

Vremensko praćenje ispiranja komine masline

Srdoc, Tonka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:775456>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VREMENSKO PRAĆENJE ISPIRANJA KOMINE MASLINE

ZAVRŠNI RAD

TONKA SRDOC

Matični broj: 1263

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

VREMENSKO PRAĆENJE ISPIRANJA KOMINE MASLINE

ZAVRŠNI RAD

TONKA SRDOC

Matični broj: 1263

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

MONITORING OF LEACHING OF THE OLIVE POMACE
LEACHATE

BACHELOR THESIS

TONKA SRDOC

Parent number: 1263

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25.9.2019.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Marin Ugrina

VREMENSKO PRAĆENJE ISPIRANJA KOMINE MASLINE

Tonka Srdoc, broj indeksa 1263

Sažetak: U ovom radu ispitani su uzorci komine masline iz dviju uljara Splitsko-dalmatinske županije s različitim procesima proizvodnje. U uzorcima je određen sadržaj vode koji je iznosio 51,2% za uzorak 3-faznog procesa i 67,9% za uzorak iz 2-fazne proizvodnje, a sadržaj organske tvari iznosio je 97,95% za prvi, odnosno 95,47% za drugi uzorak. Ispiranjem uzorka komine masline iz 3-faznog procesa destiliranom vodom tijekom tri dana, dobivena je procjedna voda za svaki dan ispiranja u kojoj je određena pH vrijednost, mutnoća, KPK i BPK₅ te dušik po Kjeldahlu. Nakon prvog dana ispiranja, uzorak procjedne vode komine masline imao je najveće organsko opterećenje koje se očitovalo u KPK vrijednosti od 4736,2 mg O₂/L i BPK₅ od 2650,0 mg O₂/L te mutnoći od 188,0 NTU, pH 4,97 i sadržaju dušika u iznosu od 22,4 mg N/L. Obzirom na dobivene vrijednosti parametara, prema Pravilniku o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda, ispitivana procjedna voda ne bi se smjela ispustiti u površinske vode niti u sustav javne odvodnje bez prethodne obrade. Drugi i treći dan ispiranja komine dao je uzorke sa znatno nižim vrijednostima pokazatelja što ukazuje na opasnost od procjeđivanja otpadnih voda ukoliko se komina ostavi na otvorenom prostoru.

Ključne riječi: komina masline, ispiranje, procjedna voda, energetski potencijal

Rad sadrži: 48 stranica, 13 grafičkih prikaza, 8 tablica, 23 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko	predsjednik
2. doc. dr. sc. Marin Ugrina	član
3. prof. dr. sc. Marina Trgo	član, mentor

Datum obrane: 21. 9. 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf format) pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study Chemical Technology: Environmental protection

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28 from 25th September 2019

Mentor: PhD Marina Trgo, full prof.

Technical assistance: PhD Marin Ugrina, assistant prof.

MONITORING OF LEACHING OF THE OLIVE POMACE LEACHATE

Tonka Srdoc, index no. 1236

Abstract: Two olive mill pomace samples from two Split-Dalmatia county's olive mills with different types of production were characterized. Water content for 3-phased process sample is determined to be 51.2% and 67.9% for 2-phased process sample. Organic matter content has been determined to be 97.95% for the first sample and 95.47% for the second one. By leaching the 3-phased process olive pomace sample with distilled water, three samples of olive pomace leachate were obtained, one for each day of leaching. COD and BOD₅ values of three leachate samples were determined, as well as pH value, turbidity and Kjeldahl nitrogen content. After the first day of leaching, the sample showed the highest organic matter content with extremely high COD value of 4736.2 mg O₂/L and BOD₅ value of 2650.0 mg O₂/L, along with turbidity of 188.0 NTU, pH value of 4.97 and Kjeldahl nitrogen content of 22.4 mg N/L. Considering the given parameters, wastewater must not be released in natural waters nor the sewage system, according to the Croatian Policy of limiting values of wastewater emissions. Second and third day of leaching produced wastewater samples with significantly lower parameters which confirm leaching of the olive pomace as a harmful process in case of exposing of the pomace on unprotected open area.

Keywords: olive pomace, leaching, leachate, environmental effects, energy potential

Thesis contains: 48 pages, 13 figures, 8 tables and 23 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---------------------------------------|----------------|
| 1. PhD Ivana Smoljko, associate prof. | chair person |
| 2. PhD Marin Ugrina, assistant prof. | member |
| 3. PhD Marina Trgo, full prof. | member, mentor |

Defence date: 21. 9. 2020.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta, pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo, u razdoblju od siječnja do rujna 2019. godine.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na strpljenju, susretljivosti i korisnim savjetima te doc. dr. sc. Marinu Ugrini na pomoći i potpori pri eksperimentalnom radu. Također, veliko hvala maslini kao neizostavnom dijelu naših života i nepresušnom izvoru zdravlja i ljepote.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Odrediti sadržaj vode i organske tvari u uzorku komine masline.
2. Na temelju eksperimentalno dobivenih rezultata procijeniti mogućnosti uporabe analizirane komine masline.
3. Provesti ispiranje uzorka komine masline s ciljem dobivanja procjedne vode komine masline.
4. Karakterizirati tri dobivena dnevna uzorka procjedne vode komine masline određivanjem organoleptičkih svojstava, KPK i BPK₅ vrijednosti, sadržaja dušika metodom po Kjeldahlu, pH vrijednosti i mutnoće.
5. Izvesti zaključak o promjeni koncentracije relevantnih parametara u ovisnosti o vremenu.

SAŽETAK

U ovom radu ispitani su uzorci komine masline iz dviju uljara Splitsko-dalmatinske županije s različitim procesima proizvodnje. U uzorcima je određen sadržaj vode koji je iznosio 51,2% za uzorak 3-faznog procesa i 67,9% za uzorak iz 2-fazne proizvodnje, a sadržaj organske tvari iznosio je 97,95% za prvi, odnosno 95,47% za drugi uzorak. Ispiranjem uzorka komine masline iz 3-faznog procesa destiliranom vodom tijekom tri dana, dobivena je procjedna voda za svaki dan ispiranja u kojoj je određena pH vrijednost, mutnoća, KPK i BPK₅ te dušik po Kjeldahlu. Nakon prvog dana ispiranja, uzorak procjedne vode komine masline imao je najveće organsko opterećenje koje se očitovalo u KPK vrijednosti od 4736,2 mg O₂/L i BPK₅ od 2650,0 mg O₂/L te mutnoći od 188,0 NTU, pH 4,97 i sadržaju dušika u iznosu od 22,4 mg N/L. Obzirom na dobivene vrijednosti parametara, prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, ispitivana procjedna voda ne bi se smjela ispustiti u površinske vode niti u sustav javne odvodnje bez prethodne obrade. Drugi i treći dan ispiranja komine dao je uzorke sa znatno nižim vrijednostima pokazatelja što ukazuje na opasnost od procjeđivanja otpadnih voda ukoliko se komina ostavi na otvorenom prostoru.

Ključne riječi: komina masline, ispiranje, procjedna voda, energetski potencijal

SUMMARY

Two olive mill pomace samples from two Split-Dalmatia county's olive mills with different types of production were characterized. Water content for 3-phased process sample is determined to be 51.2% and 67.9% for 2-phased process sample. Organic matter content has been determined to be 97.95% for the first sample and 95.47% for the second one. By leaching the 3-phased process olive pomace sample with distilled water, three samples of olive pomace leachate were obtained, one for each day of leaching. COD and BOD₅ values of three leachate samples were determined, as well as pH value, turbidity and Kjeldahl nitrogen content. After the first day of leaching, the sample showed the highest organic matter content with extremely high COD value of 4736.2 mg O₂/L and BOD₅ value of 2650.0 mg O₂/L, along with turbidity of 188.0 NTU, pH value of 4.97 and Kjeldahl nitrogen content of 22.4 mg N/L. Considering the given parameters, wastewater must not be released in natural waters nor the sewage system, according to the Croatian Policy of limiting values of wastewater emissions. Second and third day of leaching produced wastewater samples with significantly lower parameters which confirm leaching of the olive pomace as a harmful process in case of exposing of the pomace on unprotected open area

Keywords: olive mill pomace, leaching, leachate, energy potential

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Oborinske i procjedne otpadne vode	3
1.1.1. Oborinske otpadne vode s poljoprivrednih površina.....	4
1.2. Poljoprivreda i maslinarstvo u Republici Hrvatskoj	5
1.3. Proizvodnja maslinovog ulja	7
1.4. Komina masline i mogućnosti njenog iskorištavanja	9
1.6. Dobivanje energije iz obnovljivih izvora biomase	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	15
2.1. Analiza uzoraka komine masline	16
2.2. Dobivanje uzoraka procjedne vode komine masline	21
2.3. Analiza dobivenih uzoraka procjedne vode komine masline	22
3. REZULTATI I RASPRAVA	34
3.1. Analiza uzoraka komine masline	35
3.2. Dobivanje uzoraka procjedne vode komine masline	37
3.3. Analiza dobivenih uzoraka procjedne vode komine masline	40
4. ZAKLJUČCI	43
5. LITERATURA	45

UVOD

Industrijalizacija i sve veće potrebe za vodom uzrok su nastajanja velikog broja otpadnih voda različitog sastava koje je prije ispuštanja ili daljnje upotrebe potrebno pročistiti odgovarajućim metodama obrade otpadnih voda. Otpadne vode mogu biti komunalnog i industrijskog podrijetla, a prijetnja su za ekosustave i zdravlje ljudi jer neodgovarajućom sanacijom mogu onečistiti prirodne vodotoke i tlo te ugroziti zdravlje ljudi. Pravilno gospodarenje otpadom vrlo je važan čimbenik u smanjenju nastajanja otpadnih voda opasnih svojstava. Procjedne otpadne nastaju procjeđivanjem kroz slojeve otpada i tla odnoseći sa sobom potencijalno prisutne organske i anorganske spojeve, mikroorganizme i ostale štetne tvari u prirodne prijemnike. Značajan problem predstavljaju procjedne otpadne vode s poljoprivrednih površina koje su izrazito organski opterećene, a zbog sve češće upotrebe pesticida sadrže i visoke koncentracije dušikovih i fosforovih spojeva te se vrlo teško nadziru i prikupljaju.

