

Određivanje sadržaja kisika u otpadnim vodama nakon pranja tekstila

Grgečić, Patricia

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:201:717933>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-07**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD
**ODREĐIVANJE SADRŽAJA KISIKA U OTPADNIM VODAMA NAKON
PRANJA TEKSTILA**

PATRICIA GRGEČIĆ

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAVOD ZA PRIMJENJENU KEMIJU
Tekstilna kemija, materijali i ekologija

ZAVRŠNI RAD

**ODREĐIVANJE SADRŽAJA KISIKA U OTPADNIM VODAMA NAKON
PRANJA TEKSTILA**

Mentor:

Student:

Prof. dr. sc. Branka Vojnović

Patricia Grgečić

Zagreb, rujan 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Student: Patricia Grgečić

Naslov rada: Određivanje sadržaja kisika u otpadnim vodama nakon pranja tekstila

Naziv studija: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Naziv smjera: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

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

Sadržaj rada:

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 52

Broj slika: 17

Broj tablica: 14

Broj matematičkih formula: 9

Broj kemijskih formula: 14

Broj literaturnih izvora: 43

Mentor: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Neposredni voditelj: Petra Mihovilović, mag. chem.

Članovi povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Mario Cetina, predsjednik
2. Prof. dr. sc. Tanja Pušić, članica
3. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, mentorica
4. Prof. dr. sc. Ana Sutlović, zamjenica člana/ice

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).

Ovaj završni rad izradila sam služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na Zavodu za primijenjenu kemiju.

ZAHVALA

Ovim se putem zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Branki Vojnović, te neposrednoj voditeljici Petri Mihovilović, mag. chem. na svoj pruženoj pomoći koju pri izradi ovog rada. Također bih se htjela zahvaliti svojim roditeljima i sestri koji su uvijek bili uz mene i bili podrška tijekom cijelog mog studiranja.

SAŽETAK

Sadržaj otopljenog kisika u prirodnim i otpadnim vodama direktna je mjera kvalitete vode ali i pokazatelj opterećenja voda organskom tvari. Sadržaj organskih tvari u vodama određuje se kemijskom analizom, a kao najčešći parametri kojima se procjenjuje kvaliteta i stanje voda su pokazatelji ukupnog organskog opterećenja - biokemijska potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK). U ovom radu dan je prikaz metoda određivanja kisika u vodama. Istražena je mogućnost primjene metode određivanja kisika otopljenog u vodi metodom po Winkleru te primjenjivost određivanja biokemijske potrošnje kisika respirometrijskom metodom (OxyTop mjerne glave) u karakterizaciji efluenta nakon pranja sintetskih tekstilnih materijala. Dobiveni rezultati ukazali su da je za određivanje sadržaja kisika otopljenog u vodi i određivanje BPK respirometrijski, posebnu pažnju potrebno usmjeriti na pripremu uzorka za analizu i na kontrolu eksperimentalnih uvjeta praćenjem utjecaja pH vrijednosti, elektrovodljivosti i sadržaja karbonata/ bikarbonata.

Ključne riječi: otpadne vode, pranje, tekstil, deterdžent, čestice mikroplastike, BPK, kisik otopljen u vodi

ABSTRACT

The content of dissolved oxygen in natural and waste water is a direct measure of water quality, but also an indicator of the load of organic substances in the water. The content of organic substances in water is determined by chemical analysis, and the most common parameters used to assess the quality and condition of water are indicators of the total organic load - biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD). This paper presents methods of determining oxygen in water. The possibility of applying the method of determining oxygen dissolved in water by the Winkler method and the applicability of determining biochemical oxygen demand by the respirometric method (OxyTop measuring head) in the characterization of effluents after washing synthetic textile materials were investigated. The obtained results indicated that for the determination of dissolved oxygen content in water and determination of BOD respirometrically, special attention should be paid to sample preparation for analysis and control of experimental conditions by monitoring the influence of pH value, electrical conductivity and carbonate/bicarbonate content.

Key words: waste water, washing, textile, detergent, microplastic particles, BOD, oxygen dissolved in water

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. VODA U PRIRODI.....	2
2.2. INDUSTRIJSKE I OTPADNE VODE.....	3
2.3. TEKSTILNA INDUSTRIJA I OTPADNE VODE.....	6
2.3.1. Bojila.....	8
2.3.2. Ukupna čvrsta tvar (TS), ukupna otopljenja tvar (TDS) i ukupna suspendirana tvar (TSS).....	9
2.3.3. pH vrijednosti	9
2.3.4. Potrošnja kisika	10
2.4. NJEGA TEKSTILA, OTPADNE VODE I MIKROPLASTIKA	11
2.4.1. Pranje tekstila.....	11
2.4.2. Mikroplastika	13
3. METODOLOGIJA	17
3.2. Kisik otopljen u vodi	17
3.2.1. Određivanje kisika otopljenog u vodama	21
3.3. Biokemijska potrošnja kisika	23
3.3.1. Određivanje BPK ₅ pomoću OxiTop mjernih glava.....	25
4. EKSPERIMENTALNI DIO	27
4.1. Pribor	27
4.2. Kemikalije	27
4.3. Uređaji i aparati	27
4.4. Princip metode za određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon n dana (BPK _n) - 1. dio: Metoda razrjeđivanja i nacjepljivanja uz dodatak alitiouree (ISO 5815-1:2019; EN ISO 5815-1:2019)	28
4.4.1. Kemikalije i reagensi za metodu razrjeđivanja i nacjepljivanja uz dodatak alitiouree (ISO 5815-1:2019; EN ISO 5815-1:2019).....	29
4.4.2. Postupak određivanja BPK ₅ metodom razrjeđivanja i nacjepljivanja uz dodatak alitiouree (ISO 5815-1:2019; EN ISO 5815-1:2019).....	30
4.5. Postupak određivanja biokemijske potrošnje kisika nakon 5 dana - za nerazrjeđene uzorke (HRN EN 25813:2003 Kakvoća vode - Određivanje otopljenoga kisika - Jodometrijska metoda (ISO 5813:1983; EN 25813:1992).....	32
4.5.1. Princip metode	32
4.5.2. Priprema uzorka.....	32
4.5.3. Priprema otopina prema HRN EN 25813:2003 - Određivanje otopljenoga kisika - Jodometrijska metoda.....	33

4.5.4. Priprema sustava za mjerenje - opis postupka (Jodometrijska metoda)	34
4.6. Određivanje biokemijske potrošnje kisika u vodama pomoću OxyTop uređaja .	37
4.6.1. Priprema otopina 1, 2, 3 i 4 za vodu za razrjeđivanje	37
4.6.2. Priprema vode za razrjeđivanje	37
4.6.3. Priprema boca za inkubaciju	38
4.6.4. Priprema OxiTop mjernih glava	38
4.7. Određivanje deficita kisika	41
5. REZULTATI I RASPRAVA	42
6. ZAKLJUČAK	48
7. LITERATURA	49

1. UVOD

Voda je jedan od najvrjednijih resursa koji je zbog stalnog povećanja broja stanovnika pod sve većim pritiskom uslijed povećane potrošnje. Također, neravnomjerna raspodjela vode na Zemlji, kontinuirano povećanje broja stanovnika i posljedično tome povećanje onečišćenja okoliša, erozija tla, salinizacija (zaslanjivanje) povezana s navodnjavanjem, neučinkovito iskorištavanje vodenih resursa i ispuštanje otpadnih voda u prirodne prijemnike, dodatno doprinosi smanjenju dostupnosti ovog nezamjenjivog resursa. Stoga praćenja kvalitete svih vrsta voda, prirodnih, industrijskih i otpadnih, mora biti jedan od najvažnijih ciljeva svake zemlje kako zbog očuvanja tog vrijednog resursa tako i zbog očuvanja bioraznolikosti naše planete. Jedan od najvažnijih parametara kvalitete vode je i sadržaj kisika otopljen u vodi. Sadržaj otopljenog kisika u prirodnim i otpadnim vodama direktna je mjera kvalitete vode ali i pokazatelj opterećenja voda organskom tvari. Sadržaj organskih tvari u vodama određuje se kemijskom analizom, a kao najčešći parametri kojima se procjenjuje kvaliteta i stanje voda su pokazatelji ukupnog organskog opterećenja - biokemijska potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK).

Otpadne vode iz procesa pranja tekstilnih materijala smatraju se jednim od značajnijih uzročnika onečišćenja vodenog okoliša (npr. rijeke, jezera, mora, oceani) raznovrsnim zagađivalima. Ovisno o vrsti tekstilnog materijala, upotrijebljenom deterdžentu i odabranom procesu pranja tekstila, otpadne vode iz praonica sadržavati će povećanu količinu anorganskih i organskih tvari, koje mogu utjecati na sadržaj kisika otopljenog u vodi. Upravo taj otopljeni kisik mikroorganizmi koriste u procesu respiracije i razgradnje prisutnih zagađivala, s naglaskom na organsku tvar. Otpadne vode praonica mogu sadržavati i značajnije količine suspendirane tvari i čestica mikroplastike koje na sebe mogu adsorbirati nova zagađivala. Današnja istraživanja su potvrdila da čak 35% otpuštanja mikroplastike na globalnoj razini u vodeni okoliš dolazi upravo iz procesa pranja sintetskih tekstilnih materijala. Istraživanja pokazuju kako se prilikom procesa pranja poliesterskih materijala u industrijskim praonicama ispusti otprilike oko 100 mikrovlakana po jednoj litri otpadne vode [1]. Dodatni problem nastaje kada se u zajednici s mikroorganizmima, prisutnima u vodama, stvara biofilm koji za posljedicu ima dodatno smanjenje sadržaja kisika u vodi [2].

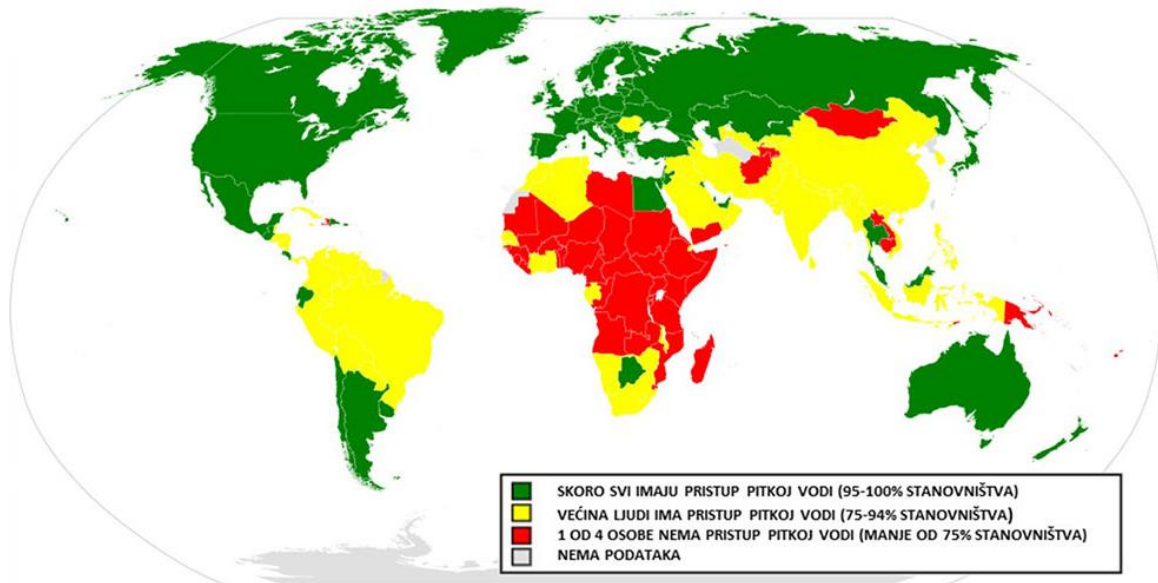
Upravo zato je cilj ovoga rada bio odrediti smjernice za primjenjivost metode određivanja biokemijske potrošnje kisika respirometrijskom/manometrijskom metodom (OxyTop mjerne glave) i metode određivanja sadržaja kisika po Winkleru u karakterizaciji voda i efluenata nakon pranja sintetskih tekstilnih materijala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. VODA U PRIRODI

Bez vode ne bi bilo života i nužna je za normalno funkcioniranje svih živih organizama. Čini oko 71% površine Zemlje od čega je oko 97% morska voda, dok je ostatak od 3% slatka voda. Morska voda sadržana je u morima i oceanima, dok je većina slatke vode smrznuta u ledenjacima, a od čega je svega 0,3% raspoloživo kao pitka svježna voda koja se koristi u svakodnevnom životu [3].

Voda je obnovljiv izvor, ali količine u kojima je dostupna su varijabilne i ograničene. Dostupnost vode određuju čimbenici kao što su oborine, temperatura, isparavanje i otjecanje vode. Uz navedene čimbenike može se reći da je i čovjekov utjecaj svakako jedno od polazišta zašto se danas u svijetu sve više govori o mogućoj nestašici vode, koja je u nekim dijelovima svijeta već i prisutna (slika 1). Naime, kako je kroz godine rastao broj stanovništva, zbog sve veće potrošnje, smanjivala se dostupnost vode i povećavalo opterećenje na okoliš. Osim toga, onečišćenje okoliša, erozija tla, salinizacija povezana s navodnjavanjem te neučinkovito iskorištavanje vodenih resursa i ispuštanje otpadnih voda pridonose smanjenju dostupnosti ovog izvora [4].



Slika.1. Dostupnost vode u svijetu [5]

2.2. INDUSTRIJSKE I OTPADNE VODE

Voda se prema namjeni može podijeliti na 4 kategorije, a to su:

- voda za ljudsku potrošnju (za piće)
- voda koja se primijenjuje u raznim industrijskim granama (industrijska voda)
- voda koja se primijenjuje u poljoprivredi i ribarstvu
- voda koja se primijenjuje za rekreaciju i sport.

S obzirom na to da se u industriji voda koristi za razne namjene i zahtjevi za njenom kvalitetom su različiti, pa se stoga razlikuju industrijske procesne vode, rashladne vode i voda koja se upotrebljava kao energent.

Procesne vode su bitne za odvijanje samog procesa kao što je npr. otapanje ili ispiranje, te u proces ulaze kao sastavni dio proizvoda.

Rashladne vode koriste se kao vode za izmjenjivače topline pa iz tog razloga njihova kvaliteta mora odgovarati specifičnim zahtjevima. Zahtjevi koji se postavljaju su niska temperatura, mala tvrdoća i nekorozivnost te ne smiju sadržavati mikroorganizme jer se njihovim daljnjim razvojem smanjuje protok kroz cijevi, a time i sami učinak hlađenja.

Voda kao energent koristi se za pripremu pare za proizvodne procese u parageneratorima, turbinama u termoelektranama i nuklearnim elektranama i također ima posebne zahtjeve za kvalitetom.

Kao što je navedeno, ovisno o namjeni vode, voda se mora prirediti za određenu namjenu (npr. voda za piće, tehnološka voda, procesna voda), a otpadna voda koja je nastala nakon nekog tehnološkog procesa, mora se pročititi prije ispuštanja u prirodne prijemnike jer se može znatno smanjiti uporabna vrijednost vodenoga sustava (prijemnika) u koji dospijevaju. Otpadna voda, ovisno o podrijetlu, onečišćenosti i biološkoj razgradivosti može biti različitog kemijskog sastava te se sukladno tome i obrađuje. U njoj mogu biti prisutne različite anorganske tvari (lužine, kiseline, soli, metali, minerali, pijesak i čestice ruda), organske tvari (ugljikohidrati, proteini, masti, sapuni, urea, amini i amino kiseline te organski ne dušični spojevi), kao i razne druge tvari ovisno o podrijetlu same otpadne vode bila ona iz kućanstva, raznih industrija ili komunalna.

Opasnost od onečišćenja okoliša neobrađenim otpadnim vodama sprječava se tehnološkim postupcima pročišćivanja otpadnih voda, načinom prilagođenim njihovu sastavu. Postupci obrade ovise o kemijskom sastavu vode, ali i o količini te mogućnosti ponovne upotrebe obrađene vode ili ispuštanja u prirodne prijemnike kao i ekonomičnosti samoga procesa, a klasifikacija je prikazana u tablici 1 [6].

