
- [3] M. Ahmad, J-L. Li, P-D. Wang, W. N. Hozzein, W-J., Li, Environmental perspectives of microplastic pollution in the aquatic environment, *Marine Life Science & Technology*, **2** (2020) 414-430; doi:10.1007/s42995-020-00056-w
- [4] K. Bule, K. Zadro, A. Tolić, E. Radin, M. Miloloža, V. Očelić Bulatović i D. Kučić Grgić, *Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Kem. Ind. 69 (5-6) (2020) 303–310
- [5] <https://www.biom.hr/mikroplastika-u-morima/>, datum pristupanja 19.8.2021.
- [6] A. Horton, A. Walton, D. J. Spurgeon, E. Lahive, C. Svendsen. Microplastics in freshwater and terrestrial environments, *Sci. Total. Environ.*, **586** (2017) 127-141, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190
- [7] L.G.A. Barboza, A. D. Vethaak, B. R.B.O. Lavorante, A-K. Lundebyef, L. Guilhermino, Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health, *Marine Pollution Bulletin* **133** (2018) 336-348; doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.047
- [8] L. Kovačić, *Utjecaj mikroplastike na živi svijet*, Završni rad, Međimursko veleučilište u Čakovcu, (2019).
- [9] L. Zimmermann, S. Göttlich, J. Oehlmann, M. Wagner, C. Volker, What are the drivers of microplastic toxicity? Comparing the toxicity of plastic chemicals and particles to *Daphnia magna*, *Environ. Pollut.*, **267** (2020) 115392, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115392.
- [10] I. E. Napper, R. C. Thompson, Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions, *Marine Pollution Bulletin*, **112**, 1–2(2016) 39-45; doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025
- [11] B. M. Carney Almroth, L. Åström, S. Roslund, H. Petersson, M. Johansson & N.K. Persson, Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment, *Environ. Sci. Pollut Res. Int.* **25**, 2(2018) 1191–1199; doi: 10.1007/s11356-017-0528-7
- [12] R. Z. Habib, T. Thiemann i R. Al Kendi, Microplastics and Wastewater Treatment Plants - A Review, *Journal of Water Resource and Protection*, **12** (2020) 1-35; DOI: 10.4236/jwarpp.2020.121001
- [13] J. Haap, E. Classen, J. Beringer, S. Mecheels i J. S. Gutmann, Microplastic Fibers Released by Textile Laundry: A New Analytical Approach for the Determination of Fibers in Effluents, *Water*, **11** (2019.) 2088, doi.org/10.3390/w11102088

- [14] S. Wolff, J. Kerpen, J. Prediger, L. Barkmann i L. Müller, Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy, *Water Research X*, **2** (2019) 100014; doi.org/10.1016/j.wroa.2018.100014
- [15] W. Joon Shim, S. Hee Hong i S. Eo Eo, Identification methods in microplastic analysis, a review, *Anal. Methods*, **9** (2017)1384-1391; doi.org/10.1039/C6AY02558G
- [16] C. F. Araujo, M. M. Nolasco, A. M. Ribeiro i P. J. Ribeiro-Claro, Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects, *Wat. Res.*, **1**, 142(2018) 426-440; doi: 10.1016/j.watres.2018.05.060.
- [17] K. Višić, B. Vojnović i T. Pušić, Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, časopis *Tekstil*, **64** , 3-4(2015) 109-121
- [18] H. Gooijer i R. Stamminger, Water and Energy Consumption in Domestic Laundering Worldwide , a review,“ *Tenside Surf. Det.* **53**, 5(2016) 402-409
- [19] M. Wang, G. Tan, A. Eljaszewicz, Y. Meng, P. Wawrzyniak, S. Acharya, C. Altunbulakli, P. Westermann, A. Dreher, L. Yan, C. Wang, M. Akdis, L. Zhang, K. C. Nadeau i C. A. Akdis, Laundry detergents and detergent residue after rinsing directly disrupt tight junction barrier integrity in human bronchial epithelial cells, *J Allergy Clin Immunol.* **143**, 5(2019) 1892-1903.
- [20] <https://www.rocker.com.tw/product-3.asp?ser=975&ser2=Filtration%20System#>, pristupljeno 20.8.2019.
- [21] I. B .Basić, *Određivanje ukupnih suspendiranih i tvari u prirodnim i otpadnim vodama*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska Zagreb, str. 26 (2019.)
- [22] B. Vojnović, *Standardni operativni postupak za metodu određivanja mutnoće*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Laboratorij za analitičku kemiju, (2021.)

Naziv datoteke: Diplomski rad\_finale10  
Imenik: D:  
Predložak: C:\Users\Ivica\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dot  
m  
Naslov:  
Predmet:  
Autor: Rec1  
Ključne riječi:  
Komentari:  
Datum stvaranja: 27.9.2021. 20:42:00  
Broj promjene: 25  
Posljednje spremanje dana: 28.9.2021. 8:04:00  
Posljednji spremio: Ivica  
Ukupno vrijeme uređivanja: 37 min.  
Posljednji ispis datuma: 28.9.2021. 8:17:00  
Prema posljednjem potpunom ispisu  
Broj stranica: 53  
Broj riječi: 12.513 (cca.)  
Broj znakova: 71.326 (cca.)