Poljoprivreda je jedna od najstarijih ljudskih djelatnosti, a njena važnost raste s neprestanim porastom broja stanovnika. Danas je poljoprivreda ograničavajući faktor ekonomskog i gospodarskog razvoja velikog broja zemalja. Područje Mediterana posebno je poznato po dugoj tradiciji maslinarstva koje je još uvijek jedna od važnijih poljoprivrednih grana tih prostora. Za stanovništvo Dalmacije, maslina je najvažnija i najraširenija voćka, a najčešće se koristi za hranu, gradnju i ogrjev. Pri proizvodnji maslinovog ulja, kao otpadni materijal izdvajaju se biljna voda i komina masline. Komina masline smjesa je usitnjenih i smljevenih krutih ostataka ploda masline što obuhvaća dijelove koštice, pulpu i kožicu ploda. Načini zbrinjavanja komine masline kao krutog otpada iz proizvodnje maslinovog ulja nisu regulirani zakonom, ali je sanacija obavezna. Prema tome, komina masline može biti ili vrijedna sekundarna sirovina ili izvor onečišćenja tla i podzemnih voda.

1. OPĆI DIO

1.1. OBORINSKE I PROCJEDNE OTPADNE VODE

Oborinske otpadne vode skupni je naziv za vodu koja je na Zemlju dospjela iz atmosfere ili se kondenzirala iz zraka, a putem do sustava javne odvodnje ili prirodnih prijemnika ispire razna onečišćenja. Ovisno o klimatskim uvjetima i karakteristikama, tj. heterogenosti okoliša, oborinske vode variraju u količini i kakvoći pa je vrlo teško predvidjeti njihov sastav, smjer kretanja i volumen. Ranije su se smatrale uvjetno čistim vodama što se vremenom promijenilo zbog sve većeg onečišćenja zraka i tla.¹

Određena količina onečišćene oborinske vode reciklira se evapotranspiracijom, dio otječe u površinske vodotoke, a ostatak infiltracijom prodire u slojeve tla. Na taj način onečišćenje oborinskih voda može lako dospjeti na udaljenija područja, za koja je takvo onečišćenje nesvojstveno, i tamo izazvati značajne ekološke i gospodarske probleme.¹

Obzirom na sve veću urbanizaciju, oborinske vode često sadrže spojeve naftnih derivata koji se otapaju u vodi ispiranjem prometnica. Osim prijenosa gradskog onečišćenja u vodne recipijente, oborinske vode mogu uzrokovati i eroziju vodotoka, ubrzati rast korova i izmijeniti prirodne tokove površinskih voda. Također, trenutne klimatske promjene uzrok su brojnih požara koji uništavaju šumske ekosustave i omogućuju tok većih volumena oborinskih voda što ubrzava eroziju i degradaciju tala.² Ovisnost gubitka tla o otjecanju, tj. količini oborina prikazana je u Tablici 1.1.

Tablica 1.1. Mjesečne vrijednosti oborina, površinskog otjecanja i gubitaka tla na pokusnoj plohi u Žrnovnici, 2002. godine²

Mjesec	Oborine (mm)	Otjecanje (mm/m ²)	Gubici tla (g/m ²)
Kolovoz	14,1	0,35	0,425
Rujan	150,6	3,03	9,500
Listopad	46,1	0,52	0,626
Studeni	41,6	0,61	0,265
Prosinac	60,2	0,20	0,013
Σ	312,6	4,71	10,829

Dakle, neodgovarajuća odvodnja i obrada oborinskih otpadnih voda dovode do fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških promjena unutar ekosustava. Nadalje, ako tijekom relativno kratkog vremenskog perioda naglo poraste količina oborina nad nekim područjem, oborinske otpadne vode mogu predstavljati značajno hidrauličko opterećenje za kanalizacijsku mrežu i uređaj za obradu otpadnih voda. Neuređena i ilegalna odlagališta otpada djeluju kao veliki bioreaktori te su kao takvi dugotrajan izvor onečišćenja i poseban problem pri očuvanju okoliša.

Prolaskom vode kroz slojeve otpadnog materijala nastaje procjedna voda. Pod pojmom procjedne otpadne vode podrazumijeva se voda koja je na bilo koji način dospjela u tijelo odlagališta i procijedila se kroz njegove slojeve i tlo, pritom otapajući i prenoseći različite onečišćujuće tvari u površinske i podzemne vodotoke. Procjedne otpadne vode vjerojatno pripadaju skupini kemijski najstroženijih otpadnih voda obzirom na sadržaj otopljenih organskih i anorganskih tvari. Uglavnom su smeđe do crne boje, neugodnog mirisa i visokog organskog opterećenja.

1.1.1. Oborinske otpadne vode s poljoprivrednih površina

Oborinske otpadne vode koje se s poljoprivrednih površina infiltriraju u slojeve tla posljedica su oborinskog ispiranja polja i nasada što znači da će njihov sastav najviše ovisiti o kulturi koja se uzgaja, odnosno upotrebljenim gnojivima, aditivima i pesticidima te sastavu tla. Prema tome, takva će voda biti bogata organskim onečišćenjem te imati posebno visoke koncentracije nitratnih i fosfatnih soli, a moguća je prisutnost i teških metala iz tla.³ Očito je da ispuštanje takve neobrađene oborinske otpadne vode u prirodni prijemnik može uzrokovati eutrofikaciju vodnog tijela što kao posljedicu ima intenzivan rast algi te smanjenje koncentracije otopljenog kisika i broja vodenih organizama. Nadalje, voda u poljoprivredi često se ponovno koristi ukoliko se procijeni da je to moguće. Ponovna upotreba vode značajno utječe na smanjenje potrošnje vode i troškova navodnjavanja, ali neodgovarajuće obrađena može uzrokovati probleme biljkama, kao i imati negativne posljedice za ljudsko zdravlje. Obzirom da je većina prisutne organske tvari otopljena u vodi, najbolji rezultati pročišćavanja mogu se očekivati upotrebom bioloških metoda pročišćavanja, fizikalno-kemijskih metoda (adsorpcija, kemijska oksidacija) ili naprednih membranskih tehnika.

1.2. POLJOPRIVREDA I MASLINARSTVO U REPUBLICI HRVATSKOJ

Unatoč dugoj tradiciji, dostupnosti resursa i povoljnoj klimi, hrvatska poljoprivreda stagnira u proizvodnji. Razlog tomu je zastarjela tehnologija koja proizvodi nekonkurentan proizvod, kao i nedostatak poticaja za pokretanje poljoprivrednih gospodarstava.⁴ Tijekom 20. stoljeća poljoprivreda u Hrvatskoj pretrpjela je tri rata, a nakon posljednjeg nastupio je period deruralizacije i urbanizacije u kojem se velik broj stanovništva okreće tercijarnim i kvartarnim gospodarskim djelatnostima, a plodne njive i oranice zamijenjene su prometnicama i građevinama. Ipak, zahvaljujući povećanom korištenju mineralnih gnojiva, boljoj selekciji sjemena i izbacivanjem marginalnih površina tla (tlo s niskim prinosom), uspjeli su se naglo povećati prinosi najznačajnijih kultura, kao što su pšenica i kukuruz.⁵ Uzgoj žitnih kultura i uljanica najrašireniji je u Slavoniji, dok u Dalmaciji i Istri prevladava vinarstvo i voćarstvo, osobito maslinarstvo i uzgoj smokava.

Maslinarstvo je na područje Hrvatske stiglo vrlo rano, a najviše znanja, tj. tehnike i tehnologije te objekata za preradu ploda i čuvanje ulja ostavili su Rimljani. Pretpostavlja se da je u drugoj polovici 19. stoljeća na području Jadrana bilo oko 30 milijuna stabala masline.⁶ Značaj masline za stanovništvo Dalmacije najbolje pokazuje široki raspon njene upotrebe: plod masline hranio je ljude, drvo se koristilo za gradnju, otpad je služio kao izvor energije i stočna hrana, a maslinovo ulje bilo je vrijedan začim, lijek i rasvjetno sredstvo. Popularizacijom novih rasvjetnih sredstava (petrolej, plin, struja) krajem 19. stoljeća, pada vrijednost maslinovom ulju, a istodobno je zapadnoeuropske vinograde poharala nova bolest. Vinogradarstvo time postaje sve isplativija djelatnost jer konačno konkurira na europskom tržištu pa se stabla masline sijeku, a zamjenjuje ih vinova loza. Nakon tri rata, interes za maslinu ponovno raste jer se zbog svojih agroekoloških, bioloških i socijalnih osobina pokazala kao idealna voćka za siromašna tla.⁶ Primjenom moderne tehnologije, maslina postaje stalno i optimalno rodna, a suvremene uljare daju vrlo kvalitetna ulja. Od ukupnog broja maslina u Hrvatskoj, 60% ih pripada sorti Oblica koju karakterizira krupan i okrugao plod s puno ulja te stablo otporno na vjetar⁷ (Slika 1.1.). Također, sorta Oblica je kultura dvostruke namjene, odnosno može se koristiti za dobivanje ulja i za jelo, tj. konzerviranje.⁸