Tablica 1. Klasifikacija procesa obrade otpadne vode [6]

REDOSLIJED STUPNJA OBRADJE	SVRHA STUPNJA OBRADJE	OBRADA	GLAVNA ONEČIŠĆENJA	KLASIFIKACIJA MEHANIZMA OBRADJE
Prethodni	zaštita sljedećih procesa	-uklanjanje otpada- rešetke i pjeskolovi	-drvo, kamenje, papir, šljunak	-fizikalni
Prvi (prethodni)	ispuštanje efluenta u neosjetljiv recipijent i priprema za sekundarni	-taloženje u primarnom taložniku, -taloženje uz flokulante	-suspendirane tvari, -teški metali, -fosfor, -biorazgradljive organske tvari	-fizikalni -fizikalno-kemijski
Drugi (sekundarni)	obrada za ispuštanje u većinu recipijenata	-aktivni mulj, -biološki filtri, -anaerobno, -koagulacija i flokulacija	-organska tvar, -organska tvar, -organska tvar, -suspendirana tvar, dušik i fosfor	-biološki -biološki -biološki -fizikalno-kemijski -fizikalni, biološki, kemijski
Treći (tercijalni)	ispuštanje u „osjetljive“ vode	-filtracija, -dezinfekcija (Cl ₂ , ozon)	-suspendirana tvar, dušik i fosfor - suspendirane tvari, patogeni mikroorganizmi	-fizikalno-kemijski -fizikalni, biološki, kemijski -fizikalni -kemijski
Napredni	uklanjanje specifičnih onečišćenja	-ionska izmjena, -membranska filtracija, -adsorpcija	-dušik, metali; -anorganske tvari; -nerazgradljive organske tvari	-kemijski -fizikalni -fizikalni

Prethodni stupanj obrade može se nazvati i mehanička predobrada iz razloga što je nužna za odvijanje svih daljnjih stupnjeva. Cilj joj je zaštita procesa koji slijede te se krupnije, čvrste otpadne tvari zadržavaju na rešetkama, pjeskolovima, mastolovima ili finim sitima, a na taj se način štiti oprema od oštećenja u procesima koji slijede.

Prvi stupanj pročišćavanja (primarna obrada) temelji se na fizikalnim i fizikalno - kemijskim procesima taloženja i taloženja uz dodatak kemikalija (flokulanti, regulatori kiselosti voda i sl.). Taloženjem se odvajaju suspendirane tvari teže od vode pri čemu one padaju na dno taložnika te se uklanjaju mehaničkim napravama, sakupljačima ili u primarnim taložnicima. Ukoliko su čestice manje, taloženje je otežano pa se uz doziranje najčešće soli aluminija i željeza potiče proces koagulacije pri čemu se stvaraju veće nakupine koloidnih čestica. Nakon koagulacije spontano slijedi flokulacija i taloženje tih čestica [7].

U drugom stupnju (sekundarna obrada), koji se naziva i biološkom obradom, primjenjuju se raznovrsni procesi obrade vode, a najčešće tehnologije su obrada vode s aktivnim muljem, biološka filtracija, aerirane lagune, membranski bioreaktori (MBR), sekvencijski bioreaktori (SBR) i sl. Koagulacijom i flokulacijom se odvajaju čvrste tvari od ostatka vode. Biološki procesi se mogu odvijati u aerobnim uvjetima (s prisustvom kisika) ili u anaerobnim uvjetima (bez prisustva kisika). Sustav s aktivnim muljem spada u aerobnu obradu pri čemu heterotrofni mikroorganizmi raspršeni u otpadnoj vodi, razgrađuju organsku tvar. Biološki filtri također spadaju u aerobnu obradu, no mikroorganizmi su imobilizirani na površini inertnog materijala samog filtra. Kao što i sam naziv govori, anearobna razgradnja spada u anaerobnu obradu, a mikroorganizmi mogu biti suspendirani ili imobilizirani na površini inertnog materijala te im za razgradnju organske tvari nije nužno potreban kisik [6].

Treći stupanj (tercijarna obrada) je stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu dodatni zahtjevi za i/ili fosfor i/ili dušik i/ili mikrobiološke pokazatelje i/ili druge onečišćujuće tvari u cilju zaštite osjetljivih područja, odnosno postizanja ciljeva zaštite voda. Obuhvaćaju procese filtracije i dezinfekcije. Dezinfekcija je proces čiji je cilj uništenje ili inaktivacija patogenih mikroorganizama, a dezinfekcija otpadnih voda provodi se kako bi se smanjila opasnost za javno zdravstvo. Dokazano je da dezinfekciju ometa pojava krutih tvari u otpadnoj vodi jer suspendirane čestice, koje su odgovorne za mutnoću okružuju i štite mikroorganizme ili im služe kao podloga za rast i razvoj. Stoga je važno prije samog postupka dezinfekcije provesti odgovarajuće procese kojima će se iz otpadnih voda ukloniti sve suspendirane tvari. Također, u nadogradnji postojećih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda često je potrebna poboljšana dezinfekcija, kao i uklanjanje neugodnih mirisa. Odgovarajuća i pouzdana dezinfekcija ključna je da bi se osigurala postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda koja su sigurna za okoliš ali i estetski prihvatljiva za javnost. Klor je najrasprostranjenije sredstvo za dezinfekciju vode i otpadnih voda, a koristi se za uništavanje patogena, kontrolu štetnih mikroorganizama i za oksidaciju. Kao oksidans, klor se koristi za uklanjanje željeza i mangana, za uništavanje neugodnih mirisa i okusa, te za eliminaciju amonijačnog dušika. Međutim, zbog njegove otrovnosti postoji i zabrinutost zbog načina rukovanja i mogućih zaostalih učinaka kloriranja [8].

Bez obzira na vrstu primjenjene obrade vode, prije ispuštanja u okoliš vodu je potrebno dezinficirati (najčešće kloriranjem, a sve češće i obradom ultraljubičastim zračenjem) čime se uklanjaju patogeni mikroorganizmi.

Učinkovitost konvencionalne primarne i sekundarne obrade voda koje se najčešće koriste u obradi otpadnih voda prikazano je u tablici 2 [9].

Tablica 2. Učinkovitost uklanjanja zagađivala prisutnih u sirovoj otpadnoj vodi obrađenih u konvencionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda [10]

Parametar kvalitete vode (zagađivalo)	Učinkovitost uklanjanja zagađivala (%)	
	Primarna obrada	Primarna i sekundarna obrada
Suspendirana tvar	60	90
Ukupan dušik	20	50
Ukupan fosfor	10	30
Otopljena tvar	0	5
BPK	35	90
KPK	30	80

2.3. TEKSTILNA INDUSTRIJA I OTPADNE VODE

Tekstilna industrija je jedna od industrija koja u svojim procesima koristi velike količine vode, a po završetku obrada ostaju i velike količine otpadnih voda koje treba zbrinuti. Kao što je već navedeno vodeni resursi se smanjuju stoga je od velike važnosti te otpadne vode zbrinuti na pravilan način kako ne bi došlo do daljnjeg onečišćenja vodenog ekosustava ili još bolje regenerirati ih i ponovo vratiti u proces [10].

U tekstilnoj industriji koristi se mnogo različitih kemijskih procesa prilikom obrade tekstilnih vlakana, pređa, tkanina i ostalih proizvoda od tekstila te gotovo svi stvaraju otpadne vode. Efluenti koji nastaju ovim procesima uvelike se razlikuju po sastavu, zbog razlika u samim procesima, korištenim tekstilnim sirovinama i strojevima.

Tablica 3. prikazuje karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije s u odnosu na različite tekstilno- kemijske procese, odnosno obrade koje su provedene na tekstilnim materijalima [11].

Svi nabrojani procesi su bitni za poboljšanje izgleda, udobnost i funkcionalnost tekstilnih materijala, no zbog povećanja populacije i poboljšanja načina života, potrošnja tekstilnih materijala se uvelike povećala posljednjih godina što je dovelo do povećanja mokrih obrada i samim time do povećanja količine otpadnih voda koje mogu sadržavati tvari s toksičnim, mutagenim i kancerogenim svojstvima. Otpadne vode tekstilne industrije su redovito intenzivno obojene [10].

Tablica 3. Karakteristike otpadnih voda u odnosu na vrstu obrade [11]

VRSTA OBRADE	KARAKTERISTIKE OTPADNE VODE
čišćenje, pranje i ispiranje	sadrži masti, sapune, površinski aktivne tvari i lužine, te imaju visok sadržaj otopljenog organskog ugljika (KPK) i suspendirane krute tvari, kao i visoke vrijednosti biokemijske potrošnje kisika (BPK)
mercerizacija pamuka	visok sadržaj suspendirane krute tvari, niska BPK vrijednost, visoka pH vrijednost
bijeljenje	visok sadržaj suspendirane krute tvari, niska BPK vrijednost, može sadržavati klor, hipoklorit i perokside
karbonizacija vune	nizak sadržaj organske tvari, ali ima visok sadržaj otopljenih krutih tvari zbog obrade kiselinom
bojadisanje	sadrži bojila, zbog čega je vodi smanjena prozirnost, imaju visoke vrijednosti KPK i BPK, visok sadržaj ukupnih otopljenih tvari, te sadrže pomoćna sredstva korištena u procesu kao što su organske kiseline, sredstva za fiksiranje, tenzidi, oksidacijska/ redukcijska sredstva i razni metali
tisak	sadrže bojila i otapala iz pripreme tiskarske paste čime se smanjuje prozirnost vode, krute netopive i otopljenje tvari te visoke KPK vrijednosti i visok sadržaj dušika, koncentracije onečišćujućih tvari su više nego kod procesa bojadisanja

Po završetku obrade otpadna voda može imati više ili niže pH vrijednosti zbog prisutnosti različitih bojila, izbjeljivača, površinski aktivnih tvari i brojnih pomoćnih tvari. Također, ti efluenti, ovisno o vrsti obrade mogu imati visoke temperaturne vrijednosti te ako se takva voda, bez prethodnog pročišćavanja, ispusti u prirodne prijemnike može onečistiti okoliš i značajno utjecati na sadržaj kisika otopljenog u vodi.

Otpadne vode nastale nakon obrade tekstila mogu se okarakterizirati prema izgledu, kemijskom sadržaju, (bio)razgradivosti i opsegu štetnih učinaka na okoliš. Najvažnije karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije su povećane vrijednosti za:

- obojenje,
- ukupnu otopljenu tvar (TDS – eng. *total dissolved solids*),
- ukupnu suspendiranu tvar (TSS – eng. *total suspended solids*),
- ukupnu čvrstu tvar (TS – eng. *total solids*),
- pH, elektrovodljivost i mutnoću
- biokemijsku potrošnju kisika (BPK),
- kemijsku potrošnju kisika (KPK),
- druge specifične, potencijalno štetne i opasne tvari (npr. metali, nanočestice, čestice mikroplastike, antimikrobna sredstva, sredstva protiv gorenja i sl.).

Na temelju biorazgradivosti zagađivala, otpadne vode tekstilne industrije bi se mogle svrstati u pet kategorija pri čemu kategorija 1 označava manje štetno potencijalno onečišćenje, a

kategorija 5 označava prisutnost teških zagađivala. Alkalije, mineralne kiseline, oksidansi i soli koje se koriste u procesima predoradbe i u mokrim obradama, te anorganska zagađivala, a koji su relativno neškodljivi, svrstani su u kategoriju 1. Isprani škrob, ulja, masti i voskovi koji se uklanjaju tijekom procesa odškrobljavanja, čišćenja i degumiranja, organske kiseline, biorazgradivi radikali i reducirajuća sredstva su lako biorazgradljive tvari s umjerenim do visokim sadržajem BPK, te su svrstani u kategoriju 2. Otpad koji nastaje iz proizvodnje i bojadisanja umjetnih ili sintetičkih vlakana sastoji se od obojenih čestica, optičkih sredstava, otpadnih vlakana, polimernog otpada od pređenja i drugih tvari koje su teško biorazgradive svrstane su u kategoriju 3. Određene posebne kemikalije i aditivi koji su teško biorazgradivi i imaju umjereni BPK poput polivinilnih alkohola, emulzija i ulja svrstani su u kategoriju 4. Kemikalije pete kategorije je vrlo teško ili ih nije moguće degradirati konvencionalnim biološkim postupkom obrade vode, te istoj kategoriji pripadaju i zagađivala s niskom BPK, ali visokom KPK vrijednošću poput formaldehida, katalizatora, usporivača gorenja i soli teških metala [10].

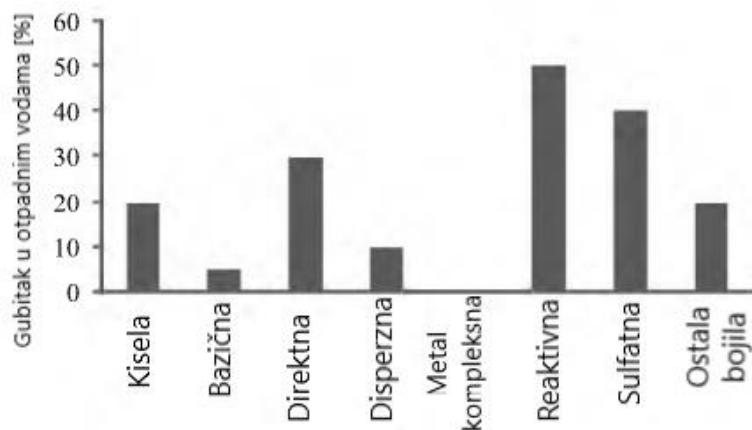
2.3.1. Bojila

Obojenje otpadnih voda zbog ostataka neiskorištenih bojila nakon procesa bojadisanja tekstilnih materijala utječe na okoliš u dva aspekta:

- 1) estetski izgled otpadnih voda uslijed prisutnosti bojila, te
- 2) razgradnja bojila koja mogu razgradnjom dati toksične nusprodukte koji se oslobađaju u okoliš.

Iz tih razloga, uklanjanje bojila i pomoćnih tvari koje se koriste u procesu bojadisanja iz otpadnih voda, vrlo je bitno za očuvanje okoliša [10].

Na slici 2 je prikazana količina zaostalih bojila u otpadnim vodama, gledano kroz različite vrste bojila.



Slika 2. Vrste bojila u otpadnim vodama [10]

2.3.2. Ukupna čvrsta tvar (TS), ukupna otopljenja tvar (TDS) i ukupna suspendirana tvar (TSS)

Otpadne vode tekstilne industrije često se karakteriziraju sadržajem ukupne otopljene tvari (TDS – eng. *total dissolved solids*), ukupne suspendirane tvari (TSS – eng. *total suspended solids*) i ukupne čvrste tvari (TS – eng. *total solids*).

TSS se određuje filtriranjem otpadnih voda kroz standardni filter od staklenih vlakana, veličine pora od 0,45 μm , a dobivena masa ostataka (filtarskog kolača) se koristi za izračun. TS-om se određuje isparavanjem vode iz vode na određenoj temperaturi i gravimetrijski se izračunava ostatak sadržaja nakon isparavanja. TDS iz otpadnih voda se dobiva oduzimanjem TDS-a od TS-a ili isparavanjem filtrata dobivenog nakon filtracije preko membranskog filtra [12].

2.3.3. pH vrijednosti

Tekstilni efluenti obično imaju visoke pH vrijednosti, međutim pH vrijednost otpadne vode može uvelike varirati pa su ekstremi kao što su 2 ili 12 vrlo česti. U procesu bojadisanja koriste se kiseline i lužine, ovisno o vrsti bojila koja se koriste. Osim toga, velike količine lužine se koriste za izbjeljivanje, čišćenje, povećanje dimenzionalne stabilnosti tekstila i mercerizaciju [11].

2.3.4. Potrošnja kisika

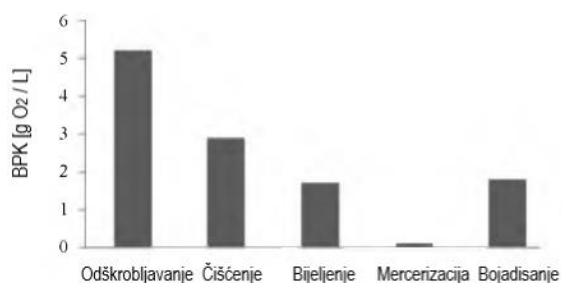
Količina prisutnih organskih tvari i zagađivala koji se mogu oksidirati u otpadnim vodama mogu se prikazati pomoću pokazatelja biokemijske potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK) [10].

Biokemijska potrošnja kisika je količina kisika potrebna aerobnim heterotrofnim bakterijama i drugim mikroorganizmima za biokemijsku oksidaciju organske tvari pri odgovarajućoj temperaturi i određenom vremenu [13].

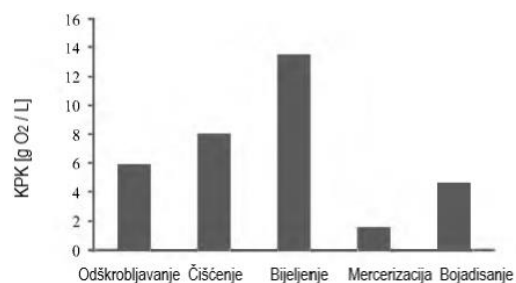
Poznavanje BPK vrijednosti i količine otopljenog kisika potrebnog mikroorganizmima i ostalim živim organizmima u raznim fazama njihova životnog ciklusa neophodno je i za određivanje veličine potrebnog postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. BPK vrijednost ukazuje na potencijalnu biorazgradivost zagađivala prisutnih u vodama.

Kemijska potrošnja kisika je ukupna potrošnja kisika zbog oksidacije svih organskih (i nekih anorganskih) tvari u otpadnim vodama [10].

Na slikama 3. i 4. su prikazane približna BPK i KPK vrijednosti, izražene u g O₂/dm³ otpadnih voda u različitim procesima obrade tekstilnih materijala.



Slika 3. BPK vrijednosti otpadnih voda [10]



Slika 4. KPK vrijednosti otpadnih voda [10]

2.4. NJEGA TEKSTILA, OTPADNE VODE I MIKROPLASTIKA

Razvojem brze mode razvila se i potreba za proizvodnjom veće količine odjeće koja je u današnje vrijeme nerijetko izrađena od sintetskih vlakana. Sintetska vlakna su najčešće ekonomičnija od prirodnih te se iz tog razloga vrlo često nalaze čista ili u mješavini s njima. Upravo zbog povećane upotrebe sintetskih vlakana u posljednje vrijeme se pridaje pozornost mikroplastici koja se pranjem i njegom tekstila otpušta s odjeće, a pritom ima štetan učinak na okoliš čime može onečistiti tlo, zrak i vodu.

Istraživanja su pokazala da je proces pranja i njege sintetskih tekstilnih materijala jedan od glavnih izvora onečišćenja kopnenih i morskih voda mikroplastikom. Posljednja istraživanja su potvrdila kako 35% globalnog otpuštanja mikropastike u morske i vodene ekosustave potječe upravo od pranja sintetske odjeće. Odjeća, tepisi i drugi tekstilni proizvodi često su građeni od mikrovlakana kao što su poliesterska (PES), poliamidna i akrilna vlaka koja nerijetko dopijevaju vodeni okoliš putem otpadne vode iz procesa njihove proizvodnje te iz procesa njege i pranja tekstilija. Studije su pokazale da se prilikom procesa pranja materijala od PES vlakna u velikim industrijskim praonicama, u postrojenja za pročišćavanja otpadne vode ispusti oko 100 vlakana po litri otpadne vode [1].

2.4.1. Pranje tekstila

Pranje tekstila je vrlo složen proces u kojem je zastupljen čitav niz fizikalnih i kemijskih utjecaja koji međusobno djeluju na ukupan učinak pranja. Na proces pranja međusobno djeluje i 5 parametara, a to su: tekstil, prljavštine, voda, sredstvo za pranje (deterdžent) i perilica ili stroj za industrijsko pranje, odnosno čimbenici kao što su vrijeme, temperatura, mehanika i kemija. Za vrijeme pranja odvijaju se primarni i sekundarni procesi koji se moraju dobro provesti kako bi uspjeh pranja bio zadovoljavajući.

Primarni procesi obuhvaćaju sljedeće:

- otapanje vodotopivih prljavština i njihovo skidanje s tekstila
- emulgiranje masnoća
- dispergiranje krute netopive prljavštine
- oksidacija obojenih pigmenata i prelazak u nebojene ili topive spojeve
- hidrolitička razgradnja bjelančevina i nekih drugih spjeva te prelazak u topive spojeve pod utjecajem enzima

S obzirom na to da se dio skinutih prljavština može ponovo vezati na vlakno, bitnu ulogu imaju deterdženti koji će te prljavštine zadržati emulgirane ili dispergirane te na taj način onemogućiti njihovo ponovno vezanje na vlakno. To su sekundarni procesi [14].

2.4.1.1. Karakteristike otpadnih voda iz praonica

Voda igra važnu ulogu u praonicama jer služi kao otapalo za učinkoviti proces pranja odjeće i drugih tekstilnih materijala. Procjenjuje se da praonice rublja u prosjeku troše oko 15 dm³ vode za obradu 1 kg rublja a ispuštaju oko 400 m³ otpadne vode dnevno [15].

Otpadne vode iz komercijalnih praonica rublja sadrže masti, ulja i voskove, visokog su sadržaja površinski aktivnih tvari, visokog udjela ukupne suspendirane tvari (TSS) te visokog organskog ali i anorganskog opterećenja (npr. soli, metali). Ove tvari potječu od upotrijebljenih kemikalija dodanih deterdžentom ali i od prljavština uklonjenih tijekom procesa pranja s tekstilnih materijala. Na to ukazuju fizikalno-kemijska svojstva otpadnih voda iz praonica a koja se mogu se prikazati slijedećom tablicom [16, 17]:

Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva otpadnih voda iz praonica [16-18]

Pokazatelj	Koncentracija	MDK	
		Površinske vode	Sustav javne odvodnje
T (°C)	30 – 35	30	40
pH	5,6 – 10,3	6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
KPK (mg dm ⁻³)	602 - 4800	125	*
BPK (mg dm ⁻³)	200-1000	25	*
TSS (mg dm ⁻³)	166 - 1550	35	80**
TDS (mg dm ⁻³)	600 -1450	-	-
Mutnoća (NTU)	55 – 110	-	-
Elektrovodljivost (µS cm ⁻¹)	650 - 1350	-	-
Dušik amonijski (mg NH ₄ ⁺ dm ⁻³)	1,8	10	*
Ukupni fosfor (mg P dm ⁻³)	1,9	2	*
Ukupne površinski aktivne tvari (mg dm ⁻³)	8,78	-	-

*sukladno članku 5. Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [18]

**granična vrijednost emisije određuje se u otpadnoj vodi u slučaju ako suspendirane tvari štetno djeluju na sustav javne odvodnje i/ili na proces pročišćavanja uređaja, a određuje ju pravna osoba koja održava objekte sustava javne odvodnje i uređaja

Uočava se da pokazatelji kvalitete voda iz praonica imaju široki raspon gotovo svih fizikalno-kemijskih parametara, osim možda smanjen udio dušikovih i fosfornih spojeva. Maksimalno dopuštene granice pojedinog pokazatelja, ovisno o načinu ispuštanja otpadne vode su čak prekoračene [18].

Neotopljene i plutajuće ili suspendirane tvari, uzrokuju zamućenje vode, koje osim estetskog nedostatka, sprječava prodor sunčeve svjetlosti i onemogućava procese fotosinteze, uzrokuje smanjenje sadržaja otopljenog kisika ali su i potencijalni „nosači“ štetnih bakterija. Povećane vrijednosti parametra mutnoće, koji je u korelaciji s ukupnom suspendiranom tvari (TSS), ukazuje na zamućenje koje se potencijalno može pripisati netopljivim komponentama deterdženta, nečistoća ali i česticama otpuštenim s tekstilija, danas najpoznatijih kao čestice mikroplastike.

2.4.2. Mikroplastika

Mikroplastika je naziv za sve plastične čestice manje od 5mm, pri čemu se razlikuju primarne i sekundarne čestice mikroplastike (slika 5.). Primarne sadrže mikrogranule kao na primjer one u kozmetici, dok sekundarne nastaju usitnjavanjem većih plastičnih komada kao što su plastične boce ili se otpuštaju prilikom pranja sintetskih materijala s odjeće [19].



Slika 5. Čestice mikroplastike [20]

Tekstilna industrija s oko 72 milijuna tona godišnje proizvedenih sintetskih vlakana također utječe na ovaj problem [19]. Sagledano na godišnjoj razini, pranjem tekstilija od sintetskih materijala, se u oceane otpušta oko 0,5 milijuna tona čestica mikroplastike, a sintetička odjeća koja se skoro svakodnevno pere u perilici rublja odgovorna je za 35% primarne mikroplastike koja dopiye u okoliš, slika 6. [21].



Slika 6. Utjecaj tekstilne industrije na onečišćenje mikroplastikom [25]

Na temelju znanstvenih istraživanja različitih tekstilnih materijala došlo se do zaključka da se pranjem novih odjevnih predmeta prvi puta oslobodi najveća količina čestica, a svakim daljnjim pranjem ta se količina smanjuje. Također je dokazano da i neki od parametara u procesu izrade tekstila i pranja utječu na oslobađanje vlakana s tekstila, a dani su u tablici 5 [23].

Tablica 5. Parametri u procesu izrade tekstila i pranja koji utječu na onečišćenje mikroplastikom [23]

Parametri u procesu proizvodnje tekstila	Parametri pranja
tkanine od flisa ispuštaju više vlakana od pletiva	perilice rublja s gornjim punjenjem izazivaju nekoliko puta veće otpuštanje vlakana od onih s prednjim punjenjem
četkanje odjevnih predmeta tijekom proizvodnje povećava kasnije otpuštanje vlakana	deterdženti mogu pridonijeti povećanom otpuštanju vlakana u procesu pranja
tkanine opuštene i istrošene konstrukcije otpuštaju više vlakana	

Otpuštene čestice, koje mogu uključivati i otpadna vlakna, veličina većih od 5 mm se zadržavaju na filtru perilice rublja, no one sitnije čestice i kraća vlakna završavaju u otpadnim vodama. Iako se otpuštaju sve vrste vlakana, kako prirodna tako i sintetička, prednost prirodnih je, što ako i završe u okolišu, ona će se nakon nekog vremena razgraditi, što nije slučaj za sintetička. Ona vlakna koja završe u otpadnim vodama, s obzirom na to da današnji sustavi pročišćavanja otpadnih voda nisu na toj razini da mogu zadržati sva sitna vlakna, dospjet će u prirodni recipijent, dodatno se mehanički usitnjavati se akumulirati kao mikroplastika u okolišu.

Njihovom akumulacijom preko biljaka, mikroplastika dospijeva u hranidbeni lanac, a samim time i do čovjeka. S druge strane neobrađene otpadne vode direktno se ispuštaju u rijeke, jezera, oceane i mora što je još i veći problem [22].

Način na koji ljudi koriste i čiste svoju odjeću i kućanski tekstil (pranje, sušenje i glačanje) ima značajan utjecaj na okoliš. Učestalost pranja je visoka u cijeloj EU, s procijenjenim prosjekom od 6,2 pranja tjedno po kućanstvu, pri čemu 12 % najčešće pere na 60 °C, 43 % na 40 °C i 24 % na 30 °C. Pranje odjeće također uzrokuje ispuštanje kemikalija u otpadne vode kućanstava, a odatle u rijeke i vodene ekosustave, gdje doprinose onečišćenju vode i pridnenih muljeva. Ne samo da same kemikalije mogu imati opasne učinke, već i neke tvari, koje nastaju kao posljedica razgradnje, tijekom vremena ili tijekom pročišćavanja otpadnih voda mogu imati štetne učinke. Istraživanja pokazuju da se koncentracije kemikalija za obradu tekstilija koje ostaju u odjeći polako smanjuju pranjem, što ukazuje na polagano otpuštanje kemikalija tijekom faze upotrebe. Drugo, upotreba deterdženata važan je izvor ispuštanja kemikalija u otpadne vode kućanstva [24].

Posljednjih se godina pokazalo da su sintetička vlakna iz tekstila glavni izvor mikroplastike koja ulazi u okoliš kroz otpadne vode. Unatoč nedostatku podataka, procjenjuje se da se oko pola milijuna tona čestica mikroplastike godišnje ispusti u oceane kao posljedica pranja tekstila na bazi sintetičkih polimera, poput poliestera, poliakrila i najlona. Kao rezultat toga, procijenjeno je da bi volumen čestica mikroplastike tekstilnog porijekla u oceanu mogao porasti na više od 22 milijuna tona između 2015. i 2050. godine. Švedska studija o emisijama iz različitih vrsta tekstila pokazala je da poliestersko pletivo, labavo izrađene i istrošene tkanine, otpuštaju najveću količinu čestica mikroplastike (tablica 5.). Specifična rješenja za smanjenje oslobađanja mikroplastike u procesu pranja sintetičkih vlakana još su u ranoj fazi razvoja. Kako bi se uhvatilo u koštac s ispuštanjem mikroplastike u vodeni okoliš, nekoliko je dionika sklopilo dobrovoljni međuindustrijski sporazum – Međunarodna udruga za sapune, deterdžente i proizvode za održavanje (AISE), Comité International de la Rayonne et des Fibers Synthétiques (CIRFS), European Outdoor Grupa (EOG), Euratex i Federacija europske industrije sportske opreme (FESI). Smatra se da će se na taj način pridonijeti razvoju međunarodnih standardiziranih metoda ispitivanja za kvantificiranje problema mikroplastike te sudjelovati u industrijskim istraživanjima s ciljem pronalaženja rješenja i razmjeni informacija i znanja [26].

Uz to, na prijedlog zastupnika, Europski Parlament podržava da se uvedu standardi za kvalitetu reciklirane plastike za neke od proizvoda kao što su tekstil, boja i cigarete kako bi se smanjila količina mikroplastika već pri samom nastajanju navedenih proizvoda [27].

Osim toga postoji i nekoliko drugih pristupa za ublažavanje onečišćenja mikroplastikom od tekstila, a ono uključuje promjenu ponašanja kupaca u vezi s odjećom (smanjena potrošnja/kupovina, kupovanje odjeće od prirodnih vlakna, rjeđe pranje), poboljšanje ili promjena metoda proizvodnje tekstila, kao i unaprjeđenje procesa pranja (npr. bolja i racionalnija upotreba deterdženata, programi za pranje sa smanjenom centrifugom i smanjenim temperaturom, filteri za vodu) te bolje odvajanje mikroplastike u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda [23].

Postoje dvije vrste filtera za vodu kojima bi se mogla smanjiti količina mikroplastike u otpadnim vodama nakon procesa pranja. Prvi je filter od mikrovlakana koji se postavlja na odvod vode iz perilice rublja kako bi uhvatio vlakna prije nego što ona odu u komunalnu otpadnu vodu, a drugi se stavlja u perilicu rublja zajedno s odjećom (kuglice za rublje ili vrećice za rublje izrađene od tankih monofilamenata s malom veličinom pora). Filter od mikrovlakana je glomazan te je upravo zbog toga njegovo učvršćivanje na vanjskoj strani perilice zahtjevnije (potrebno osigurati dovoljno mjesta za filter) od korištenja kuglica ili vrećica, ali nije potrebno prilagođavanje načinu pranja [28].



Slika 7. CoraBall-kuglice za rublje (lijevo) [29] i Guppyfriend-vrećica za rublje (desno) [30]

U Guppyfriend vrećicu stavlja se tekstil prije pranja te je, u usporedbi s običnim vrećicama za rublje, izrađena od materijala koji ne propuštaju otpuštena vlakna pa se ona nakon pranja mogu ukloniti iz unutrašnjosti vrećice. Prema informacijama dostupnim sa mrežne stranice tvrtke, vrećica može zadržati do 90% vlakana, a tekstil i manje otpušta vlakna ukoliko se pere u ovim vrećicama zbog manjeg mehaničkog trošenja [23].

CoraBall je kuglica koja se stavlja u perilicu rublja zajedno s tekstilom, a kao što je vidljivo na slici 7. njena površina je puna „petiljki“ između kojih se zahvaćaju otpuštena vlakna. Također treba istaknuti da je vrlo izdržljiva i trebala bi trajati dugi niz godina, a moguće je i njeno recikliranje te se kupci mogu javiti proizvođaču [23].

3. METODOLOGIJA

U ovom radu nastojalo se je ispitati primjenjivost određivanja biokemijske potrošnje kisika manometrijskom metodom (OxyTop mjerne glave) u karakterizaciji efluenata od pranja poliesterskih tekstilija te ispitati potencijalnu međuovisnost rezultata s metodom određivanja kisika po Winkleru.