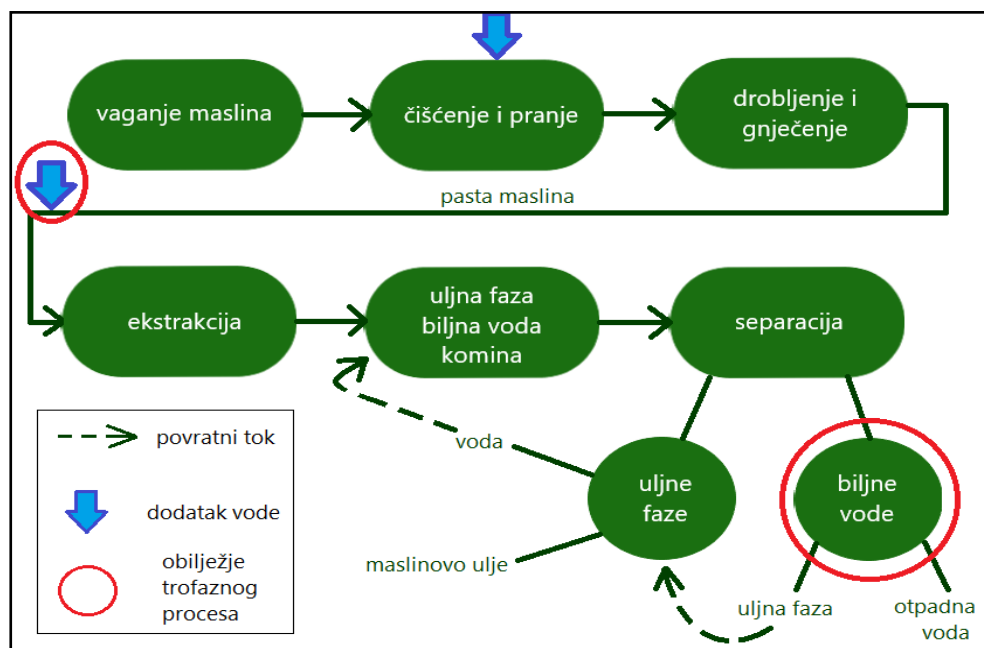


Slika 1.1. Plod i list sorte Oblica⁹

Republika Hrvatska je od 1999. godine članica Međunarodnog Vijeća za Maslinovo ulje (*International Olive Council*), organizacije kojoj je cilj promicanje konzumacije maslinovog ulja i povezivanje proizvođača maslinovog ulja s potrošačima.¹⁰ Posljednjih godina u Hrvatskoj sve je popularnija ekološka proizvodnja maslinovog ulja. Najvažniji kriteriji dobivanja ekološkog certifikata su položaj maslinika i korišteni oblik zaštite od bolesti i štetočina. Zbog oborinskih voda i onečišćenja zraka, maslinik za ekološki uzgoj maslina mora od prve prometnice biti udaljen minimalno 50 m ako nije ograđen, odnosno barem 20 m ako je odvojen živom ili drugom ogradom visine najmanje 1,5 m.¹¹

1.3. PROIZVODNJA MASLINOVOG ULJA

Proizvodnja maslinovog ulja započinje prijevozom i prihvatom maslina u skladište te vaganjem doprimljenog ploda. Nakon toga masline se peru i čiste, uklanjaju se grančice, listovi i neodgovarajući plodovi. Slijedi mljevenje u mlinu i priprema tijesta koje se mijesi kako bi se izdvojile veće kapljice ulja.¹² Najvažniji proces u postupku proizvodnje maslinovog ulja je horizontalna centrifugalna ekstrakcija kojom se izdvajaju ulje, biljna voda i komina masline. Ovisno o broju izdvojenih faza razlikuje se 2-fazni i 3-fazni postupak (Slika 1.2.). Dvofaznim postupkom dobiva se ulje kao željena faza te biljna voda i žitka, polutekuća komina masline kao kruti otpad. Pri takvoj proizvodnji koristi se vrlo malo dodatne vode zbog čega veći postotak polifenola ostaje u ulju, a komina s vegetativnom vodom lakše fermentira i postaje vrijedno gnojivo. Trofaznim postupkom nakon horizontalne centrifuge dobiva se tekuća faza ulja i vegetativne vode (uljni mošt) te kruta faza komine. Tek naknadno se vertikalnom centrifugom iz tekuće faze izdvaja ulje od biljne vode koja se zatim u višedjelnoj separacijskoj jami razdvaja na slojeve.¹³ Dio biljne vode odlaže se zajedno s kominom na deponij dok se ostatak odvozi na deponij otpadnih nečistoća. Izdvojena vegetativna voda sadrži 4-16% organske tvari i 1-2% mineralnih tvari. Intenzivno je crvene ili crne boje, neugodnog mirisa, visoke vodljivosti i niske pH vrijednosti.¹⁴



Slika 1.2. Shema 2-faznog i 3-faznog procesa za proizvodnju maslinovog ulja

Od jedne tone maslina može se proizvesti 100-200 kg maslinovog ulja. Proizvodnju maslinovog ulja zato prati i proizvodnja značajne količine otpada koji se često nepropisno odlaže u okoliš i utječe na stanje tla i vode. Takav štetan utjecaj na prirodne ekosustave posljedica je visoke koncentracije polifenola koji iz ploda masline skoro sav prelazi u sastav sporednih produkata procesa proizvodnje maslinovog ulja.¹⁵ Kao najisplativije metode obrade otpadne vode iz proizvodnje maslinovog ulja navode se koagulacija, flokulacija, taloženje i membranske tehnike.

1.4. KOMINA MASLINE I MOGUĆNOSTI NJENOG ISKORIŠTAVANJA

Komina masline je smjesa usitnjenih krutih ostataka ploda masline (koštica, kožica i pulpa) s manjom ili većom količinom (biljne) vode. Po sezoni prerade maslina nastane oko 1000 t komine po uljari što može predstavljati problem ako se ne iskoristi ili priliku za oporabu i proizvodnju energije. Komina masline je potpuno biorazgradljiva, a zbog zaostale količine ulja ima najveću kalorijsku vrijednost među obnovljivim izvorima energije.¹² Obično je smeđe do crne boje i neugodnog mirisa, a ovisno o načinu na koji je dobivena, može biti žitka ili rahla (Slika 1.3.).



Slika 1.3. Rahla komina masline

Kemijski sastav komine dobivene 2-faznim i 3-faznim načinom rada vrlo je sličan. Najzastupljenija komponenta su vlakna, osobito lignoceluloza. Lignoceluloza je jedan od najčešćih biopolimera u prirodi, a sastoji se od celuloze, hemiceluloze i lignina. Ujedno je i glavna sirovina za proizvodnju celuloznog etanola, biogoriva druge generacije. Komina masline sadrži vrlo malo dušika, ima nisku izoelektričnu točku i nisku pH vrijednost.¹⁶

Komina masline vrijedna je sekundarna sirovina. Može se koristiti kao organsko gnojivo, malč, stočna hrana, zamjensko gorivo u tehnološkim postupcima koji zahtijevaju visoke temperature (proizvodnja cementa) ili kao sirovina za proizvodnju komposta.¹² Prije bilo kakve upotrebe, kominu masline je najprije potrebno obraditi. To uključuje uklanjanje koštica te provođenje jedne ili više raspoloživih fizikalnih

(adsorpcija, biosorpcija), kemijskih (katalitička oksidacija) ili bioloških (kompostiranje) metoda obrade.

Visoki maseni udio organske tvari i značajna količina nutrijenata (dušik, fosfor, kalij) čine kominu izuzetno pogodnim prirodnim organskim gnojivom. Svježa komina masline ne može biti organsko gnojivo jer obično sadrži visoku koncentraciju topljivih soli koji mogu isušiti korijenje biljaka.¹⁷ Spontana razgradnja komine masline u prirodi je vrlo spor proces koji može trajati i do 5 godina, a zbog relativno visokih koncentracija fenola, lipida i organskih kiselina u komini masline, ona djeluje kao fototoksičan otpad i ugrožava okoliš.¹⁸ Zbog jednostavnosti i niske cijene, najčešće se koriste biološke metode obrade, tj. kompostiranje: komina se može zbrinuti kao biootpad za neko komunalno poduzeće koje će je dalje kompostirati o svom trošku ili se to može učiniti na lokaciji uljare uz odgovarajuće mjere zaštite okoliša (nepropusna folija, sustav odvodnje procjedne vode itd.)¹³

Kompostiranje je proces aerobne razgradnje biološki razgradljive otpadne tvari u stabilan produkt pomoću odgovarajućih vrsta mikroorganizama pod određenim i kontroliranim uvjetima uz oslobađanje CO₂, topline i vode. Koristi se kako bi se dobila vrijedna prirodna gnojiva i poboljšivači tla te kako bi se na ekološki prihvatljiv način zbrinuo kompostabilan otpad. Razlikuju se aerobno kompostiranje uz prisustvo kisika iz zraka i anaerobna razgradnja bez kisika. Aerobnom razgradnjom se u kompostnoj hrpi postižu visoke temperature (do 60 °C) čime se ubrzava biološki proces razgradnje, uništava se sjeme biljaka i patogeni organizmi. Anaerobna digestija je proces čiji su produkti plinovi neugodnog mirisa, a sjeme i patogeni organizmi se zbog nižih reakcijskih temperatura ne uništavaju. U oba procesa vrlo je važno održavati otpadnu hrpu vlažnom kako bi se stvorili pogodni uvjeti za razvoj mikroorganizama i razlagača.¹⁷

Komina masline ima nisku nutritivnu vrijednost i nije lako probavljiva, što je čini neprikladnom za samostalnu uporabu u obliku stočne hrane.

S druge strane, zbog 2-3% zaostalog ulja, komina masline ima visoku energetska vrijednost. Energija se iz komine masline može dobiti biokemijski, odnosno anaerobnom fermentacijom uz proizvodnju plina, te termokemijski, izgaranjem u pećima za biomasu. Ipak, komina ima malu energetska vrijednost po jedinici mase što zahtijeva veliku skladišnu površinu. Zato se komina često peletira ili briketira

čime se dobiva proizvod veće gustoće i bolje volumetrijske ogrjevne vrijednosti.¹⁶
Peleti su danas najnaprednije i najčešće korišteno gorivo iz biomase.