3.2. Kisik otopljen u vodi

Za odvijanje kemijskih i biokemijskih procesa u vodenom ekosustavu neophodno je poznavati načine izmjene plinova između vode i atmosfere. Naime, između molekula plinova otopljenih u vodi i njihova udjela u atmosferi uspostavlja se ravnoteža koja ovisi o temperaturi vode, parcijalnom tlaku pojedinog plina i topljivosti svakog plina u vodi ali i sadržaju otopljenih tvari u vodi. Navedeno je opisano Henryevim zakonom prema kojemu je količina plina otopljena u određenoj količini tekućine pri određenoj temperaturi, proporcionalna parcijalnom tlaku toga plina iznad tekućine:

$$x = H_x \cdot p \quad (1)$$

gdje je :

x - molni udio plina,

$$x = \frac{n(\text{plina})}{n(\text{plina}) + n(\text{vode})} \quad (2)$$

p – tlak para plina iznad tekućine

H – Henryev koeficijent/Henryeva konstanta, karakteristična za svaki plin

Iz Henryeva zakona proizlazi da kod definiranja topljivosti plinova treba uzeti u obzir i temperaturu i tlak. Topljivost plinova se može izraziti masenim, množinskim, volumnim omjerima i udjelima, koncentracijama ili pak molalitetom. Topljivost plinova se često izražava pomoću tzv. apsorpcijskog koeficijenta koji izražava topljivost plina volumnim omjerom otopljenog plina prema otapalu.

Sander je objavio veliku kompilaciju konstanti temeljenih na Henryjevom zakonu za brojne plinove. Nekoliko odabranih vrijednosti prikazano je u tablici 6 [31].

Tablica 6. Henrijeva konstanta za topljivost pojedinih plinova u vodi pri 298,15 K [26]

Plin	$H_v^{pc} = \frac{p}{c_{aq}}$	$H_s^{cp} = \frac{c_{aq}}{p}$	$H_v^{px} = \frac{p}{x}$	$H_s^{cc} = \frac{c_{aq}}{c_{plin}}$
	$\left(\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}}\right)$	$\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{mol}}\right)$	(atm)	bezdimenzijska veličina
O ₂	770	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^4$	$3,2 \times 10^{-2}$
H ₂	1300	$7,8 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-2}$
CO ₂	29	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^3$	$8,3 \times 10^{-1}$
N ₂	1600	$6,1 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^4$	$1,5 \times 10^{-2}$
He	2700	$3,7 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^5$	$9,1 \times 10^{-3}$
Ne	2200	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-2}$
Ar	710	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^4$	$3,4 \times 10^{-2}$
CO	1100	$9,5 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^4$	$2,3 \times 10^{-2}$

Za opisivanje stanja i kvalitete voda, od posebnog je značaja i brzina izmjene plinova, odnosno brzina prijenosa plina iz atmosfere u vodu. Brzina prijenosa plina iz atmosfere u vodu ovisi o razlici između zasićenosti vode plinom pri određenoj temperaturi i trenutnoj koncentraciji:

$$\frac{dC}{dt} = (C_s - C) \cdot K_a \quad (3)$$

gdje je :

C_s – koncentracija zasićenosti plinom pri određenoj temperaturi

C – koncentracija plina u trenutku izmjene plina

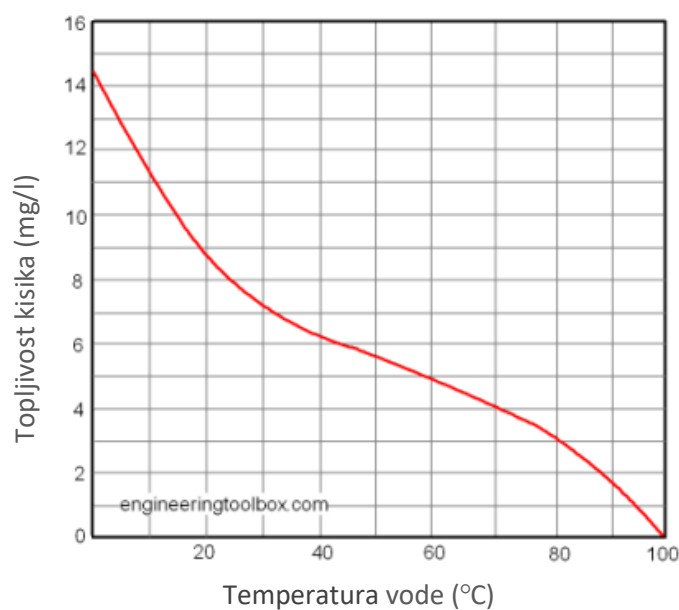
K_a – koeficijent prijenosa plina – ovisi o temperaturi sustava, veličini granične/dodirne površine između plinovite i tekuće faze i o otporu prijelaza iz jedne faze u drugu

Kada je trenutna koncentracija plina, C , veća od koncentracije zasićenosti, C_s , dolazi do prijenosa plina iz tekućine u atmosferu a kada je $C_s = C$, ne postoji koncentracijski gradijent te je izmjena plina između tekućine i atmosfere pod utjecajem difuzije [32].

Kisik u vodu dopijeva izravnim otapanjem iz atmosfere i procesom fotosinteze vodenih biljaka ali i djelovanjem vjetra, valova, struja ili mehaničkim prozračivanjem. Bitan je za život mnogih organizama koji žive u vodi, te je njegova koncentracija jedan od bitnih čimbenika o kojima ovisi stanje i kvaliteta vodenog ekosustava. Koncentracija kisika u vodi ovisi o atmosferskom pritisku, temperaturi vode, dubini vode, količini otopljenih organskih i anorganskih tvari, odnosno kemijskoj potrošnji kisika i biokemijskoj potrošnji kisika te bioaktivnosti mikroorganizama. Iz tog će razloga pri istoj temperaturi i tlaku, količina otopljenog kisika u morskoj vodi biti manja nego u kopnenim, slatkovodnim sustavima. Nadalje, niža bioaktivnost mikroorganizama u vodi dovodi do veće koncentracije otopljenog kisika jer mikroorganizmi koji

se hrane organskim tvarima i raspadajućim tvarima koriste kisik za disanje i staničnu respiraciju.

Otapa se uglavnom u površinskim slojevima vode, tj. dodiranjem zraka i vodene površine te se nastavlja otapati do točke zasićenja. S obzirom da njegov sadržaj ovisi o temperaturi, koncentracija mu se smanjuje s povećanjem temperature (slika 8) [33].



Slika 8. Topljivost kisika u odnosu na temperaturu vode vremenu [33]

Koncentracija otopljenog kisika u vodi je relativno mala a ravnoteža otapanja se može prikazati slijedećem reakcijom:



Za reakciju (I), odgovarajuća ravnotežna konstanta prema Henryevom zakonu pri 25 °C iznosi vrijednost $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ (tablica 6.). Obzirom da u suhom zraku parcijalni tlak kisika, p_{O_2} , iznosi 0,21 atm, slijedi da je teorijska vrijednost za topljivost kisika na 25 °C $8,7 \text{ mg dm}^{-3}$ vode (slika 8). Povećanjem temperature, topljivost kisika se smanjuje te je tako pri 35 °C otopljeno $7,0 \text{ mg dm}^{-3}$ dok smanjenjem temperature topljivost kisika raste te ne npr. pri 0°C je $14,7 \text{ mg dm}^{-3}$. Iz toga slijedi da je prosječna koncentracija kisika u prirodnim neonečišćenim vodama oko 10 mg dm^{-3} .

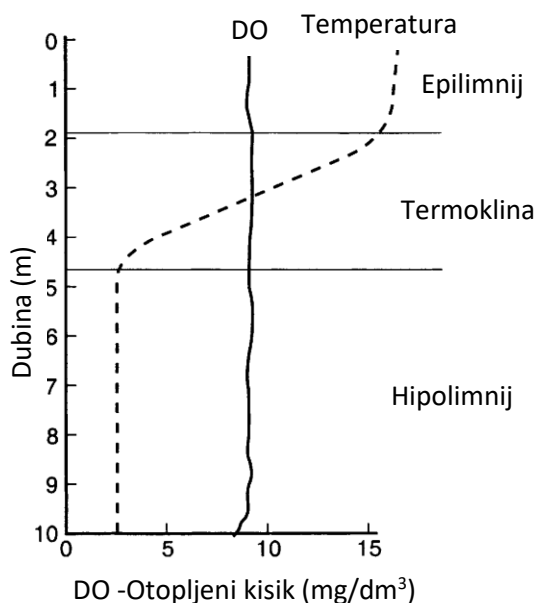
Ovakav utjecaj temperature na topljivost kisika naročito se uočava kod termalnog onečišćenja prirodnih voda koje nastaje npr. ispuštanjem vrućih otpadnih voda direktno u prirodne prijemnike bez prethodnog hlađenja. Takvim se vodama, zbog smanjene topljivosti kisika povećanjem temperature, naglo smanji sadržaj otopljenog kisika što ima negativan utjecaj na

žive organizme ali na složene procese samopročišćavanja. Tako je npr. ribama za život potrebna voda koja sadrži najmanje 5 mg dm^{-3} otopljenog kisika [34].

Otopljeni kisik neophodan je za mnoge oblike života, uključujući ribe, beskičmenjake, bakterije i biljke. Ti organizmi koriste kisik za disanje, poput kopnenih organizama. RIBE I RAKOVI DOBIVAJU kisik za disanje putem škrga, dok biljni svijet i fitoplanktoni trebaju otopljeni kisik za disanje kada nema svjetla za fotosintezu. Potrebna količina otopljenog kisika varira od organizma do organizma. Bentivori (organizmi koji obitavaju na dnu), rakovi, ostrige i gliste trebaju minimalne količine kisika ($1 - 6 \text{ mg dm}^{-3}$), dok ribe u plitkoj vodi trebaju više razine ($4 - 15 \text{ mg dm}^{-3}$). Bakterije i gljivice također trebaju otopljeni kisik jer otopljen kisik upotrebljavaju za razgradnju organskog materijala na dnu vodnog tijela. Razgradnja uz pomoć mikroorganizama važna je za ciklus hranjivih tvari. Međutim, ako u vodnom tijelu s povremenim miješanjem ili bez miješanja (poznato i kao stratifikacija) postoji višak raspadajućeg organskog materijala (od npr. umirućih algi i drugih organizama), kisik na nižim slojevima vode brže će se potrošiti. Kisik u vodi je neophodan za respiraciju aerobnih bakterija i ostalih mikroorganizama. Niske koncentracije kisika u vodama uzrokuju pojavu neugodnih mirisa zbog anaerobne razgradnje uz nastajanje plinova metana, sumporovodika, amonijaka. Kao što je već navedeno, sadržaj kisika se u vodi snižava porastom temperature ali i koncentracije klorida kao i otopljenih ostalih organskih i anorganskih tvari.

Svi aerobni organizmi pa tako i oni u vodi, trebaju kisik. Onečišćenje može uzrokovati pad koncentracije otopljenog kisika ispod razine potrebne za normalno funkcioniranje vodenih organizama. Otpadni produkti koji dospiju u rijeke i jezera mogu brzo dovesti do gubitka kisika. Otpadne tvari osiguravaju hranjive tvari za mikroorganizme koji brzo rastu i množe se, trošeći pritom kisik. Obično ovi mikroorganizmi pozitivno djeluju na pročišćavanje rijeka ili jezera razgradnjom onečišćujućih tvari, ali ako su prisutne u suvišku, kisik se može potpuno potrošiti. Zbog toga je važno pratiti njegovu koncentraciju kako u prirodnim vodama tako i u otpadnim.

Također u umjerenim klimama, količine otopljenog kisika obično su kritičnije tijekom ljetnih mjeseci jer se brzina biokemijskih reakcija povećava s povećanjem temperature (slika 9.), a protoci vode su niži. Termički stratificirana jezera pokazuju karakteristične vertikalne profile koji mogu varirati ovisno o sezoni. Prema temperaturnom profilu prikazanom na slici 9, mogu se definirati tri sloja jezera: epilimnij (topli gornji sloj), termoklina (prijelazni sloj) i hipolimnij (hladniji, dublji sloj). Epilimnij je dobro zastupljen kisikom zbog otapanja kisika na površini i proizvodnje kisika fotosintezom, dok se u donjim slojevima ta zastupljenost smanjuje [35].



Slika 9. Temperaturni profili u termički stratificiranom jezeru [35]

Kisik otopljen u vodi najčešće se određuje titrimetrijski ili pomoću kisikove elektrode.

Sadržaj organskih tvari u vodama, o kojima direktno ovisi sadržaj kisika otopljenog u vodi, određuje se kemijskom analizom a kao najčešći parametri kojima se procjenjuje kvaliteta i stanje voda su skupni pokazatelji ukupnog organskog opterećenja - biokemijska potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK).

3.2.1. Određivanje kisika otopljenog u vodama

Metode kojima se određuje kisik mogu se podijeliti na:

- metoda po Winkleru (titrimetrijska metoda)
- elektrokemijski – ion selektivnom (kisikovom) elektrodom
- optičkim senzorima
- kolorimetrijski

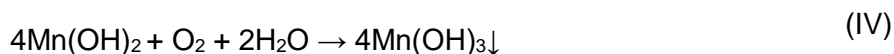
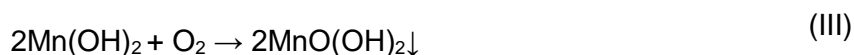
U ovome radu detaljno će se opisati metoda određivanja kisika metodom po Winkleru ostale metode će se samo definirati.

3.2.1.1. Metoda određivanja kisika po Winkleru - titrimetrijski:

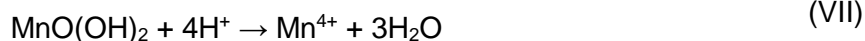
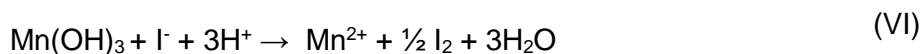
Metodu jodometrijske titracije za određivanje otopljenog kisika razvio je Winkler te se iz tog razloga naziva Winklerova metoda. Temelji se na dodatku mangana (II)-iona u alkalnu otopinu čime taloži bijeli želatinozni talog manganova (II) hidroksida.



Kisik otopljen u vodi, oksidira nastali $\text{Mn}(\text{OH})_2$ u hidrokside viših oksidacijskih stanja koji talože u obliku smeđeg taloga:



Dobiveni talog se otapa u kiselom mediju pri čemu prisutni jodidni ioni, omogućuju redukciju manganovih iona do Mn^{2+} . Pri tome dolazi do oksidacije u otopini prisutnog jodida u elementarni jod (otopina požuti):



Količina oslobođenog joda ekvivalentna je količini kisika otopljenog u vodi. Jod se zatim titrira natrijevim tiosulfatom, uz škrob kao indikator do nestanka plavog obojenja [36]:



Iz jednadžbi (II) do (IX) uočava se da četiri mola tiosulfata odgovara jednom molu otopljenog kisika. Ako se za titraciju uzorka od 200 cm^3 koristi $0,025 \text{ M}$ otopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tada:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ } 0,025 \text{ M } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ odgovara } 1 \text{ mg otopljenog kisika (DO) u } \text{dm}^{-3}$$

Nitriti, koji su posebno prisutni u otpadnim, ali i pročišćenim otpadnim vodama, mogu ometati određivanje kisika ovom metodom. Ova smetnja se uklanja dodavanjem dušikovodične (azidne) kiseline u uzorak koji reagira s nitrit ionom prema [36]:



Dvije boce po Winkleru (oko 300 cm^3 , umjerene) napune se uzorkom. Uzorak se ovisno o očekivanoj BPK_5 vrijednosti mora prethodno razrijediti kako mikroorganizmi ne bi potrošili sav

kisik u boci zbog čega se BPK_5 ne bi mogao izračunati. Ukoliko pak u izvornom uzorku vode nema dovoljno mikroorganizama po potrebi se dodaje cjepivo, tj. miješana kultura mikroorganizama. Nakon što su pripremljene obje boce, uzima se jedna u kojoj se odmah jodometrijskom titracijom odredi sadržaj kisika, a u drugoj nakon 5 dana inkubacije u mraku, pri konstantnoj temperaturi od 20°C [13]. BPK_5 se izražava u $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ a izračunava se iz razlike početne koncentracije kisika i preostale koncentracije kisika nakon 5 dana. Razlika predstavlja koncentraciju kisika koju su mikroorganizmi potrošili za oksidaciju organske tvari tijekom 5 dana.

3.2.1.2. Optički senzori

U ovoj metodi se koristi elektromagnetsko zračenje i luminiscentna tvar unutar senzora za mjerenje otopljenog kisika. Ove elektrode su manje zahtjevne za održavanje, stabilne su a na njihovu stabilnost ne utječe prisustvo sumporovodika ili drugih otopljenih plinova. Odlikuje ih točnost, stabilnost, ponovljivost i brzi odziv [37].

3.2.1.3. Elektrokemijski senzori

To su galvanski članci ili Clarkove elektrode (anoda i katoda u otopini elektrolita) koje se koriste za mjerenje otopljenog kisika. Kako bi se osigurala odgovarajuća točnost, elektrode je potrebno redoviti kalibrirati a uzorke vode je neophodno lagano ali dobro promiješati [37].