Komina masline idealno je prirodno zamjensko gorivo u cementarama zbog visokih reakcijskih temperatura tehnološkog procesa (1450 – 2000 °C) te kvalitetnog i razvijenog sustava za pročišćavanje otpadnih plinova.¹⁷

1.5. DOBIVANJE ENERGIJE IZ OBNOVLJIVIH IZVORA BIOMASE

Biomasa kao obnovljivi izvor energije obuhvaća biljni ili životinjski materijal koji se može koristiti za dobivanje energije (toplinske, rashladne, električne) ili kao sirovina u industriji. Načini pretvorbe biomase u energiju su brojni, a ovise o izvoru biomase, reakcijskim uvjetima, željenom krajnjem obliku energije i infrastrukturnim zahtjevima.¹⁹ Značajne količine biomase mogu se dobiti iz šuma, šikara, višegodišnjih trava, različitih biljnih ostataka, ali i iz mulja organskog industrijskog i komunalnog otpada ili otpada kao takvog. Procesi dobivanja energije iz biomase dijele se na termokemijske i biokemijske (vrenje, anaerobna razgradnja).¹⁹ Korištenje biomase za dobivanje energije smatra se važnim dijelom suvremene energijske tranzicije koja nosi brojne ekonomske i ekološke prednosti.²⁰ Različiti učinci korištenja energije biomase navedeni su u Tablici 1.2. Najznačajniji utjecaj na lokalno i državno gospodarstvo Republike Hrvatske vjerojatno bi imala mogućnost otvaranja novih radnih mjesta u ruralnim područjima čime bi se smanjila deruralizacija i osigurala ravnomjernija i decentralizirana raspodjela stanovništva.²⁰

Tablica 1.2. Povezanost, učinci i značenje različitih socijalno-gospodarskih aspekata korištenja energije biomase²⁰

Dimenzija	Učinak
Socijalni učinci	<ul style="list-style-type: none"> • Poboljšana kvaliteta života (okoliš, zdravlje, obrazovanje) • Socijalna kohezija i stabilnost (obuzdavanje napuštanja ruralnih područja, regionalni razvitak, diverzifikacija sela)
Makro razina	<ul style="list-style-type: none"> • Sigurnost opskrbe • Regionalni rast i trgovinska bilanca
Proizvodnja	<ul style="list-style-type: none"> • Povećana produktivnost • Porast konkurentnosti • Prilagodljivost rada i populacije • Unaprijeđena infrastruktura
Proizvodnja	<ul style="list-style-type: none"> • Zapošljavanje • Induciranja ulaganja • Poticaj gospodarskim granama
Institucionalni učinci	<ul style="list-style-type: none"> • Demokratsko donošenje odluka • Participativni procesi • Rješavanje lokalnih problema • Jednakost

U Europskoj uniji čak 58% energije dobivene iz obnovljivih izvora dolazi iz biomase dok je u Republici Hrvatskoj taj udio svega 0,00025%.²¹

Bioplin je jedan od najvrjednijih produkata uporabe biomase, a nastaje procesom anaerobne razgradnje pomoću anaerobnih mikroorganizama. Najčešće se sastoji od oko 60% metana nastalog fermentacijom kiselina i alkohola, 35% CO₂ te 5% smjese vodika, dušika, amonijaka, sumporovodika, CO, kisika i vodene pare. Goriva vrijednost bioplina direktno je proporcionalna udjelu metana, a količina zraka

potrebna za izgaranje je to manja što bioplin sadrži više CO₂. Proces nastajanja odvija se u tri osnovne faze: hidroliza, kisela faza i metanska faza.²²

Glavna prednost korištenja prirodnog goriva iz biomase u odnosu na fosilna goriva je neusporedivo manja emisija štetnih plinova i otpadnih produkata. Osim toga, umjesto trošenja sredstava kupovinom fosilnih goriva, uspostavljaju se novčani tijekovi u lokalnoj zajednici u obliku investicija, zarade i poreza. Dakle, biomasa kao dodatan izvor energije koji je široko dostupan i ne zahtjeva značajna financijska ulaganja, doprinosi zadovoljenju ukupnih potreba za energijom uz pozitivne ekološke i socijalno-gospodarske učinke.²⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. ANALIZA UZORAKA KOMINE MASLINE

Na analizu su uzeta dva uzorka komine masline dobivena različitim postupcima iz dviju uljara u okolici Splita. Prvi uzorak dobiven je u 3-faznom postrojenju pri čijem je radu suha komina odvojena od ulja te dodane i biljne vode. Taj uzorak vizualno je djelovao suho i rahlo. Drugi je uzorak proizveden 2-faznom centrifugalnom kontinuiranom preradom maslina na hladno. Uzorak je vizualno bio gušća pasta i u njemu se očekivao veći sadržaj vode. Oba uzorka bila su pohranjena u staklenim bocama i stavljena u hladnjak.

Prikupljenim uzorcima komine masline određuje se sadržaj vode i organske tvari te pepela kako bi im se odredila svojstva i procijenila potencijalna mogućnost iskorištavanja.

Određivanje sadržaja vode u komini masline

Sadržaj vode u uzorku komine masline određuje se vaganjem osušene točne mase uzorka u sušioniku pri temperaturi od 105 °C. Razlika u masama je masa isparene vode prethodno sadržane u uzorku.

Priprema uzorka i postupak ispitivanja

Potrebni uređaji i pribor:

- analitička vaga
- sušionik
- eksikator
- porculanske zdjelice.

Četiri porculanske zdjelice žarene su u peći pri 550 °C tijekom tri sata. Zatim su spremljene u eksikator, ohlađene i izvagane.

Napravljene su po dvije odvage od približno 1 g za svaku ispitivanu vrstu komine masline. Porculanske zdjelice s reprezentativnim uzorcima stavljene su u sušionik i sušene pri 105 °C tijekom tri sata nakon čega su stavljene u eksikator, ohlađene i odvagane na analitičkoj vagi.

Računanje sadržaja vode u uzorcima komina maslina

Prosječni maseni udio vode računa se kao aritmetička sredina dobivenih dviju vrijednosti uzoraka komine iste vrste, odnosno prema izrazu:

$$w (\%) \text{ vode} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je:

m_1 = masa prazne porculanske zdjelice, g

m_2 = masa porculanske zdjelice s uzorkom, g

m_3 = masa zdjelice s uzorkom nakon sušenja, g.

Primjer proračuna za prvu porculansku zdjelicu:

$$m_1 = 21,3487 \text{ g}$$

$$m_2 = 22,4484 \text{ g}$$

$$m_3 = 21,8892 \text{ g}$$

$$w (\%) \text{ vode} = \frac{22,4484 \text{ g} - 21,8892 \text{ g}}{22,4484 \text{ g} - 21,3487 \text{ g}} \cdot 100 = 50,85\%$$

Za ostale porculanske zdjelice s uzorcima rezultati su prikazani u Tablici 3.1. u poglavlju Rezultati i rasprava.

Sadržaj vode u uzorcima iznosi 51,20% za uzorak suhe komine i 67,90% za uzorak kompaktne komine.

Određivanje sadržaja organske tvari u komini masline

Sadržaj organskih tvari u uzorku komine masline određuje se žarenjem osušenog uzorka komine masline pri temperaturi od 550 °C.

Priprema uzorka i postupak ispitivanja

Potrebni uređaji i pribor:

- analitička vaga
- peć za žarenje do 1100 °C
- eksikator
- porculanske zdjelice.

Određivanje masenog udjela organske tvari u uzorcima komine masline nastavlja se s četiri zdjelice poslije sušenja uzoraka pri 105 °C. Zdjelice s osušenim uzorcima komina maslina stave se u hladnu peć i žare se u peći dva sata nakon postizanja temperature žarenja od 550 °C. Nakon žarenja zdjelice se hlade u eksikatoru, a zatim važu na analitičkoj vagi.

Računanje sadržaja organske tvari u uzorcima komina maslina

Sadržaj organske tvari u komini masline računa se prema izrazu:

$$w \text{ (\%)} \text{ organske tvari} = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

gdje je:

m_1 = masa prazne porculanske zdjelice, g

m_2 = masa porculanske zdjelice s uzorkom, g

m_3 = masa zdjelice s uzorkom nakon sušenja, g

m_4 = masa zdjelice s uzorkom nakon žarenja, g.

Primjer proračuna za prvu porculansku zdjelicu:

$$m_1 = 21,3487 \text{ g}$$

$$m_2 = 22,4484 \text{ g}$$

$$m_3 = 21,8892 \text{ g}$$

$$m_4 = 21,3595 \text{ g}$$

$$w (\%) \text{ organske tvari} = \frac{21,8892 \text{ g} - 21,3595 \text{ g}}{21,8892 \text{ g} - 21,3487 \text{ g}} \cdot 100 = 98,00 \% .$$

Određivanje sadržaja pepela u komini masline

Standardna metoda određivanja sadržaja pepela u uzorku podrazumijeva žarenje pripremljenog uzorka na 900°C. Također, sadržaj pepela može se odrediti iz podataka dobivenih žarenjem uzorka na 550°C (određivanjem sadržaja organske tvari u uzorku) što je često povoljnija metoda jer za njeno provođenje ne moramo žrtvovati uzorak.

Priprema uzorka i postupak ispitivanja

Potrebni uređaji i pribor:

- analitička vaga
- peć za žarenje do 1100 °C
- eksikator
- porculanske zdjelice.

Izračun sadržaja pepela u uzorcima komina maslina

Sadržaj pepela u uzorku komine masline može se izračunati na sljedeći način:

$$w (\%) \text{ pepela} = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \tag{3}$$

gdje je:

m_1 = masa prazne porculanske zdjelice, g

m_2 = masa porculanske zdjelice s uzorkom, g

m_3 = masa zdjelice s uzorkom nakon sušenja, g

m_4 = masa zdjelice s uzorkom nakon žarenja, g.

Primjer proračuna za prvu porculansku zdjelicu:

$m_1 = 21,3487$ g

$m_2 = 22,4484$ g

$m_4 = 21,3595$ g

$$w (\%) \text{ pepela} = \frac{21,3595 \text{ g} - 21,3487 \text{ g}}{22,4484 \text{ g} - 21,3487 \text{ g}} \cdot 100 = 0,90 \% .$$

Preostali rezultati prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava u Tablici 3.2.

Prosječni maseni udio organske tvari i pepela računa se kao aritmetička sredina dobivenih dviju vrijednosti uzoraka komine iste vrste. Prosječni maseni udio organske tvari za uzorak suhe komine iznosi 97,95 % dok prosječni maseni udio pepela u istom uzorku iznosi 0,96 %. Za uzorak kompaktne komine određen je prosječni maseni udio organske tvari od 95,47 % i prosječni maseni udio pepela u iznosu od 1,45 %.

2.2. DOBIVANJE UZORAKA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE

Procjedna voda komine masline dobivena je simulacijom prirodnog ispiranja, odnosno procjeđivanjem destilirane vode kroz analizirani uzorak komine masline koji je stavljen u PVC posudu s perforiranim dnom za otjecanje vode (Slika 2.1.). Ispiranje je trajalo 3 dana, a dnevno je utrošeno 2000 mL destilirane vode s prosječnim protokom od 1,19 mL/min. Volumen svakog od tri dobivena uzorka skupljao se tijekom 16 h, a dnevno je prikupljeno više od 1 L procjedne vode. Točne vrijednosti volumena i trajanja ispiranja za pojedini dan prikupljanja uzoraka procjedne vode nalaze se u Tablici 3.3 u poglavlju Rezultati i rasprava.



Slika 2.1. Dobivanje procjedne vode komine masline

Potrebni uređaji i pribor:

- peristaltička pumpa Shenchen Lab 2015
- perforirana posuda od nepropusnog materijala
- posuda za skupljanje procjedne vode
- boca destilirane vode volumena 6 L.

2.3. ANALIZA DOBIVENIH UZORAKA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE

U tri dobivena uzorka procjedne vode komine masline prema opisanim postupcima određen je niz fizikalno-kemijskih karakteristika. Najprije su određena organoleptička svojstva te pH vrijednost i mutnoća kao važni pokazatelji koji se jednostavno određuju, a vrlo često usmjeravaju daljnja ispitivanja i diktiraju odabir metoda obrade. Nakon toga je određen sadržaj organske tvari preko kisika kao pokazatelja (KPK i BPK₅ vrijednost) te sadržaj dušika po Kjeldahlu.



Slika 2.2. Izgled tri dobivena uzorka procjedne vode komine masline obrnutim redosljedom dobivanja

Uzorak procjedne vode komine masline dobiven nakon prvog dana ispiranja bio je najtamniji i najzamućeniji uzorak. Smeđe boje i bez vidljivih većih čestica i mrvica niti taloga. Sva tri uzorka imala su miris zelene trave. Uzorak dobiven nakon drugog dana procjeđivanja bio je svijetlo žute boje i također mutan bez čestica i taloga. Uzorak procjedne vode komine masline prikupljen nakon trećeg dana prokapavanja bio je najsvjetliji uzorak iako i dalje nije bio proziran, već blago bijele boje. Miris zelene trave bio je osjetan, ali najmanje intenzivan u odnosu na prvi i drugi uzorak procjedne vode.

Određivanje pH vrijednosti

Koncentracija H^+ iona (pH vrijednost) mjeri se kiselošću ili lužnatostu otopine. pH vrijednost procjedne vode određena je elektrokemijski, pomoću pH - metra tvrtke Mettler Toledo koji je prikazan na Slici 2.3. Pri elektrokemijskom mjerenju razlika električnog potencijala referentne (nepromjenjive) i mjerne elektrode je izlazni naponski signal. pH vrijednost se može procijeniti pomoću odgovarajućeg indikatora, usporedbom boje otopine s kalibriranim grafom boja odgovarajućih pH vrijednosti.



Slika 2.3. Mettler Toledo pH-metar

Određivanje mutnoće

Mutnoća vode jedan je od najvažnijih fizikalnih pokazatelja onečišćenja. Javlja se kao posljedica prisustva raspršenih tvari, mikroorganizama ili otopljenih plinova. Prodor svjetlosti do dubljih slojeva je manji što je mutnoća vode veća. Mutnoća se mjeri turbidimetrom na principu smanjenja intenziteta ulaznog zračenja uslijed sudara s česticama u otopini. Izražava se NTU jedinicama (nefelometrijske jedinice mutnoće). Mutnoća uzoraka procjedne vode komine masline izmjerena je turbidimetrom tvrtke VELP Scientifica (Slika 2.4.). Rezultati mutnoće uzoraka procjedne vode prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava u Tablici 3.2.



Slika 2.4. Turbidimetar VELP Scientifica

Određivanje kemijske potrošnje kisika uzorcima procjedne vode komine masline bikromatnom metodom (KPK_{Cr})

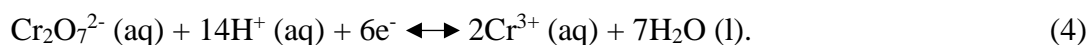
Kemijska potrošnja kisika mjera je kisikovog ekvivalenta sadržaja otopljenih organskih i anorganskih tvari u vodi koje podliježu oksidaciji s jakim oksidansom i izražava se u mg O₂/L vode. Za određivanje KPK vrijednosti mogu se koristiti bikromatna ili permanganatna metoda.

Princip određivanja KPK bikromatnom metodom:

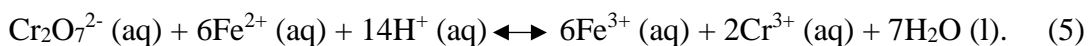
Oksidacija s K₂Cr₂O₇ provodi se ključanjem uzorka uz refluks u jako kiseljoj otopini. Zakiseljena otopina postiže se dodatkom koncentrirane H₂SO₄ uz Ag₂SO₄ kao katalizator koji pripomaže boljoj oksidaciji organskih tvari. Višak bikromata titrira se s amonijevim željezovim(II)sulfat heksahidratom, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ x 6H₂O, poznatim i kao Mohrova sol, uz indikator feroin.

Reakcije pri određivanju:

Oksidacija tvari s K₂Cr₂O₇ uz redukciju oksidansa do Cr³⁺:



Titracija neizreagirano**g** bikromata s Fe^{3+} iz Mohrove soli:



Potrebna aparatura i kemikalije:

- 6 kiveta, 200 mL
- 6 zračnih hladila
- automatska pipeta
- uređaj za određivanje KPK
- uzorak procjedne vode
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c = 0,0417 \text{ mol/L}$
- konc. H_2SO_4
- Ag_2SO_4
- HgSO_4 u prahu
- indikator feroin, $c = 0,025 \text{ mol/L}$
- Mohrova sol, $c = 0,025 \text{ mol/L}$.

Postupak:

Prve tri kivete namijenjene su određivanju slijepg probe i sadrže po 5 mL destilirane vode, a u preostale tri ulije se po 5 mL uzorka otpadne vode. U svaku od kiveta doda se oko 0,1 g HgSO_4 , po 3 mL otopine kalijeva bikromata i na kraju 7 mL koncentrirane H_2SO_4 s Ag_2SO_4 dodanih lagano uz stjenku kiveta. Na kivete se stave zračna hladila i sve se zajedno ostavi ključati oko dva sata (Slika 2.5). Nakon ključanja zračna se hladila isperu s malo destilirane vode, a sadržaj kiveta prelije se u Erlenmeyerove tikvice. Nakon hlađenja pod mlazom hladne vode, u svaku od tikvica doda se po 3 kapi feroin indikatora i titrira se s otopinom Mohrove soli koncentracije 0,025 mol/L. Prijelaz boje ide od žute, žuto-zelene, zelene do crvene boje.



Slika 2.5. Uređaj za određivanje KPK vrijednosti ključanjem uz refluks

Računanje kemijske potrošnje kisika

Vrijednost KPK izračunava se iz izraza:

$$\text{KPK} = \frac{(b-a) \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \cdot f(\text{Fe}^{2+}) \cdot 1/4 \cdot M(\text{O}_2) \cdot 1000}{V} \cdot R \quad (6)$$

gdje je:

KPK – kemijska potrošnja kisika, mg O₂/L

b – volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju slijepa probe, mL

a – volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju uzorka otpadne vode, mL

c(Fe²⁺) – koncentracija otopine Fe²⁺

f(Fe²⁺) – faktor otopine Fe²⁺

V – volumen uzorka otpadne vode koja se ispituje, mL

1/4 - iz stehiometrije reakcija koje se zbivaju pri titraciji

M(O₂) – molarna masa kisika, g/mol

R – razrjeđenje.

Primjer izračuna za jedan od uzoraka:

$$\text{KPK} = \frac{(31,65 \text{ mL} - 25,6 \text{ mL}) \cdot 0,025 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9950 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32 \text{ g/mol} \cdot 1000}{5 \text{ mL}} \cdot 20$$

$$\text{KPK} = 4815,8 \text{ mg O}_2/\text{L}.$$

Dobiveni eksperimentalni rezultati prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava u Tablici 3.3. Srednja KPK vrijednost prvog uzorka iznosi 4736,20 mg O₂/L dok su iste vrijednosti drugih dvaju uzoraka znatno manje i iznose 230,18 mg O₂/L za drugi i 121,39 mg O₂/L za uzorak dobiven nakon trećeg dana prokapavanja.

Određivanje petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) uzorcima procjedne otpadne vode komine masline metodom razrjeđenja po Winkleru

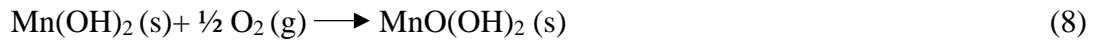
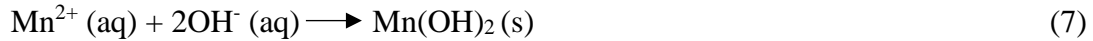
Biokemijska potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku oksidaciju organskih tvari u vodi djelovanjem mikroorganizama pri 20°C. Određivanje je moguće provesti metodom razrjeđivanja, manometarskom metodom ili kulometrijskom metodom. Najčešće se određuje za vrijeme inkubacije, tj. biološke razgradnje tijekom 5 dana, a izražava se u mg O₂ u litri vode.

Princip određivanja:

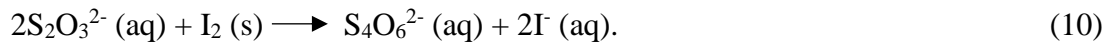
Metoda razrjeđivanja podrazumijeva razrjeđenje uzorka otpadne vode tolikim volumenom otopine za razrjeđivanje kako bi se osigurali uvjeti za dokazivanje prisutnosti kisika i nakon pet dana. Otopina za razrjeđivanje je čista destilirana voda zasićena kisikom u koju je dodana odgovarajuća količina hranjivih tvari i cjepiva mikroorganizama. Sadržaj kisika određuje se u Winklerovim bocama (metoda po Winkleru) iz razlike koncentracije kisika u ispitivanom uzorku na početku postupka i nakon petodnevne inkubacije.