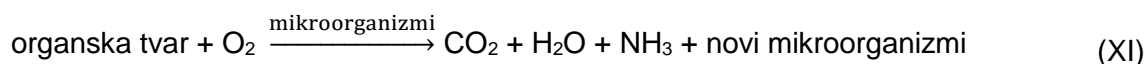
3.2.1.4. Kolorimetrijska metoda

Reagens indigokarmin reagira s otopljenim kisikom u vodi stvarajući plavo obojenje čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji otopljenog kisika. Plavo obojenje može se vizualno usporediti s baždarnim dijagramom ili očitati kolorimetrom ili spektrofotometrom. Uzorak vode mora biti bistar i bez prisustva čestica te iz tog razloga ova metoda nije prikladna za ispitivanje voda nakon procesa pranja [37].

3.3. Biokemijska potrošnja kisika

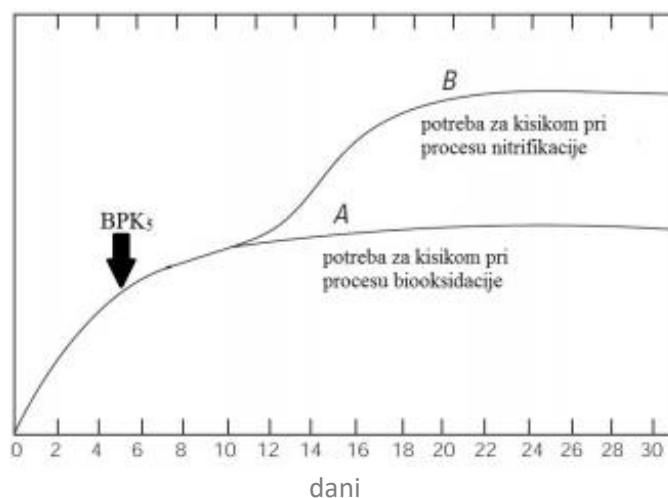
Kao što je već navedeno mjera za biokemijske procese, odnosno količinu dostupnog kisika u vodama je BPK vrijednost (vidjeti poglavlje 2.3.4. Potrošnja kisika). BPK je neizravna mjera

koncentracije organskog onečišćenja u vodama te pokazuje koliko je kisika potrebno heterotrofnim bakterijama i ostalim mikroorganizmima za biokemijsku oksidaciju organske tvari. To znači da ukoliko je više otopljenih organske tvari u vodama, mikroorganizmi će potrošiti više kisika za oksidaciju te organske tvari do CO_2 i H_2O (biorazgradnja, mineralizacija). Oksidacija organske tvari u vodi se pojednostavljeno može prikazati slijedećom jednačinom:



Biorazgradnja organske tvari u vodi je dugotrajan proces i sastoji se od više koraka. Prvo heterotrofni mikroorganizmi razgrađuju spojeve s ugljikom a tek nakon toga autotrofne bakterije razgrađuju spojeve s dušikom. Tijekom 5 dana razgradi se 60-70% organske tvari a dušik iz organske tvari prelazi u NH_3 tj. HN_4^+ . Nakon 12 dana nitrificirajuće bakterije počinju oksidirati amonijeve ione do NO_2^- , odnosno NO_3^- (slika 10.).

Zbog dugotrajnosti procesa biorazgradnje, iz praktičnih se razloga analiza provodi nakon samo 5 dana inkubacije te se vrijednost izražava kao petodnevna biokemijska potrošnja kisika – BPK_5 . Po potrebi se dodaje miješana kultura mikroorganizama ukoliko u uzorku vode nema dovoljno mikroorganizama [38].



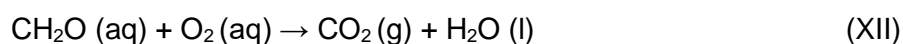
Slika 10. Prikaz procesa biooksidacije ovisno o vremenu i nitrifikaciji pri provođenju BPK testa [42]

Najčešća tvar koja se oksidira pomoću kisika otopljenog u vodi je organska tvar biološkog porijekla, kao što su uginuli organizmi biljnog ili životinjskog porijekla. Biokemijska potrošnja kisika je količina kisika potrebna aerobnim heterotrofnim bakterijama i drugim mikroorganizmima za biokemijsku oksidaciju organske tvari pri odgovarajućoj temperaturi i određenom vremenu. Poznavanje BPK vrijednosti i količine otopljenog kisika potrebnog mikroorganizmima i ostalim živim organizmima u raznim fazama njihova životnog ciklusa

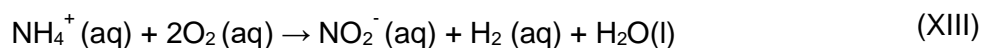
neophodno je i za određivanje veličine potrebnog postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. BPK vrijednost ukazuje na potencijalnu biorazgradivost zagađivala prisutnih u vodama [13].

3.3.1. Određivanje BPK₅ pomoću OxiTop mjernih glava

U prirodnim i otpadnim vodama zbivaju se oksidacijsko- redukcijski procesi pri čemu dolazi do oksidacije organskih molekula biološkog podrijetla. Uz pojednostavljenu pretpostavku da su te molekule po sastavu polimerizirani ugljikohidrati koji imaju opću formulu CH₂O, proces oksidacije može se prikazati jednadžbom:



Također otopljeni kisik troši se i za razgradnju amonijaka i amonijevih iona te kao produkt reakcije nastaje nitratni ion:



Stoga se biokemijska potrošnja kisika definira kao količina utrošenog kisika potrebnog prisutnim bakterijama za razgradnju organskih i bioloških tvari u otpadnim vodama tijekom 5 dana pri temperaturi od 20 °C [39].

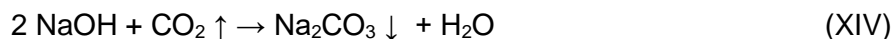
OxiTop mjerni sustav (slika 11.) radi na principu respometrije, odnosno temelji se na mjerenju tlaka u zatvorenom sustavu pri čemu mikroorganizmi za razgradnju organske tvari troše kisik otopljen u vodi i pretvaraju ga u ugljikov dioksid. Ugljikov dioksid se apsorbira pomoću natrijeva hidroksida, smještenog u gumene tobolece OxyTop sustava, uslijed čega dolazi do pada tlaka koji očitava mikroprocesor iz OxiTop mjernih glava te pretvara u BPK vrijednost izraženu u mg dm⁻³. Mjerenja se mogu provoditi u rasponu za BPK vrijednosti do 4000 mg dm⁻³ za različite volumene uzoraka [40].

Značajke OxiTop mjernih glava su izravan prikaz podataka BPK vrijednosti u rasponu od 1 do 7 dana, mogućnost prikaza krivulji na mjernoj glavi, mjerne vrijednosti se mogu očitati u bilo koje vrijeme ili nakon 5 dana, što omogućava kontinuirano praćenje BPK vrijednosti po danima [41].



Slika 11. OxiTop mjerni sustav

OxiTop mjerni sustav se sastoji od 6 staklenih boca sa 6 mjernih glava koje u sebi sadrže mikroprocesor. Unutar boca odvija se proces te mikroorganizmi iz vode troše kisik pri čemu se oslobađa ugljikov dioksid. Granule natrijevog hidroksida (NaOH) nalaze se iznad površine uzorka u gumenom tobolcu u boci pa se CO₂ oslobođen respiracijom apsorbira stvarajući natrijev karbonat (Na₂CO₃):



Mikroprocesor unutar OxiTop mjernih glava pri tom mjeri pad tlaka u boci kojeg izražava u mg O₂ dm⁻³. Mjerenje se odvija pri konstantnoj temperaturi, uz konstantno i jednolično miješanje na magnetskoj miješalici. Obzirom da može doći do pogreške u rezultatu uslijed promjene temperature, mjerenja su provedena u inkubatoru, u tamnom bez utjecaja svjetlosti i na stalnoj temperaturi od 20° C svih pet dana.

BPK₅ vrijednost predstavlja razliku između koncentracije kisika na početku te nakon pet dana inkubacije. Pri inkubaciji se razgrađuje organska tvar, ali i amonijak i njegovi ioni pri čemu se troši preostali kisik što nikako nije povoljno za određivanje BPK₅ vrijednosti. U prisutnosti veće količine organske tvari, glavina dostupnog kisika troši se na mikrobiološki proces respiracije. Međutim, uz niske koncentracije organske tvari, kisik otopljen u vodi trošiti će se, osim na razgradnju ugljikovih spojeva i na nitrifikaciju prisutnih dušikovih spojeva, što se spječava dodatkom veće količine ATU u ispitivani uzorak otpadne vode (tablica 8.).

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Pribor

- Staklene boce s uskim grlom, obujma između 130 ml i 350 ml, umjerene na 1 ml, s čepovima (Winklerove boce ili boce sličnog oblika)
- Propipeta
- Pipete, 10 cm³, 25 cm³, 100 cm³
- Odmjerne tikvice, 1000 cm³, 500 cm³,
- Menzura, 5 cm³, 50 cm³, 100 cm³
- Erlenmeyerova tikvica
- Aparatura za aeriranje
- Filter od staklenih vlakana GF

4.2. Kemikalije

- Sumporna kiselina, otopina c (1/2 H₂SO₄) = 2 mol/ dm³
- Alkalna otopina KI
- Anhidrid manganova (II) sulfata, 340 g/ dm³ otopine (ili manganov sulfat monohidrat, 380 g/ dm³ otopine)
- Kalijev jodat, c (1/6 KIO₃) = 10 mmol/ dm³, standardna otopina
- Natrijev tiosulfat, standardna volumetrijska otopina, c (Na₂S₂O₃) = 10 mmol/ cm³
- Škrob, svježe pripremljena otopina 10 g/ dm³
- Fenolftalein, 1 g/ dm³ etanolne otopine
- Jod, približno 0,005 mol/ dm³ otopine
- Kalijev jodid ili natrijev jodid
- N – alitiourea (inhibitor nitrifikacije - 5 g dm⁻³) – ATU – WTW, Xylem Analytics Germany
- Natrijev hidroksid – NaOH, WTW, Xylem Analytics Germany
- D(+)-Glukoza suha p.a., Gram Mol
- L(+)-Glutaminska kiselina 98,5-100,5% Ph.Eur, BDH Prolabo

4.3. Uređaji i aparati

- aparatura za membransku filtraciju, Duran
- BPK uređaj OxiTop - IDS Set 6 mjesta; WTW
- Multimetar prijenosni Multi 3620 set WL; IDS; WTW
- 6 x boca PF 600 zatamnjene (jantarna boja) 510 cm³ za određivanje BPK s gumenim tobočcem
- 6 x OxiTop®-IDS mjernih glava, WTW

- platforma za miješanje IS 6
- Inkubator za BPK ST 2 BD SMART volumena 150 dm³, Pol-Eko
- sušionik s mogućnošću rada na 103 ±3 °C, ST 01/02, Instrumentaria
- Analitička vaga – AB -S MettlerToledo
- pH metar, CG 842, Schott
- konduktometar, CG 853, Schott

4.4. Princip metode za određivanje biokemijske potrošnje kisika nakon n dana (BPK_n) - 1. dio: Metoda razrjeđivanja i nacjepljivanja uz dodatak alitiouree (ISO 5815-1:2019; EN ISO 5815-1:2019)

Biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana (BPK₅) izražava se kao masena koncentracija otopljenog kisika utrošenog pod određenim uvjetima pri biokemijskoj oksidaciji organske i/ili anorganske tvari u vodama, tijekom inkubacijskog perioda od 5 dana.

BPK_n, uz inhibiciju nitrifikacije, određuje se metodom razrjeđenja. Ispituje se nekoliko serija s priređenim različitim razrjeđenjima uzorka. Voda za razrjeđivanje obogaćena je kisikom i prilagođenim aerobnim mikroorganizmima.

Uzorak se inkubira na (20 ± 1°C) određeno vrijeme (n), 5 ili 7 dana, u mraku, u potpuno napunjenoj i začepjenoj boci. Koncentracija otopljenog kisika određuje se prije i nakon inkubacije. Izračunava se masa utrošenog kisika po litri uzorka.

Ova metoda je primjeniva za ispitivanje uzoraka vode u području od 3 – 6 000 mg O₂/dm³, uz inhibiciju nitrifikacije. Metoda se može primijeniti i za više koncentracije ali pogreške uslijed razrjeđenja negativno utječu na kvalitetu rezultata ispitivanja.



Slika 12. Inkubator Inkubator za BPK ST 2 BD SMART, Pol-Eko

4.4.1. Kemikalije i reagensi za metodu razrjeđivanja i nacjepljivanja uz dodatak alitiouree (ISO 5815-1:2019; EN ISO 5815-1:2019)

Svi korištene kemikalije i reagensi su stupnja čistoće "za analizu".

1. Destilirana voda
2. Voda za nacjepljivanje:
Koristiti vodu za nacjepljivanje s KPK od oko 300 mg/dm^3 ili TOC-om od oko 100 mg/dm^3 . Ako su KPK ili TOC veći, prilagoditi se tim koncentracijama s vodom za razrjeđivanje.
3. OTOPINA 1. - Otopina fosfatnog pufera: otopiti 8,50 g kalijevog dihidrogenfosfata (KH_2PO_4), 21,75 g dikalijevog hidrogenfosfata (K_2HPO_4), 33,4 g dinatrijevog hidrogenfosfata-heptahidrata ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i 1,70 g amonijevog klorida (NH_4Cl) u oko 500 cm^3 destilirane vode. Razrijediti destiliranom vodom do 1000 cm^3 i promiješati. Izmjeriti pH vrijednost. Ako je pH vrijednost izvan raspona pH 7 do pH 8, pripremiti novu otopinu.
4. OTOPINA 2. - Otopina magnezijevog sulfata heptahidrata, $\gamma = 22,5 \text{ g/dm}^3$: otopi se 22,5 g magnezijevog sulfata heptahidrata ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) u destiliranoj vodi. Razrijediti destiliranom vodom do 1000 cm^3 i promiješati.

5. OTOPINA 3. - Otopina kalcijevog klorida, $\gamma = 27,5 \text{ g/dm}^3$: otopiti 27,5 g bezvodnog kalcijevog klorida (CaCl_2) (ili ekvivalentnu količinu, ako se koristi hidrat (na primjer 36,4 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u destiliranoj vodi, razrijediti destiliranom vodom do $1\ 000 \text{ cm}^3$ i pomiješati.
6. OTOPINA 4. - Otopina željezo (III)-klorid-heksahidrata, $\gamma = 0,25 \text{ g/dm}^3$: otopi se 0,25 g željezovog (III)-klorid-heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u destiliranoj vodi. Razrijediti destiliranom vodom do $1\ 000 \text{ cm}^3$ i promiješati.
7. Voda za razrjeđivanje/nacjepljivanje: U odmjernu tikvicu od 1000 cm^3 dodati oko 500 cm^3 destilirane vode te redom po 1 cm^3 svake od otopina soli (fosfatnog pufera, magnezijevog sulfata heptahidrata, kalcijevog klorida i željezo (III)-klorid-heksahidrata). Zatim dopuniti tikvicu do oznake i promiješati. Otopinu aerirati najmanje 1 sat. Pripremljena otopina trebala bi imati najmanje $8 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ otopljenog kisika. Da bi se izbjegla prezasićenost vode kisikom nakon aeracije otopinu ostaviti 1 sat u otvorenoj boci na temperaturi od $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Otopina se može koristiti unutar 24 sata pripreme.
8. Klorovodična kiselina (HCl) ili sumporna kiselina (H_2SO_4); $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ ili $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ mol/dm}^3$
9. Natrijev hidroksid (NaOH); $c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $\gamma = 20 \text{ g/dm}^3$
10. Natrij sulfat (Na_2SO_3); $\gamma(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 50 \text{ g/dm}^3$
11. Alitiourea (ATU); $\gamma = 1,0 \text{ g/dm}^3$
12. Kontrolna otopina glukoza-glutaminske kiseline (GGK): Osušiti oko 200 - 300 mg bezvodne D-glukoze ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) i 200 - 300 mg bezvodne L-glutaminske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4$) na ($105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) oko 1 sat. Odvagnuti $150 \pm 1 \text{ mg}$ svake tvari te otopiti u 1000 cm^3 destilirane vode. Teorijski utrošak kisika ove otopine nakon 5 dana je $210 \pm 40 \text{ mg/dm}^3$ kisika.
Pripremiti svježu otopinu neposredno prije mjerenja, ostatak baciti.