Reakcije pri određivanju:

Reakcije u Winkler boci nakon dodatka reagensa:



Titracija nastalog joda s tiosulfatom:



Potrebna aparatura i kemikalije:

- 2 Winklerove boce
- odmjerna tikvica od 1 L
- trbušaste pipete
- gumeno crijevo
- destilirana voda zasićena kisikom (24-satno propuhivanje)
- hranjive soli (otopina pufera, $\text{FeCl}_3 (\text{aq})$, $\text{MgSO}_4 (\text{aq})$, $\text{CaCl}_2 (\text{aq})$)
- cjepivo (filtrirana suspenzija vrtne zemlje)
- kemikalije za određivanje kisika.

Postupak:

U odmjernu tikvicu od 1 L otpipetira se po 1 mL otopina hranjivih soli, 1 mL cjepiva i određeni volumen uzorka otpadne vode (izračunat iz razrjeđenja) te se nadopuni destiliranom vodom zasićenom kisikom do oznake. Pripremljenom otpadnom vodom napune se dvije Winklerove boce uz pomoć gumenog crijeva koje ide do dna boce kako bi se izbjegla pojava mjehurića zraka. U prvoj boci (nulto vrijeme) odmah se odredi sadržaj kisika, a u drugoj se određivanje obavlja nakon 5 dana inkubacije u tami pri 20 °C (Slika 2.6.). Koncentracija kisika određuje se dodatkom 2 mL otopine

manganova sulfata i 2 mL lužnate otopine kalijeva jodida pipetom ispod površine vode (ukupno 4 mL reagensa). Boca se odmah zatvori pazeći da nema mjehurića zraka i dobro promiješa okretanjem nekoliko puta.

Boca se ostavi u mraku 15 min pri čemu se stvori pahuljasti talog koji može biti od bijele preko žute i smeđe boje, ovisno o koncentraciji kisika. Nakon što se talog slegne, doda se 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline, a boca se zatvori i promiješa kako bi se otopio nastali talog. Sadržaj Winkler boce kvantitativno se prelije u čašu od 500 mL i titrira se s otopinom natrijeva tiosulfata koncentracije 0,025 mol/L uz škrob kao indikator do obezbojenja.



Slika 2.6. Winkler boce za određivanje sadržaja kisika nakon 5 dana s uzorcima i reagensima tijekom inkubacije

Računanje BPK₅:

Vrijednosti γ_0 i γ_t izračunavaju se iz izraza:

$$\gamma_0 \text{ ili } \gamma_t = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\text{O}_2)}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}} \cdot 1000 \quad (11)$$

gdje je:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – volumen otopine natrijeva tiosulfata utrošen za titraciju, mL

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, mol/L

$f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – faktor otopine natrijeva tiosulfata

V_{vode} – volumen Winkler boce, mL

V_{reagensa} – volumen dodanih reagensa, mL

$\frac{1}{4}$ - iz stehiometrije reakcija koje se zbivaju pri titraciji

$M(\text{O}_2)$ – molarna masa kisika, g/mol.

Biokemijska potrošnja kisika u vremenu t računa se prema izrazu:

$$\text{BPK}_t = (\gamma_0 - \gamma_t) \cdot R \quad (12)$$

Primjer proračuna za prvi uzorak:

$$\gamma_0 = \frac{13,2 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9980 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32 \text{ g/mol}}{290,59 \text{ mL} - 4 \text{ mL}} \cdot 1000 = 9,19 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$\gamma_5 = \frac{9,5 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ mol/L} \cdot 0,9980 \cdot \frac{1}{4} \cdot 32 \text{ g/mol}}{293,99 \text{ mL} - 4 \text{ mL}} \cdot 1000 = 6,54 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

$$\text{BPK}_5 = (9,19 - 6,54) \text{ mg O}_2/\text{L} \cdot 1000 = 2650 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Ostali rezultati prikazani su u poglavlju Rezultati i rasprava u tablici 3.5. Prvi uzorak ima najvišu BPK_5 vrijednost i iznosi 2650 mg O_2/L , a vrijednosti preostalih uzoraka su značajno niže: 141 mg O_2/L i 38 mg O_2/L .

Određivanje dušika metodom po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik (ne uključuje nitate i nitrite), a određuje se uz prethodnu mineralizaciju/oksidaciju uzorka s jakim oksidansom pri 420 °C uz katalizator, pri čemu nastaje amonijev klorid iz kojeg se destilacijom oslobađa amonijak koji se onda određuje volumetrijski, kiselo-baznom titracijom.²⁴

Reakcije pri određivanju:

Organski i amonijakalni dušik \longrightarrow $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Potrebna aparatura i kemikalije:

- uređaj za digestiju
- uređaj za destilaciju
- 6 staklenih kiveta
- 6 Erlenmayerovih tikvica
- bireta
- koncentrirana H_2SO_4
- katalizator, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ i K_2SO_4
- 0,1 mol/L HCl
- 0,1 mol/L NaOH
- indikator metilcrveno.

Postupak:

U dvije staklene kivete ulije se po 25 mL destilirane vode za slijepu probu, a u ostale četiri po 25 mL ispitivanog uzorka. U svaku kivetu doda se katalizator i K_2SO_4 u omjeru 1:9 i po 10 mL koncentrirane sumporne kiseline. Staklene kivete prenose se u uređaj za digestiju te postupno zagrijavaju 20 min pri 150 °C, 30 minuta pri 250 °C i 1 sat pri 420 °C. Nakon mineralizacije, tekućina u kivetama poprimi bistru zelenu boju koja hlađenjem prelazi u svijetlo plavu boju te se u svaku kivetu doda 75 mL destilirane vode. U uređaj za destilaciju (Slika 2.7.) stavi se ohlađena kiveta sa

ispitivanim uzorkom. U Erlenmayerovu tikvicu za sakupljanje amonijaka otpipetira se 20 mL 0,1 mol/L klorovodične kiseline i par kapi indikatora metilcrveno. Destilacija traje 5 minuta, a zadani volumen 40 %-tne otopine NaOH je 50 mL. Nakon destilacije, provodi se titracija neizreagirane HCl s otopinom 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz crvene u žutu.²⁴



Slika 2.7. Uređaj za destilaciju i određivanje sadržaja dušika metodom po Kjeldahlu

Računanje sadržaja dušika po Kjeldahlu:

Masena koncentracija dušika po Kjeldahlu računa se prema izrazu:

$$\gamma(\text{N}) = \frac{(V_{\text{NaOH,SP}} - V_{\text{NaOH,uzorak}}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N}) \cdot 1000 \cdot R}{V_{\text{uzorka}}} \quad (13)$$

gdje je:

$V_{\text{NaOH,SP}}$ – volumen 0,1 mol/L NaOH utrošen za titraciju slijepe probe

$V_{\text{NaOH,uzorak}}$ – volumen 0,1 mol/L NaOH za titraciju uzorka

$c(\text{NaOH})$ – koncentracija titranta

$f(\text{NaOH})$ – faktor titranta

$M(\text{N})$ – molarna masa dušika, g/mol

V_{uzorka} – volumen uzorka ili slijepe probe

Primjer proračuna za prvi uzorak:

$$\gamma(\text{N}) = \frac{(20,15 \text{ mL} - 19,75 \text{ mL}) \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 1,00 \cdot 14,007 \text{ g/mol} \cdot 1000 \cdot 1}{25 \text{ mL}}$$

$$\gamma(\text{N}) = 22,40 \text{ mg/L}$$

Objе slijepe probe pokazale su utrošak volumena NaOH od 20,15 mL. U drugom i trećem uzorku procjedne otpadne vode suhe komine masline određeno je odsustvo dušika. Rezultati su prikazani u poglavlju Rezultati i rasprava u Tablici 3.6.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ANALIZA UZORAKA KOMINE MASLINE

Prvi uzorak komine masline dobiven je u 3-faznom postrojenju za proizvodnju maslinovog ulja, dok je drugi nastao 2-faznim procesom proizvodnje. Tim će se redom označavati u daljnjem tekstu.

Uzorcima komine masline gravimetrijski su određeni maseni udjeli vode, organske tvari i pepela kao važni parametri u daljnjoj procjeni mogućih metoda uporabe i zbrinjavanja komine masline. Na energetska vrijednost nedrvne biomase utjecaj vlage i pepela je jednak.

Određivanje sadržaja vode u komini masline

U Tablici 3.1. prikazane su izvagane mase porculanskih zdjelica i uzoraka prije i poslije sušenja na 105 °C.

Tablica 3.1. Sadržaj vode u uzorcima komine masline

Uzorak komine masline br.	m_1 , g	m_2 , g	m_3 , g	w (%) vode
1	21,3487	22,4484	21,8892	50,85
1	21,4878	22,4973	21,9764	51,60
2	25,4142	26,6499	25,8230	66,92
2	23,0112	24,0387	23,3287	69,10
Srednja vrijednost w (%) vode uzorka 1 = 51,20				
Srednja vrijednost w (%) vode uzorka 2 = 67,90				

Vidljivo je kako uzorak komine masline dobiven 2-faznom centrifugalnom preradom masline ima veći maseni udio vode od uzorka dobivenog 3-faznim načinom rada. Takav rezultat je očekivan jer se korišteni postupci proizvodnje razlikuju upravo u količini dodane vode u procesu te u točki razdvajanja toka otpadnog materijala.

Prosječni maseni udio organske tvari i pepela računa se kao aritmetička sredina dobivenih dviju vrijednosti masenih udjela uzoraka komine iste vrste.

Određivanje sadržaja organske tvari u komini masline

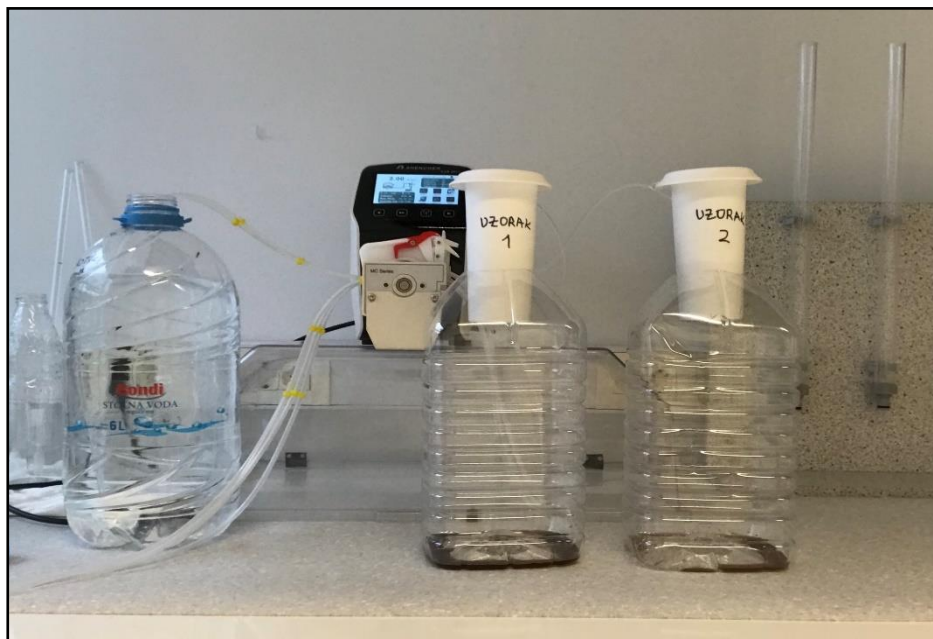
U uzorcima komine masline određeni su vrlo visoki udjeli organske tvari prikazani u Tablici 3.2. Obzirom da je pepeo anorganski ostatak, jasno je da će uzorak s većim udjelom organske tvari imati manji udio pepela i obrnuto. Oba uzorka imaju otprilike sličan sadržaj organske tvari vjerojatno jer obje uljare proizvode ulje od iste sorte masline. Ipak, uzorak komine masline dobiven 3-faznim postupkom proizvodnje ima veći udio organske tvari što ga čini kaloričnijim.

Tablica 3.2. Rezultati određivanja sadržaja organske tvari i pepela.

Uzorak komine masline br.	m_1 , g	m_2 , g	m_3 , g	m_4 , g	w (%) organske tvari	w (%) pepela
1	21,3487	22,4484	21,8892	21,3595	98,00	0,90
1	21,4878	22,4973	21,9764	21,4981	97,89	1,02
2	25,4142	26,6499	25,8230	25,4317	95,72	1,42
2	23,0112	24,0387	23,3287	23,0264	95,21	1,48
Srednja vrijednost w (%) organske tvari uzorka 1 = 97,95						
Srednja vrijednost w (%) pepela uzorka 1 = 0,96						
Srednja vrijednost w (%) organske tvari uzorka 2 = 95,47						
Srednja vrijednost w (%) pepela uzorka 2 = 1,45						

3.2. DOBIVANJE UZORAKA PROCJEDNE OTPADNE VODE KOMINE MASLINE

Početno je bilo pokušano dobivanje procjedne vode komine masline od oba raspoloživa uzorka (Slika 3.1.). Međutim, polutekući uzorak kompaktne komine masline (uzorak br. 2) pokazao je sklonost nepropuštanju vode kroz svoj materijal i začepjenju probušenih rupica na polimernoj posudi te posljedično nakupljanje vode u uzorku, odnosno znatno manju količinu prikupljene procjedne vode. Zbog navedenih razloga, taj je uzorak vrlo brzo odbačen kao nepogodan za procjeđivanje te je rad nastavljen s uzorkom suhe komine koja je pokazala puno bolja procjedna svojstva.

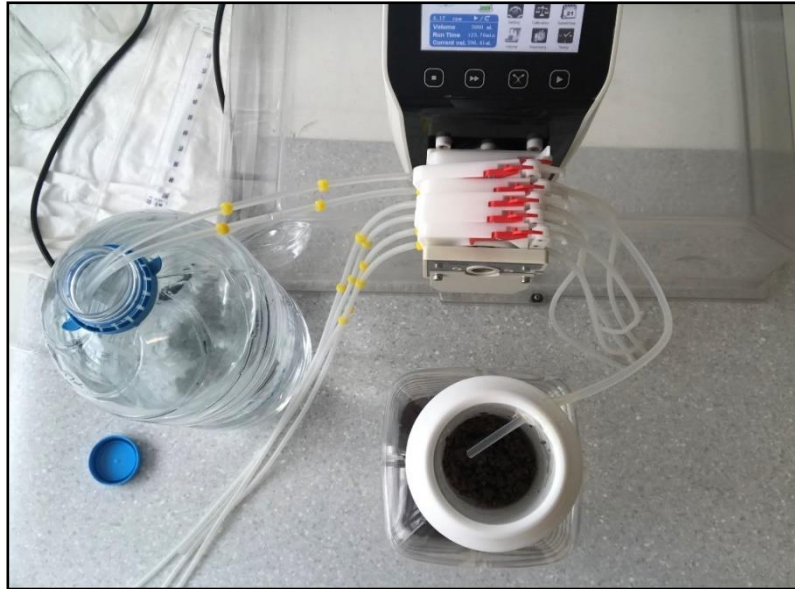


Slika 3.1. Paralelno dobivanje procjednih voda dviju različito proizvedenih vrsta komine masline

Ispiranje uzorka suhe komine masline započelo je 30. 6. 2019. i cijeli je postupak dobivanja procjedne vode rađen u laboratorijskim uvjetima. Peristaltička pumpa crpila je destiliranu vodu pH vrijednosti 5,26 iz posude volumena 6 L te s prosječnim protokom od 1,19 mL/min vlažila suhu kominu masline i otapala u njoj prisutne organske i anorganske tvari.

Peristaltička pumpa radi na jednostavnom principu stiskanja i otpuštanja cijevi. Rotorni sklop u kućištu uređaja prolazi duž cijevi i stišće je, čime se stvara vakuum i

kapljevina usisava. Kada rotirajući cilindar stigne na kraj cijevi, usisana kapljevina se izbacuje kroz otvor na kraju cijevi (Slika 3.2.).



Slika 3.2. Ispiranje suhe komine masline destiliranom vodom pomoću peristaltičke pumpe

Dnevno ispiranje vođeno je uglavnom kontinuirano, odnosno destilirana voda kapala je po površini uzorka otprilike jednakom brzinom kolikom se dobivena procjedna voda suhe komine masline cijedila u posudu u kojoj se prikupljala. Peristaltička pumpa je po isteku zadanih 2000 mL volumena pribavljene destilirane vode svaki dan prestajala s radom, ali se uzorak suhe komine masline u PVC posudi nije mijenjao tijekom sva tri dana rada.

Trodnevnim ispiranjem dobivena su tri različita volumena procjedne vode komine masline različitih organoleptičkih svojstava (Slika 3.3.).



Slika 3.3. Usporedni prikaz dobivenih procjednih voda suhe komine masline tijekom tri dana

Procjedna voda suhe komine masline dobivena prvi dan bila je tamno smeđe boje i znatno mutnija od preostala dva uzorka. Također je imala najintenzivniji miris koji je vrlo sličan mirisu samog suhog uzorka komine masline. Uzorak vode od ispiranja komine masline dobiven drugog dana bio je blijedo žute boje i puno prozirniji nego prethodni te slabijeg mirisa. Uzorak sakupljen nakon trećeg dana bio je prljavo proziran, niske mutnoće i gotovo neprimjetnog mirisa.

Nakon završetka prokapavanja, posude s uzorcima dobivenih procjednih voda poklopljene su satnim staklom odgovarajuće veličine i odložene na tamno i hladno mjesto kako bi se što je moguće više izbjegle reakcije s okolinom.

3.3. ANALIZA DOBIVENIH UZORAKA PROCJEDNE VODE KOMINE MASLINE

Uzorcima dobivene procjedne vode nakon svakog dana prokapavanja određen je volumen pomoću graduirane čaše. Vrijeme rada je očitano s kontrolne ploče peristaltičke pumpe, a volumni protok izračunat za svaki uzorak iz omjera volumena procjedne vode (PV) i proteklog vremena (Tablica 3.3.).

Tablica 3.3. Dobiveni dnevni volumeni uzoraka procjedne vode uz odgovarajuće protoke

Oznaka uzorka procjedne vode komine masline	Volumen PV, mL	Vrijeme, min	Volumni protok, mL/min
PV1	1130	975,91	1,16
PV2	1190	975,91	1,22
PV3	1160	975,91	1,19

Naknadno je svakom uzorku dobivene procjedne vode određena pH vrijednost elektrokemijski, mutnoća nefelometrijski te KPK i BPK₅ vrijednosti i sadržaj dušika metodom po Kjeldahlu.

Određivanje kemijske potrošnje kisika uzorcima procjedne vode komine masline bikromatnom metodom (KPK_{Cr})

KPK vrijednost pokazuje ukupan sadržaj u vodi prisutnih tvari, neovisno o mogućnosti biološke razgradnje, ali ne pokazuje prisutan amonijak, kao ni netopljive ugljikovodike. Određivanje KPK_{Cr} vrijednosti je provedeno s Mohrovom soli koncentracije 0,025 mol/L i faktora 0,9950, a kako bi točnost rezultata bila što bolja, zbog velike razlike u koncentracijama uzoraka, rađen je različit broj ponavljanja pojedinih uzoraka procjedne vode suhe komine masline. Shodno tome, rađen je manji broj slijepih probi, a za izračun je uzeta srednja vrijednost volumena Fe²⁺ utrošenog za titraciju slijepe probe. Svi rezultati prikazani su u Tablici 3.4.