4.4.2. Postupak određivanja BPK_5 metodom razrjeđivanja i nacjepljivanja uz dodatak alitiouree (ISO 5815-1:2019; EN ISO 5815-1:2019)

4.4.2.1. Neutralizacija uzorka

Neutralizirati uzorak ili razjeđene uzorke klorovodičnom kiselinom ili otopinom natrij hidroksida ako pH vrijednost nije između 6 i 8.

4.4.2.2. Izračun razrjeđenja preko permanganatnog broja (za prirodne vode)

Ovisno o vrijednosti permanganatnog broja (permanganatnog indeksa), potrebno je načiniti odgovarajuća razrjeđenja, prema tablici 7.

Tablica 7. Razrjeđenja za određivanje BPK₅

KMnO₄ broj mg O₂/dm³	Očekivani BPK mg O₂/dm³	Količina otpadne vode koja se razrjeđuje na volumen od 1000 cm³ (u cm³)
do 15	do 10	250 - 150
15 - 40	10 - 30	100 - 75
40 - 60	20 - 50	50 - 40
60 - 120	40 - 100	30 - 20
120 - 240	80 - 200	15 - 10
240 - 360	160 - 300	10

4.4.2.3. Slijepa proba

Paralelno s određivanjem, potrebno je načiniti i provesti mjerenje na slijepoj probi, korištenjem vode za razrjeđivanje/nacjepljivanje (4.4.1.-12.), uključujući 2 cm³ ATU po litri serije uzorka za analizu.

4.4.2.4. Mjerenje otopljenog kisika pomoću jodometrijski

Napunite dvije serije inkubacijskih boca Winklerica, s jednim ili više ponavljanja za svaki stupanj razrjeđenja uzorkom vode, prethodno razrjeđene vodom za razrjeđivanje/nacjepljivanje (4.4.1.-12.) i najmanje dvije boce sa slijepom probom. Tijekom punjenja boca treba paziti da ne dođe do promjene sadržaja kisika uslijed vrtloženja i petakanja. Zatim začepiti bocu pazeći da nema mjehurića zraka.

4.5. Postupak određivanja biokemijske potrošnje kisika nakon 5 dana - za nerazrijeđene uzorke (HRN EN 25813:2003 Kakvoća vode - Određivanje otopljenoga kisika - Jodometrijska metoda (ISO 5813:1983; EN 25813:1992)

Ova norma opisuje jodometrijsku metodu za određivanje otopljenoga kisika u vodi tzv. Winklerovim postupkom izmijenjenim tako da uzima u obzir određene smetnje. Jodometrijska je metoda referentna metoda za određivanje otopljenoga kisika u vodi. Primjenjiva je na sve vrste voda bez ometajućih tvari, u kojima je koncentracija otopljenoga kisika veća od 0,2 mg/dm³, pa do dvostrukoga zasićenja kisikom (približno 20 mg/dm³). Organske tvari koje se lako oksidiraju, kao npr. tanini, huminske kiseline i lignini, ometaju određivanje. Sumporni spojevi koji se mogu oksidirati, kao npr. sulfidi i tiourea također ometaju određivanje, kao i aktivni respiratorni sustavi koji brzo troše kisik. Nitriti do koncentracije od 15 mg/dm³ ne ometaju određivanje, jer se razaraju dodatkom natrijeva azida. Ako su prisutne oksidirajuće ili reducirajuće tvari, kao i suspendirane (raspršene) krutine, preporučuje se mjerenje kisika pomoću elektrode (HRN EN ISO 5814:2013 Kvaliteta vode - Određivanje otopljenog kisika - Elektrokemijska metoda (ISO 5814:2012; EN ISO 5814:2012)).

4.5.1. Princip metode

BPK₅ se određuje u uzorcima vode na temelju razlike u količini otopljenog kisika u uzorku na početku analize te nakon inkubacije od 5 dana na 20 ± 1°C, na tamnom, u potpuno ispunjenim zatvorenim bocama. Udio otopljenog kisika u uzorku određuje se jodometrijskom titracijom.

4.5.2. Priprema uzorka

Uzorak se do početka analize čuva u do vrha napunjenoj hermetički zatvorenoj boci na temperaturi od 0 °C do 4 °C na tamnom. Analizu bi trebalo započeti unutar 24 sata od uzrokovanja.

Uzorak se temperira na 20 ± 2 °C i aerira oko 1 sat da se voda zasiti kisikom. Nakon aeracije uzorak mora odstajati 15 min u otvorenoj boci da se ukloni prezasićenje kisikom. Uzorak se dobro promješa te prelije u boce za analizu, polako da se izbjegne stvaranje mjehurića zraka.

4.5.3. Priprema otopina prema HRN EN 25813:2003 - Određivanje otopljenoga kisika - Jodometrijska metoda

Sumporna kiselina, otopina c ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$) = 2 mol/dm³

Oprezno dodati 500 ml cm³ koncentrirane sumporne kiseline ($\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$) u 500 cm³ vode, uz stalno miješanje.

Reagens alkalijskog jodida i azida

Otopiti 35 g natrijeva hidroksida (NaOH) ili 50 g kalijeva hidroksida (KOH) i 30 g kalijeva jodida (KI) ili 27 g natrijeva jodida (NaI) u približno 50 ml vode. Odvojeno otopiti 1 g natrijeva azida (NaN₃) u nekoliko mililitara vode. Izmiješati dvije otopine i nadopuniti vodom do 100 ml. Pohraniti otopinu u začepljenoj boci od smeđeg stakla. Nakon razrjeđivanja i zakiseljavanja taj reagens ne smije pokazivati nikakvo obojenje u prisutnosti indikatorske otopine (škrob, svježe pripremljena otopina 10 g/dm³).

NAPOMENA: U ovome radu nije bilo potrebno dodavati natrijev azid.

Anhidrid manganova (II) sulfata, 340 g/dm³ (ili manganov sulfat monohidrat, 380 g/dm³)

Ili umjesto navedenih upotrijebiti manganov (II) klorid tetrahidrat, 450 g/dm³ otopine. Svaku otopinu koja nije bistra, treba filtrirati.

Kalijev jodat, c ($1/6 \text{KIO}_3$) = 10 mmol/dm³, standardna otopina

Nekoliko grama kalijevog jodata osušiti na 180 °C. Odvagnuti ($3,567 \pm 0,003$) g i otopiti u vodi. Nadopuniti vodom do 1000 cm³. Otpipetirati 100 ml i razrijediti vodom do 1000 cm³ u odmjerneju tikvici.

Natrijev tiosulfat, standardna volumetrijska otopina, c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 10 mmol cm⁻³

Otopiti 2,5 g natrijeva tiosulfata pentahidrata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u svježe prokuhanjoj i ohlađenoj vodi. Dodati 0,4 g natrijeva hidroksida (NaOH) i razrijediti na 1000 cm³. Pohraniti otopinu u boci od tamnog stakla.

Standardizacija natrijeva tiosulfata:

U Erlenmeyerovoj tikvici otopiti približno 0,5 g kalijeva ili natrijeva jodida (KI ili NaI) u 100 ml do 150 cm³ vode. Dodati 5 cm³ 2 mol/dm³ otopine sumporne kiseline (c (1/2 H₂SO₄) = 2 mol/dm³). Promiješati i dodati 20,00 cm³ standardne otopine kalijeva jodata (c (1/6 KIO₃) = 10 mmol/ dm³). Razrijediti na oko 200 cm³ i odmah titirati oslobođeni jod otopinom natrijeva tiosulfata, uz dodatak indikatorske otopine (škrob, svježe pripravljena otopina 10 g/dm³).

Koncentracija c, izražena u mililitrima po litri, izračuna se prema jednadžbi:

$$c = \frac{6 \cdot 20 \cdot 1,66}{V} \quad (4)$$

gdje je V obujam, u mililitrima, otopine natrijeva tiosulfata utrošenog za titraciju.

Otopinu treba standardizirati svakodnevno.

NAPOMENA: Otopina je priređena iz titrivala te nije bilo potrebno provesti standardizaciju.

Jod, približno 0,005 mol/ dm³ otopine

Otopiti 4 do 5 g kalijeva ili natrijeva jodida u malo vode i dodati približno 130 mg joda. Nakon što se jod otopi, razrijediti vodom na 100 cm³.

4.5.4. Priprema sustava za mjerenje - opis postupka (Jodometrijska metoda)

4.5.4.1. Provjera prisutnosti oksidirajućih ili reducirajućih tvari

Ako se može očekivati da će na rezultate utjecati oksidirajuće ili reducirajuće tvari, uzeti 50 cm³ vode za analizu i neutralizirati je, uz dodatak 2 kapi otopine fenolftaleina (1 g/ dm³ etanolne otopine). Dodati 0,5 cm³ otopine sumporne kiseline (c (1/2 H₂SO₄) = 2 mol/ dm³), nekoliko kristalića (mase oko 0,5 g) kalijeva ili natrijeva jodida i nekoliko kapi indikatorske otopine (Škrob, svježe pripravljena otopina 10 g/dm³).

Ako otopina postane modra, prisutne su oksidirajuće tvari.

Ako otopina ostane bezbojna, dodati 0,2 cm³ otopine joda (približno 0,005 mol/dm³ otopine) i protresti je. Ostaviti da stoji 30 s. Ako otopina ne postane modra prisutne su reducirajuće tvari.

Ako nema ni oksidirajućih ni reducirajućih tvari postupiti kako je dalje opisano.

NAPOMENA: U ispitivanim uzorcima nisu bile prisutne oksidirajuće i reducirajuće tvari.

4.5.4.2. Uzimanje uzorka

Uzeti uzorak u bocu (Winklerova boca) u kojoj će se provesti određivanje, osim ako nije nužno postupiti drugačije.

Napuniti bocu do pretoka, vodeći brigu da se ne promjeni koncentracija otopljenog kisika. Nakon uklanjanja zračnih mjehurića, koji mogu prijanjati uz staklo, odmah fiksirati otopljeni kisik.

4.5.4.3. Fiksiranje kisika

Nakon uzimanja uzorka, po mogućnosti na samom mjestu uzrokovanja, u bocu s uzorkom odmah dodati 2 cm³ otopine manganova (II) sulfata (340 g/ dm³) i 2 cm³ alkalijskog reagensa (reagens alkalijskog jodida i azida). Dodati točnu masu staklenih kuglica za mješanje i izračunati volimen koji kuglice zauzimaju te reagense ispod površine uzorka upotrebljavajući pipete s uskim vrhom. Oprezno začepiti bocu da ne ostanu zračni mjehurići. Okrenuti bocu nekoliko puta gore-dolje da se sadržaj dobro promiješa. Pustiti da se nastali talog slegne. Nakon uzimanja uzorka, po mogućnosti na samom mjestu uzrokovanja, u bocu s uzorkom odmah dodati 2 cm³ otopine manganova (II) sulfata (340 g/ dm³) i 2 cm³ alkalijskog reagensa (reagens alkalijskog jodida i azida). Dodati točnu masu staklenih kuglica za mješanje i izračunati volimen koji kuglice zauzimaju te reagense ispod površine uzorka upotrebljavajući pipete s uskim vrhom. Oprezno začepiti bocu da ne ostanu zračni mjehurići. Okrenuti bocu nekoliko puta gore-dolje da se sadržaj dobro promiješa. Pustiti da se nastali talog slegne tijekom barem 5 min i potom opet promiješati okretanjem gore-dolje kako bi se osiguralo da je mješavina homogena. Ako je uzorak zaštićen od svjetla, uzorak se može pohraniti do 24 sata.

4.5.4.4. Oslobađanje joda

Provjeriti je li se nastali talog slegao i nalazi li se u donjoj trećini boce. Polagano dodati 1,5 ml otopine sumporne kiseline ($c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/dm}^3$), začepiti bocu i protresti dok se talog potpuno ne otopi, a jod jednakomjerno raspodijeli (otopina požuti).

4.5.4.5. Titracija

Prenijeti sadržaj boce ili alikvotni dio (obujam V_1) u Erlenmeyerovu tikvicu ili staklenu čašu odgovarajuće veličine. Titrirati otopinom natrijeva tiosulfata dok otopina ne postane svjetlo žuta te dodati svježe priređenu otopinu škroba. Titrirati dok se ne izgubi modra boja škroba i zabilježiti volumen utrošene standardne otopne natrijeva tiosulfata.

4.5.4.6. Izražavanje rezultata

Sadržaj otopljenog kisika, izražen u miligramima kisika po litri, dan je izrazom:

$$\frac{M_r V_2 c f_1}{4 V_1} \quad (5)$$

gdje je:

M_r relativna molekulska masa kisika ($M_r = 32$)

V_1 obujam, u cm^3 , ispitivanog uzorka ili alikvotnog dijela ($V_1 = V_0$ ako je titriran cjelokupan sadržaj boce)

V_2 obujam, u cm^3 , otopine natrijeva tiosulfata koji je upotrijebljen za titraciju sadržaja boce ili alikvotnoga dijela

c stvarna koncentracija natrijeva tiosulfata, izražena u milimolima po dm^3

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V^*} \quad (6)$$

gdje je:

V_0 obujam, u cm^3 , boce (Winklerova boca)

V^* zbroj obujma otopine manganova (II) sulfata (2 cm^3), alkalijskog reagensa (2 cm^3) i volumena staklenih kuglica

Rezultat se izražava na jedno decimalno mjesto.

4.6. Određivanje biokemijske potrošnje kisika u vodama pomoću OxyTop uređaja

Navedeni postupak se koristi za određivanje biološke potrošnje kisika nakon 5 dana (BPK_5) uzorka otpadne vode pomoću mjerenja u OxiTop bocama s manometrima (OxiTop mjerne glave).

4.6.1. Priprema otopina 1, 2, 3 i 4 za vodu za razrjeđivanje

Reagensi se mogu pripremiti unaprijed i čuvati u staklenoj boci s oznakom na 4°C (u hladnjaku) a pripremaju se kako je navedeno u poglavlju 4.4.1.

4.6.2. Priprema vode za razrjeđivanje

Priprema se pomoću aparature za aeriranje prikazane na slici 13., a postupak je opisan u poglavlju 4.4.1. Za potrebe mjerenja korištena je boca od 5 dm^3 .



Slika 13. Aeriranje vode za razrjeđivanje

Sukladno očekivanim BPK_5 vrijednostima, određuje se količina ispitnog uzorka i količina vode za razrjeđenje za mjerenja u OxyTop sustavu, prema tablici 7. BPK_5 vrijednost u uzorku se procjenjuje na osnovu prethodno određenog permanganatnog indeksa (tablica 7.) ili određivanjem KPK vrijednosti. Okvirna vrijednost BPK se procjenjuje kao oko 80% vrijednosti

KPK. Prema literaturi, očekivane BPK₅ vrijednosti za vode iz praonica se nalaze u širokom rasponu od 200 - 1000 mg BPK₅ dm⁻³ (vidjeti poglavlje 2.4.1.1.). Iz tablice 8., potrebno je također odrediti i broj kapi ATU (vidjeti poglavlje 3.3.2.).

Tablica 8. Potreban volumen vode za razrjeđivanje u uzorku za ispitivanje BPK₅

Očekivana vrijednost BPK ₅ (mg dm ⁻³)	Volumen ukupni V _{total} (cm ³)	Volumen uzorka (cm ³)	Volumen vode za razrjeđivanje za svaki uzorak (cm ³)	Volumen slijepa probe (voda za razrjeđenje) (cm ³)	Koeficijent pretvorbe za očekivani BPK ₅ , F	ATU (broj kapi)
0-40	432,0	216,0	216,0	436,0	1	9
0-80	365,0	182,5	182,5	365,0	2	7
0-200	250,0	125,0	125,0	250,0	5	5
0-400	164,0	82,0	82,0	48,5	10	3
0-800	97,0	48,5	48,5	97,0	20	2
0-2000	43,5	21,75	21,75	43,5	50	1
0-4000	22,7	11,35	11,35	22,7	100	1

4.6.3. Priprema boca za inkubaciju

Prije korištenja svaku je bocu potrebno prvo isprati vodovodnom, a zatim i destiliranom vodom te nakon toga pustiti da se dobro osuši. Nakon što su se boce osušile u njih je dodaju uzorci za ispitivanje na način da se pipetom dodaje isti volumen uzorka za ispitivanje i vode za razrjeđivanje. Od šest boca jedna se stavlja sa strane i u nju se pipetom dodaje ukupan volumen samo vode za razrjeđivanje te će ona predstavljati slijepu probu. Zatim je u svaku bocu potrebno dodati 2- 3 kapi inhibitora za nitrifikaciju (ATU) te po jedan magnetski mješač, a nakon toga se na vrh grla svake boce stavlja jedan gumeni tobolac u koji je potrebno ubaciti 2-3 granule NaOH.