Tablica 3.4. Prikaz eksperimentalnih rezultata određivanja KPK_{Cr}

Oznaka uzorka	Razrjeđenje	Volumen uzorka, mL	a, mL	b, mL	KPK_{Cr} (nakon razrjeđenja), mg O_2/L	Srednja vrijednost KPK_{Cr} , mg O_2/L
PV1	20	5	25,6	31,65	4815,8	4736,20
			25,9		4577,0	
			25,6		4815,8	
			25,7		4736,2	
PV2	1	5	25,6		240,79	230,18
			26,0		224,87	
			26,0		224,87	
PV3	1	5	28,7		117,41	121,39
			28,5	125,37		

Prvi uzorak rađen je s najvećim razrjeđenjem, odnosno najvećom količinom dodane destilirane vode, jer je koncentracija prisutnih otopljenih soli bila prevelika i trošio bi se cijeli dodani kalijev bikromat prije kraja reakcije.

Određivanje petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK_5) uzorcima procjedne vode komine masline metodom razrjeđenja po Winkleru

Biokemijska potrošnja kisika pokazuje sadržaj organske tvari koja podliježe mikrobiološkim procesima razgradnje.

Napravljene su po dvije probe za svaki uzorak procjedne vode komine masline. Svi su uzorci rađeni s istim stupnjem razrjeđenja, a odstupanja u volumenu dodanog natrijevog tiosulfata pripisuju se eksperimentalnoj pogrešci. Volumeni korištenih otopina, kao i izračunati rezultati, prikazani su u Tablici 3.5.

Tablica 3.5. Rezultati određivanja BPK₅ vrijednosti

Oznaka uzorka	Razrjeđenje	Volumen boce, mL	V(Na ₂ S ₂ O ₃), mL	γ ₀ , mg O ₂ /L	γ ₅ , mg O ₂ /L	BPK ₅ , mg O ₂ /L
PV1	1000	290,59	13,2	9,19	6,54	2650
		293,99	9,5			
PV2	100	292,42	13,2	9,14	7,73	141
		293,06	11,2			
PV3	100	290,83	12,5	8,70	8,32	38
		291,01	12,0			

Uzorak procjedne vode komine masline dobiven nakon prvog dana prokapavanja pokazuje značajno drugačija fizikalno-kemijska svojstva s vrlo visokim KPK i BPK₅ vrijednostima. Vidljivo je i kako je ipak prisutno više biološki razgradive organske tvari, ali da je u sva tri uzorka prisutna i značajna količina biološki nerazgradive organske tvari i anorganskih soli. Omjer BPK₅/KPK koristi se pri procjeni biološke razgradivosti prisutne organske tvari i može poprimiti vrijednosti od 0 do 1. Za prvi uzorak, vrijednost omjera jednaka je 0,5595 što se tumači kao prisutnost otprilike jednake količine razgradljive i nerazgradive organske tvari. Drugi uzorak pokazuje veću koncentraciju biološki razgradljive organske tvari (0,6129), dok u trećem uzorku prevladava teško razgradljiva organska tvar, s omjerom vrijednosti 0,3130. Razlika između BPK₅ i KPK vrijednosti postaje sve manja što ispiranje dulje traje. U zadnjem uzorku, KPK vrijednost je veća od odgovarajuće BPK₅ vrijednosti. To znači da se uzorak dobiven nakon trećeg dana ispiranja ne bi mogao obraditi jednakim metodama kao i prethodna dva. Organske tvari očigledno se brže ispiru dok anorganske imaju tendenciju zadržavanja u uzorku.

Određivanje dušika metodom po Kjeldahlu

Obzirom da KPK vrijednost ne obuhvaća amonijakalni dušik, isti je određen metodom po Kjeldahlu. Obzirom na uobičajeni sastav komine masline, očekivan je značajan sadržaj dušika u uzorcima procjedne vode komine masline. Međutim, u uzorku procjedne vode komine masline dobivenom nakon prvog dana prokapavanja, određen je sadržaj dušika u iznosu od 22,40 mg N/L što je niže od očekivanog. Objekte slijepe probe pokazale su utrošak volumena NaOH od 20,15 mL. U drugom i trećem uzorku procjedne otpadne vode suhe komine masline određeno je odsustvo dušika. Dobivene vrijednosti prikazane su u Tablici 3.6.

Tablica 3.6. Rezultati određivanja dušika po Kjeldahlu

Oznaka uzorka	Razrjeđenje	Volumen slijepe probe, mL	V(NaOH), mL	Volumen uzorka, mL	Sadržaj dušika, mg N/L
PV1	1,00	20,15	19,75	25,00	22,40
PV2	1,00	20,15	20,15	25,00	0,00
PV3	1,00	20,15	20,15	25,00	0,00

4. ZAKLJUČCI

Na temelju svih eksperimentalno dobivenih rezultata, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Zbog visoke koncentracije organskih tvari, prethodno osušena komina masline ima velik energetska potencijal.
- Volumen procjedne vode dobivene ispiranjem komine masline ovisi o načinu rada postrojenja za proizvodnju maslinovog ulja i znatno je manji kod uzorka dobivenog 2-faznim procesom.
- Ispiranje komine masline vrlo je brz proces zbog čega je procjedna voda nastala na taj način složenog sastava i najopterećenija organskim tvarima na početku procesa kada je i šansa za ljudsku intervenciju najmanja.
- Procjedna voda dobivena nakon drugog i trećeg dana ispiranja ima značajno niže vrijednosti pokazatelja kakvoće.
- Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, dobivena procjedna voda komine masline ne smije se bez obrade ispustiti u površinske tokove niti u sustav javne odvodnje.
- Nezbrinuta komina masline potencijalno je opasan izvor procjednih otpadnih voda s iznimno visokim opterećenjem organskim tvarima.

5. LITERATURA

1. *B. Tušar*, Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, CROATIA KNJIGA, Zagreb, 2004, str. 13 – 27, 38 – 40, 41 – 47.
2. *L. Butorac, V. Topić, G. Jelić*, Površinsko otjecanje oborina i gubici tla u opožarenim kulturama alepskog bora (*Pinus halepensis* Mill.) na Koluvijsu, Šumarski list **3-4** (2009) 165-174.
3. URL: <http://www.climate-policy-watcher.org/wastewater-treatment/characteristics-of-agricultural-and-food-wastewater.html> (9. 8. 2019.)
4. *Ž. Jurišić*, Hrvatska poljoprivreda u zajedničkoj poljoprivrednoj politici Europske unije: sadašnjost i sutrašnjica, prethodno priopćenje UDK/UDC 631 (497,5) (2013).
5. *V. Stipetić*, Razvitak poljoprivredne proizvodnje u Hrvatskoj: tendencije, stanje i osnovni problemi, Zbornik radova Ekonomskog fakulteta u Rijeci: časopis za ekonomsku teoriju i praksu **23** (1) (2005) 25-50.
6. *CROMA Co.*, DALMACIJA hrvatska ruža svjetova, Split, 2011, str. 620-622.
7. *Đ. Benčić, I. Perasović, Z. Šindrak*, Morfološka svojstva četiriju fenotipova masline (*Olea europaea* L., cv. 'Oblica') nađenih u masliniku blizu Kaštel Staroga u Dalmaciji, Glasnik zaštite bilja **4** (2010) 18-24.
8. *P. Bakarić*, Sorte maslina u Dubrovačkom primorju, Pomologia Croatica **8** (1-4) (2002) 11-29.
9. URL: <http://vrtnicentariva.hr/wp-content/uploads/2018/08/maslina-1-600x399.jpg> (10. 8. 2019.)
10. URL: <http://www.zagreboliveinstitute.hr/hr/maslinarski-savjet/nesto-o-medunarodnom-vijecu-za-maslinovo-ulje-international-olive-council-19> (12. 8. 2019.)
11. URL: <http://www.maslina.slobodnadalmacija.hr/maslinarstvo/clanak/id/477100/donosimo-vam-vodic-za-uzgoj-maslina-u-ekoloskoj-proizvodnji> (10. 8. 2019.)
12. *Đ. Ačkar, D. Šubarić, J. Babić, B. Miličević, A. Jozinović, T. Tarnai*, Dobra higijenska praksa u proizvodnji maslinovog ulja, Glasnik zaštite bilja (2015) 14-18.
13. *DLS d.o.o. Rijeka*, Elaborat zaštite okoliša uz zahtjev za ocjenu o potrebi procjene utjecaja na okoliš izgradnje uljare s uređajem za pročišćavanje otpadnih voda, Općina Tar-Vabriga, 2018.

14. *O. Koprivnjak, A. Červar*, Proizvodne karakteristike maslinarsko-uljarske djelatnosti u Istarskoj županiji, *Agronomski glasnik* **2-3** (2010) 125-142.
15. *Ö. Seçmeler, C. M. Galanakis*, Olive Fruit and Olive Oil, *Innovations in Traditional Foods* (2019) 193-220.
16. *A. Clemente, R. Sánchez-Vioque, J. Vioque, J. Bautista, F. Millán*, Chemical composition of extracted dried olive pomaces containing two and three phases, *Food Biotechnology* **11 (3)** (1997) 273-291.
17. *M. Ugrina*, Laboratorijske vježbe iz kolegija Gospodarenje otpadom, Split
18. *A. Roig, M. L. Cayuela, M. A. Sánchez-Monedero*, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Management* **26 (9)** (2006) 960-969.
19. *P. McKendry*, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology* **83** (2002) 47-54.
20. *J. Domac, S. Risović, V. Šegon, T. Pentek, B. Šafran, I. Papa*, Može li biomasa pokrenuti energijsku tranziciju u Hrvatskoj i jugoistočnoj Europi?, *Šumarski list* **11-12** (2015) 561-569.
21. URL: <http://www.hrastovic-inzenjering.hr/alter-energija/34-hrastovic/savjeti/175-komina-maslina-biomasa.html> (22. 8. 2019.)
22. *J. Domac*, Energija biomase, priručnik, Srednja škola Oroslavje, 2013.
23. *B. Gómez-Muñoz, D. J. Hatch, R. Bol, R. García-Ruiz*, The Compost of Olive Mill Pomace: From a Waste to a Resource – Environmental Benefits of Its Application in Olive Oil Groves, *Sustainable Development Authoritative and Leading Edge Content for Environmental Management* (2012) 459-484.
24. *M. Ugrina*, Inženjerstvo naprednih procesa obrade voda, laboratorijski priručnik, Split, 2019.