4.6.4. Priprema OxiTop mjernih glava

Kada su boce napunjene uzorcima potrebno je svaku OxiTop mjernu glavu postaviti na bocu za inkubaciju i zavrnuti. Radi lakšeg rukovanja preporuča se da se sve potrebne radnje na OxiTop mjernim glavama obave prije postavljanja na boce.

Prije spajanja na Multi 3630/ 3620 multimetar potrebno je izbrisati sve prethodno izmjerene podatke na OxiTop mjernim glavama, pritiskom na tipku M pri čemu se na zaslonu pokaže „00“. Zatim pritiskom tipki ▲ ▼ te duljim držanjem na OxiTop mjernoj glavi zasvijetli zelena LED lampica te je omogućeno spajanje na multimetar. Kada se OxiTop mjerna glava poveže sa Multi 3630/ 3620 IDS multimetrom potrebno ju je postaviti na bocu za inkubaciju i zavrnuti te isto ponoviti s ostalim mjernim glavama.



Slika 14. Multimetar Multi 3630/ 3620 IDS

Priprema Multi 3630/ 3620 IDS multimetra

Prije samog početka mjerenja potrebno je provjeriti je li baterija uređaja puna. Multimetar se uključuje pritiskom na tipku F1 kako bi se generirao novi komplet uzoraka. Zatim se otvara izbornik u kojem je potrebno odabrati način mjerenja, koji je u ovom slučaju „BPK standard“. Nakon odabira načina mjerenja, potrebno je odrediti ime kompleta uzoraka u izborniku koji se pojavi. Pritiskom na tipku F1 odabire stvaranje novog uzorka unutar kompleta te nakon određivanja imena ponovnim pritiskom na tipku F1 odabire se povezivanje OxiTop mjerne glave za uzorak koji smo odredili sa Multi 3630/ 3620 IDS multimetrom. Također za uspješno povezivanje potrebno je na OxiTop mjernog glavi pritisnuti tipku ▲ ▼ pri čemu na njoj zasvijetli zelena lampica što znači da je OxiTop mjerena glava povezana sa multimetrom. Nakon toga pritiskom na „Accept measuring Head“ („Prihvati mjernu glavu“) potvrđuje se povezanost te se sinkroniziraju vrijeme i datum na OxiTop mjernoj glavi sa vremenom i datumom na multimetru.

Navedeni postupak se ponavlja i s preostalim OxiTop mjernim glavama, kojih je u ovom slučaju 6. Kada je svih 6 mjernih glava povezano na multimetru je potrebno pritisnuti tipku ESC pri čemu je uređaj vraćen korak unazad, a na zaslonu se prikazuju postavke za komplet uzoraka koji je stvoren. U izborniku koji se zatim prikazuje odabire se funkcije „Start measurement“, odnosno „Započni mjerenje“. Početak mjerenja uočljiv je na OxiTop mjernim glavama kada LED lampice na mjernim glavama zasvjetle u ružičastoj boji te je boce za inkubaciju potrebno staviti na magnetsku mješalicu koja se nalazi u inkubatoru (slika 15). S obzirom da ovakva vrsta ispitivanja zahtjeva strogo kontrolirane uvjete, temperatura unutar inkubatora mora biti 20 °C te se vrata inkubatora ne smiju često otvarati i zatvarati.



Slika 15. Boce za inkubaciju na magnetskoj mješalici u inkubatoru

Budući da se za ispitivanje koristi Multi 3630/ 3620 IDS multimetar, inkubator nije potrebno otvarati jer su sve OxiTop mjerene glave bežično povezane s njim te je na njegovom ekranu moguće pratiti sve brojčane i grafičke rezultate ispitivanja već nakon 24 sata nakon što je započeto mjerenje. Mjerenje na OxiTop mjernim glavama započinje onog trena kada je u bocama postignuta zadana temperatura uzoraka u boci (20 °C).

Nakon pet dana, kada je ispitivanje završeno, očitavaju se brojčani i grafički rezultati koje daje svaka OxiTop mjerna glava. Također je moguće vidjeti zasebno rezultate za svaki od pet dana, kao i konačni rezultat.

Nakon očitavanja vrijednosti, potrebno je preračunati vrijednost BPK_5 temeljem slijedećeg izračuna:

$$BPK_{5\text{ blank}} (\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}) = M_{\text{blank}} \cdot F \quad (7)$$

gdje je:

M_{blank} - izmjerena vrijednost slijepe probe nakon 5 dana, prikazane na OxyTop mjernoj glavi
 F - Koeficijent pretvorbe za očekivani BPK_5 , iz tablice 8.

$$BPK_{5\text{ uzorak}} (\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}) = \frac{M_{\text{uzorka}} * F * (V_{\text{uzorka}} + V_{\text{vode za razrjeđivanje}})}{V_{\text{vode za razrjeđivanje}}} - BPK_{\text{blank}} \quad (8)$$

gdje je:

M_{uzorka} - izmjerena vrijednost nakon 5 dana, prikazane i očitane s OxyTop mjerne glave

V_{uzorka} - volumen ispitivanog uzorka

$V_{\text{vode za razrjeđivanje}}$ - volumen vode za razrjeđivanje

4.7. Određivanje deficita kisika

Deficit kisika (D , izražen kao $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$) se opisuje kao razlika između izmjenog sadržaja kisika i sadržaja kisika u stanju zasićenja pri određenoj temperaturi. Ravnotežna konstanta prema Henryevom zakonu pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ iznosi vrijednost $1,36 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ [31]. Obzirom da u suhom zraku parcijalni tlak kisika, p_{O_2} , iznosi $0,21 \text{ atm}$, slijedi da je teorijska vrijednost (zasićenje kisika, DO_{zas}) za topljivost kisika **pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ $9,1 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$** vode. Deficit kisika se stoga računa kao:

$$D = DO_{\text{zas}} - DO_{\text{izmjeran}} \quad (9)$$

Lako se može zamijetiti da negativna vrijednost deficita nastaje kada je izmjerena vrijednost otopljenog kisika (DO_{izmjeran}) veća od teorijske vrijednosti zasićenja ($DO_{\text{izmjeran}} > DO_{\text{sat}}$). To se dešava u rijekama i jezerima u stajaćim i mirnim vodama kada alge i makrofiti pod utjecajem sunčeve svjetlosti fotosintezom proizvode kisik. Ovo prezasićenje se može smanjiti pojavom turbulencija (brzaci, valovi, vodopadi).

5. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome su radu prikazane praktične smjernice za izvedbu dviju odabranih metoda u svrhu određivanja kisika otopljenog u vodi: metoda po Winkleru i respirometrijska metoda upotrebom OxyTop mjernog sustava.

U prvom dijelu istraživanja provedena su preliminarna mjerenja koja su trebala ukazati na način pripreme uzoraka vode za analizu ali i za primjenjivost odabranih metoda.

Kao kontrolna otopina koristila se otopna glukoza-glutaminske kiseline (GGK) čiji je teorijski utrošak kisika nakon 5 dana $210 \pm 40 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$. Ispitivanja su također provedena s aeriranim i neaeriranim uzorcima vode kako bi se istražio utjecaj zasićenja kisikom na rezultate.

Rezultati su prikazani u tablicama 9. i 10.

Tablica 9. Količina kisika određena Winklerovom metodom - 0. dan

Uzorak	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{O}_2) / \text{mg dm}^{-3}$
Aerirana voda (slijepa proba)	30,9	0,01	8,5
Kontrolna otopina GGK	/*	0,01	/*
Nerazrijeđen uzorak vodovodne vode	33,9	0,01	9,4
Razrijeđen uzorak vodovodne vode**	/*	0,01	/*

*nemjerljiva vrijednost uslijed prevelikog utroška $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

** 125 cm^3 vodovodna voda + 375 cm^3 aerirane vode

Tablica 10. Količina kisika određena Winklerovom metodom - 5. dan

Uzorak	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{O}_2) / \text{mg dm}^{-3}$
Aerirana voda (slijepa proba)	/*	0,01	/*
Kontrolna otopina GGK	8,5	0,01	2,4
Nerazrijeđen uzorak vodovodne vode	40,3	0,01	11,2
Razrijeđen uzorak vodovodne vode*	37,7	0,01	10,5

*nemjerljiva vrijednost uslijed prevelikog utroška $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Iz prikazanih rezultata uočava se da se rezultati mjerenja ne podudaraju s očekivanim vrijednostima. Naime, temeljem Henryjeva zakona, teorijska vrijednost kisika otopljenog u vodi

pri 20 °C je 9,1 mg O₂ dm⁻³. Iz tablice 10. se uočava da su vrijednosti otopljenog kisika za uzorke 2. i 3. višestruko premašeni u odnosu na teorijsku vrijednost. Uzevši u obzir princip metode određivanja kisika (poglavlje 4.5.4.), nakon 5 dana vrijednost otopljenog kisika trebala smanjiti uslijed respirometrijske potrošnje. U realnim sustavima takve su vrijednosti moguće jedino u prirodnim prijemnicima gdje je uslijed pojačane aktivnosti autotrofnih organizama došlo do intenzivnije fotosinteze ili pak u tehnološkim procesima gdje se provodi postupak aeriranja.

Upravo iz ovog razloga provela su se daljnja ispitivanja u kojima se istraživao utjecaj aeracije na uzorke vode. Aeracija uzorka vode provodi se u svrhu osiguravanja dovoljne količine kisika mikroorganizmima za respiraciju. Rezultati određivanja količine kisika prisutnog u uzorcima vode su prikazani u tablicama 11. i 12. Najviša vrijednost količine otopljenog kisika na početku ispitivanja (0-ti dan) određena je za uzorak 3., što je i očekivano s obzirom da se radi o uzorku aerirane vode. Slično vrijedi i za uzroke 2. i 5., koji su razrijeđeni aeriranom vodom.

Tablica 11. Količina kisika određena Winklerovom metodom - 0. dan

Uzorak	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{O}_2) / \text{mg dm}^{-3}$
Kontrolna otopina GGK	26,1	0,01	7,5
Kontrolna otopina GGK_aerirana voda (1:1)	29,8	0,01	8,3
Aerirana voda	33,7	0,01	9,3
Vodovodna voda	26,9	0,01	7,5
Vodovodna voda_aerirana voda (1:1)	28,9	0,01	8,3

Tablica 12. Količina kisika određena Winklerovom metodom - 5. dan

Uzorak	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{cm}^3$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{mol dm}^{-3}$	$m(\text{O}_2) / \text{mg dm}^{-3}$
Kontrolna otopina GGK	17,3	0,01	4,8
Kontrolna otopina GGK_aerirana voda (1:1)	6,5	0,01	1,8
Aerirana voda	32,5	0,01	9,1
Vodovodna voda	25,9	0,01	7,2
Vodovodna voda_aerirana voda (1:1)	27,7	0,01	7,7

Nadalje, kako bi se usporedili rezultati potrošnje kisika za različite uzorke voda u tablici 13. prikazana je količina potrošenog kisika $DO_{izmjereno}$ i deficita kisika D određena metodom po Winkleru.

Tablica 13. Količina potrošenog kisika $DO_{izmjereno}$ i deficita kisika D određena metodom po Winkleru

Uzorak	$m_0 (O_2) /$ $mg dm^{-3}$	$m_5 (O_2) /$ $mg dm^{-3}$	$DO_{izmjereno} /$ $mg O_2 dm^{-3}$	D / $mg O_2 dm^{-3}$
Kontrolna otopina GGK	7,5	4,8	2,7	6,4
Kontrolna otopina GGK_aerirana voda (1:1)	8,3	1,8	6,5	2,6
Aerirana voda	9,3	9,1	0,2	8,9
Vodovodna voda	7,5	7,2	0,3	8,8
Vodovodna voda_aerirana voda (1:1)	8,3	7,7	0,6	8,5

* Deficit kisika D određen je prema jednadžbi (9) gdje topljivost kisika pri 20 °C iznosi 9,1 mg $O_2 dm^{-3}$

DO vrijednost za uzorak 2 značajno odskaka zbog razrjeđenja kontrolne otopine aeriranom vodom koja je bogata kisikom. Kombinacija dovoljne količine kisika i nutrijenta pogoduje nekontroliranom razmnožavanju prisutnih mikroorganizama. Budući da su prisutni mikroorganizmi potrošili gotovo sav dostupni otopljeni kisik, nije moglo doći do fiksacije kisika u manganov (II) hidroksid i stvaranja smeđeg taloga (poglavlje 3.2.1.: reakcija (III)-(V), slika 16.). Također, viša vrijednost DO izmjerena je i za otopinu standarda. Kao otopina standarda koristi se vodena otopina glukoza-glutaminska kiselina, koju mikroorganizmi koriste u prehrani kao izvor ugljika i dušika. Suprotno tome, niske vrijednosti DO određene su za uzorke 3, 4 i 5. Ovakvi rezultati u skladu su s očekivanjima s obzirom da se u njima ne nalaze organske tvari koje bi se mogle koristiti kao izvor energije u procesu respiracije.



Slika 16. Uzorci za izpitivanje- 5. dan (Winklerova metoda)

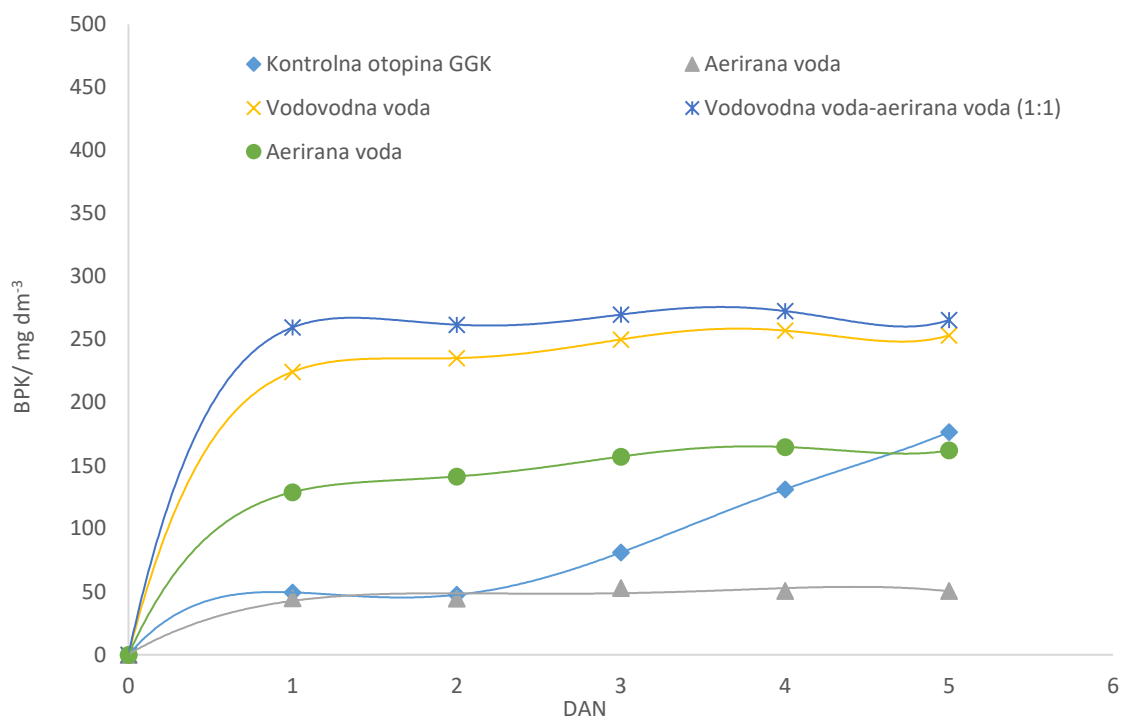
Naposljetku je provedeno određivanje biokemijske potrošnje kisika za iste uzorke voda OxiTop mjernim sustavom. Test biokemijske potrošnje kisika proveden je u svrhu procjene koncentracije biološki razgradive organske tvari u uzorcima prijemnih voda. U biokemijskom smislu, mikrobna respiracija je metabolički proces proizvodnje adenzin trifosfata (ATP) u kojemu organski ili anorganski spojevi služe kao krajnji akceptor elektrona (npr. kisik, nitrat, sulfat). Tijekom procesa respiracije donor elektrona (organska tvar) prelazi u prisutnosti mikroorganizama u oksidirani oblik (CO_2), a akceptor elektrona (O_2) u reducirani (H_2O). Na taj način mikroorganizmi pretvaraju energiju kemijske veze organskih tvari u visokoenergetske fosfatne veze ATP-a, koje se potom koriste za sintezu različitih molekularnih komponenti potrebnih za rast, održavanje i umnažanje bakterijskih stanica. Dakle, mjerenje proizvodnje CO_2 dovodi se u direktnu vezu s generiranjem energije, odnosno metabolizmom prisutnih organskih zagađivala [43].

Rezultati su izračunati prema jednadžbi (8) i prikazani su u tablici 14 i na slici 17.

Tablica 14. BPK određena OxiTop mjernim sustavom - 0.-5. dan

uzorak	BPK / mg dm ⁻³				
	1.dan	2.dan	3.dan	4.dan	5.dan
Kontrolna otopina GGK	49,5	47,6	81,1	131,2	176,7
Kontrolna otopina GGK-aerirana voda (1:1)	273	329,5	7613,5*	8324*	8543,5*
Aerirana voda	44,8	44,7	52,9	50,8	50,7
Vodovodna voda	224,5	235,3	250,1	257,1	253,4
Vodovodna voda-aerirana voda (1:1)	259,6	261,8	269,8	272,6	265,5
Aerirana voda	129,0	141,4	157,2	164,8	162,1

*izvan mjernog područja



Slika 17. Dobivene vrijednosti potrošnje kisika tijekom 5 dana OxiTop mjernim sustavom

Ispornost metode za određivanje BPK OxiTop mjernim glavama potvrđena je određivanjem BPK vrijednosti za otopinu standarda glukoza-glutaminska kiselina. Dobivena vrijednost BPK_5 iznosi $176,7 \text{ mg dm}^{-3}$ što dogovara dozvoljenim odstupanjima BPK vrijednosti za standard ($210 \pm 40 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$).

Kao što je i u prethodnim ispitivanjima (Winklerova metoda) utvrđeno, najviša odstupanja određena su za uzorak kontrolne otopine GGK uz dodatak aerirane vode. Provođenjem procesa aeracije uzorka, koji je prethodno sadržavao sve potrebne nutrijente za normalno funkcioniranje bakterijskih stanica, uvedena je velika količina otopljenog kisika. Upravo ovakvi uvjeti pogoduju povećanoj staničnoj aktivnosti mikroorganizama. Povećana stanična aktivnost najviše se očituje u procesu stanične respiracije prilikom čega dolazi do oslobađanja velike količine CO_2 koju detektira OxiTop mjerni sustav. Stoga se može zaključiti da rezultati dobiveni metodama određivanja kisika po Winkleru i OxiTop mjernim glavama mogu ukazati da je u ispitivanim uzorcima vode prisutna i organska tvar.

Suprotno očekivanome, rezultati za uzorke vodovodne vode kao i vodovodne vode uz dodatak aerirane vode poprimaju gotovo identične vrijednosti. Naime, rezultati bi se trebali razlikovati, obzirom da je u uzorku dodana određena količina aerirane vode, čime je osigurana dostatna količina kisika i nutrijenata potrebnih za staničnu respiraciju i umnažanje. Nadalje, suprotno očekivanjima izmjena BPK vrijednost za uzorak vodovodne vode veća je u odnosu na

standard. Uzorci vodovodne vode već prvog dana pokazuju značajnu potrošnju kisika, koja se nije znatno promijenila daljnjom inkubacijom. Ovakvi rezultati mogu se protumačiti prisutnošću organske tvari u uzorcima, a koje mikroorganizmi, kao žive tvari, troše za respiraciju. Treba napomenuti da količina prisutnih mikroorganizama u uzorcima nije parametar koji se može lako kontrolirati stoga nije uzet u obzir u ovom radu.

Kontradiktorni rezultati BPK eksperimenta mogu se tumačiti na sljedeći način. Jedini izvor O_2 je onaj prisutan na početku, što može dovesti samo do djelomične oksidacije u slučaju da koncentracija padne ispod $2 \text{ mg } O_2 \text{ dm}^{-3}$. S obzirom da ograničavajuću vrijednost BPK ($7 \text{ mg } O_2 \text{ dm}^{-3}$) provodi se razrjeđivanje uzoraka otpadnih voda. Upravo ovo razrjeđivanje dovodi do jednog od glavnog problema, a to je nedostatak nutrijenata (Mg, Ca, Fe) potrebnih za rast i umnažanje mikroorganizama. A budući da test izravno ovisi o aktivnosti bakterija, može doći do nižih BPK vrijednosti. Stoga neophodno je osigurati dovoljno veliku populaciju mikroorganizama koji bi oksidirali prisutnu organsku tvar naciepljivanjem uzorka vode.

Rezultati provedenih istraživanja su pokazali da posebnu pažnju treba obratiti na prethodnu obradu uzorka. S obzirom na to da na sastav otpadnih voda iz praonica, koje sadrže veliku količinu suspendiranih tvari (netopljive komponente detergenta), nužno je provesti membransku filtraciju. Kao što su prethodna istraživanja pokazala otpadne vode nakon procesa pranja okarakterizirane su povišenom pH vrijednošću, elektrovodljivošću i mutnošću. Budući da je prisutnost CO_2 u plinskoj fazi povezana sa karbonatno-bikarbonatom ravnotežom u vodi, potrebno je provesti i kontrolu pH vrijednosti uzorka kao i elektrovodljivosti te sadržaj karbonata/ bikarbonata. Nadalje, ekstremna temperatura i pH vrijednosti uzorka voda iz procesa pranja, uzrokuju stanični stres i na taj način inhibiraju rast i umnažanje mikroorganizama. Stoga je potrebno prethodno korigirati temperaturu na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i pH vrijednost u rasponu od 6,5 do 7,5. U slučaju da je uzorak prezasićen kisikom potrebno je provesti deoksigenaciju na način da se aerira čistim komprimiranim zrakom. Ponekad je teško razlikovati različite biološke procese u kojima dolazi do potrošnje kisika. Pored heterotrofne potrošnje kisika dolazi i do oksidacije anorganske tvari (NH_4^+ , S^{2-} , Fe^{2+}). Nitrificirajuće bakterije koriste značajnu količinu otopljenog kisika u svrhu ugradnje i oksidacije amonijevih iona tako mijenjajući BPK vrijednost. Međutim, nitrifikacija se sprječava dodatkom inhibitora, poput alitiouree.

Također, uzimajući u obzir nelogičnost rezultata potrebno je provesti daljnja istraživanja u svrhu utvrđivanja ponovljivosti respirometrijske metode određivanja kisika OxyTop mjernim sustavom. Eksperimentu je potrebno pristupiti na način da se mjeri BPK vrijednost više istovjetnih uzoraka vode u razmacima tijekom inkubacije. To bi značilo da se u intervalu od 1. do 5. dana uzima najmanje 5 do 8 paralelnih uzoraka za svaki pojedini dan.

6. ZAKLJUČAK

Voda kao jedan od najvrjednijih prirodnih resursa predstavlja osnovu za normalno odvijanje života. Gospodarenje otpadnim vodama predstavlja bitan faktor u očuvanju čiste vode. Stoga je praćenje kvalitete voda jedan od glavnih čimbenika očuvanja tog vrijednog resursa. Jedan od najvažnijih parametara kvalitete vode je i sadržaj kisika otopljenog u vodi. Otpadne vode iz procesa pranja tekstilnih materijala sadržavaju povećanu količinu anorganskih i organskih zagađivala, koji pak utječu na sadržaj kisika otopljenog u vodi. Upravo taj otopljeni kisik mikroorganizmi koriste u procesu respiracije i razgradnje prisutnih zagađivala, s naglaskom na organsku tvar.

Ovaj rad predstavlja prikaz preliminarnih rezultata ispitivanja dviju odabranih metoda u svrhu određivanja kisika otopljenog u vodi: metoda po Winkleru i respirometrijska metoda korištenjem OxyTop mjernog sustava. Na temelju dobivenih rezultata prepoznate su ključne smjernice za poboljšanje metoda određivanja kisika u vodama, s naglaskom na vode nakon pranja tekstila:

- Posebnu pažnju potrebno je usmjeriti na prethodnu obradu uzorka. Uzorak je potrebno prethodno podvrgnuti membranskoj filtraciji u svrhu uklanjanja zaostalih netopljivih komponenti deterdženta
- Nadzirati temperaturu i pH vrijednost ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $6,5 < \text{pH} < 7,5$) kako bi se osigurali optimalni uvjeti za rast i umnažanje mikroorganizama
- Osigurati najcjepljivijem dovoljno veliku populaciju bakterija kao i dovoljno hranjivi medij nužan za rast i umnažanje bakterija.
- Provesti inhibiciju oksidacije dušikovih spojeva dodatkom inhibitora nitrifikacije (aliltiourea)
- Za uzorke s povećanom fotosintetskom aktivnošću (povećana koncentracija otopljenog kisika) provodi se deoksigenacija na način da se uzorak aerira čistim komprimiranim zrakom
- Ispitati ponovljivost rezultata dobivenih respirometrijskom metodom određivanja kisika OxyTop mjernim sustavom

7. LITERATURA

- [1] Napper, I., E.; Thompson, R., C.: Release of synthetic microplasticplastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions, *Marine Pollution Bulletin*, 112(2016), 39-45
- [2] C. D. Rummel i sur., Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **4** (2017), 258-276].
- [3] Bronić, I. K.: Kruženje ugljika i vode u prirodi praćeno izotopima, dostupno na: <https://www.bib.irb.hr/302336/download/302336.KraicarBronic-ljetenaskola2007.pdf> , pristupljeno 17.02.2022.
- [4] Pimentel, D., Houser, J., Preiss, E., White, O., Fang, H., Mesnick, L., Barsky, T., Tariche, S., Schreck, J., Alpert, S., *Water Resources: Agriculture, the Environment, and Society*, *BioScience*, **47** (1997), 97–106
- [5] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/0f959e7d-cd12-413c-adce-29e1ac8a4596/voda-na-zemlji.html>, pristupljeno 17.02.2022.
- [6] Briški, F.: interna skripta za studente prediplomskih studija Ekoinženjerstva i Kemijskog inženjerstva, Zaštita okoliša, kolegij Zaštita okoliša, Zagreb, akademska godina 2012./2013.
- [7] Vojnović, B.: Otpadne vode tekstilne industrije, *radni materijali sa predavanja iz predmeta „Otpadne vode tekstilne industrije“*, Procesi obrade otpadnih voda, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, akad.god. 2021./2022.
- [8] Cheremisinoff, P. N.: *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*, Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-7498-9, United States of America, 2002.
- [9] Radojević, M., Bashkin, V.N.: *Practical environmental analysis*, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, ISBN 0-85404-594-5, Cambridge UK, 1999.
- [10] Yusuf, M.: *Handbook of Textile Effluent Remediation*, Pan Stanford Publishing, ISBN 978-0-429-50547-8, Singapore, 2018.
- [11] Bisschops, I., Spanjers, H., Literature review on textile wastewater characterisation, *Environmental Technology*, **24**, Pp 1399-1411

- [12] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), 2017.
- [13] Vojnović, B.: Otpadne vode tekstilne industrije, *radni materijali sa predavanja iz predmeta „Otpadne vode tekstilne industrije“*, Parametri kvalitete voda, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, akad.god. 2021./2022.
- [14] Soljačić, I.; Pušić, T.:Njega tekstila: Čišćenje u vodenim medijima, TTF, ISBN 953-7105-08-3, Zagreb, 2005
- [15] Šostar-Turk, S., Petrinić, I. i Simonič, M., Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration, *Resou. Conser. Recyc.*, **44** (2005) 185–196
- [16] Ciabatti, I., Cesaro, F., Faralli, L., Fatarella, E., Tognotti, F., Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater, *Desalination*, **245** (2009) 451–459
- [17] Braga, J.K., Varesche, M. B. A., Commercial Laundry Water Characterisation, *American Journal of Analytical Chemistry* **5** (2014)1, 8-16
- [18] NN 26/2020, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda
- [19] Kolbe, S., Mikroplastika ili mikrovlakna? – konceptijska zabuna, *Tekstil*, **67** (2018) 7-8, 235-236
- [20] <https://www.index.hr/vijesti/clanak/cestice-plastike-nadjene-visoko-u-troposferi/2328390.aspx>, pristupljeno 27.02.2022.
- [21] Europski parlament – Glasnogovornik: Jaume Duch Guillot, Utjecaj proizvodnje tekstila i tekstilnog otpada na okoliš (infografika), članak 20201208STO93327, dostupno na: https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2020/12/story/20201208STO93327/201208STO93327_hr.pdf, pristupljeno 30.03.2022.
- [22] Fuk, B., Tekstil i veza s onečišćenjem okoliša mikroplastikom, *Sigurnost*, **62** (2020) 2, 191 - 195
- [23] Brodin, M.; Norin, H.; Hanning, A. C.; Persson, C.: Filters for washing machines - Mitigation of microplastic pollution, broj projekta: 1003-09 EnviroPlanning AB 27 533 RISE IVF AB, 2019.
- [24] Manshoven, S., Christis, M., Vercalsteren, A., Arnold, M., Nicolau, M., Lafond, E., Mortensen, L. F., Coscieme L.; Textiles and the environment in a circular economy, Eionet

- Report- ETC/WMGE 2019/6, European Topic Centre Waste and Materials in a Green Economy, European Environment Agency (2019)
- [25] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20201208STO93327/utjecaj-proizvodnje-tekstila-i-tekstilnog-otpada-na-okolis-infografika>, pristupljeno 27.02.2022.
- [26] Manshoven, S. i sur., Textiles and the environment in a circular economy, članak, Eionet Report- ETC/WMGE 2019/6
- [27] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181116STO19217/mikroplastika-izvori-posljedice-rjesenja>, pristupljeno: 30.03.2022.
- [28] <https://www.nytimes.com/wirecutter/blog/reduce-laundry-microfiber-pollution/>, pristupljeno: 30.03.2022.
- [29] https://kindehumans.com/product/cora-ball/?gclid=CjwKCAjwve2TBhByEiwAaktM1DMv8Ih1Dces07CFy4KwumiB7bcMhz81jELgDk-khIipWUZmeQjOYRoC36MQAvD_BwE, pristupljeno: 15.04.2022.
- [30] <https://earthhero.com/products/home/guppyfriend-guppyfriend-microwaste-washing-bag/>, pristupljeno: 15.04.2022.
- [31] Sander, R. : Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmos. Chem. Phys.*, **15** (2015) 8, 4399–4981, doi:10.5194/acp-15-4399-2015
- [32] Tedeschi, S.: Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, ISBN 953-96085-8-9, Zagreb, 1997.
- [33] https://www.engineeringtoolbox.com/air-solubility-water-d_639.html; pristupljeno: 05.06.2022.
- [34.] Baird, C., *Environmental chemistry*, W.H.Freeman and Co, New York (1999), 421-427
- [35] Radojević, M., Bashkin, V.: *Practical Environmental Analysis*, Chapter 4. Water analysis, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999, str. 188-192.
- [36] Eškinja, I; Šoljić, Z.: Kvalitativna anorganska kemijska analiza; Sveučilišna naklada d.o.o. Zagreb; ISBN 86-7819-002-7, Zagreb (1992)
- [37] <https://hr.hach.com/parameters/dissolved-oxygen#whymeasure>, pristupljeno 1.9.2022.
- [38] F.Briški: Zaštita okoliša, FKIT i Element d.o.o., Zagreb, 2016.

- [39] T.Strmečki, Diplomski rad: Karakterizacija čestica iz efluenta od pranja poliesterskih tekstilija, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, 2021.
- [40] <https://ru-ve.hr/proizvod/biolo-scaron-ka-potro-scaron-nja-kisika-bpk-samo-testiranje-90-198>, pristupljeno: 30.03.2022.].
- [41] [https://www.camlab-co-uk.translate.google.com/oxitop-respirometers? x tr sl=en& x tr tl=hr& x tr hl=hr& x tr pto=op,sc,](https://www.camlab-co-uk.translate.google.com/oxitop-respirometers?x_tr_sl=en&x_tr_tl=hr&x_tr_hl=hr&x_tr_pto=op,sc) pristupljeno: 30.03.2022.]
- [42] http://inspectapedia.com/septic/BOD_Curve_025_USGS.jpg , pristupljeno: 01.09.2022.
- [43] Herceg,N., Matošić, M., Ćurko, J., Mikulić, J., Pavelić, M., Šiljeg, M., Širac, S., Šikić, T., Mijatović I.: Eksperimentalne metode u obradi otpadnih voda (Croatian edition) *Experimental Methods in Wastewater Treatment*, Synopsis d.o.o. Zagreb (2016) ISBN: 978-953-7968-47-2 (Croatia).