

Utjecaj fizičko-kemijskih čimbenika na organizme u aktivnom mulju uređaja za pročišćavanje otpadnih voda

Ptiček, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2011

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:753214>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

UTJECAJ FIZIČKO-KEMIJSKIH FAKTORA
NA ORGANIZME
U AKTIVNOM MULJU UREČAJA ZA PROČIŠĆAVANJE
OTPADNIH VODA

Influence of physical and chemical factors
on organisms
in activated sludge wastewater treatment

SEMINARSKI RAD

Ana Ptiček
Preddiplomski studij znanosti o okolišu
(Environmental science)
Mentor: Doc. dr. sc. Maria Špoljar

Zagreb, 2011.

Sadržaj :

1. Uvod	3
2. Biološko pro iš avanje otpadne vode	4
3. Aktivni mulj.....	6
4. Organizmi u aktivnom mulju.....	7
4.1. Bakterije.....	7
4.2. Protozoa.....	9
4.3. Metazoa.....	11
5. Utjecaj fizi ko-kemijskih imbenika na organizme u aktivnom mulju.....	11
5.1. pH-vrijednost.....	11
5.2. Temperatura.....	12
5.3. Toksi ne tvari.....	13
5.4. Protok vode i kemijska potrošnja kisika.....	14
6. Sažetak.....	15
7. Summary.....	16
8. Literatura.....	17

1. Uvod

One iš enje okoliša posljedica je tehnološke razvijenosti društva u kojem živimo. Porast stanovništva i velika potrošnja fosilnih goriva rezultirala je prekora enjem mogu nosti prirodnog asimilacijskog kapaciteta preostalog okoliša. Intenzivni razvoj poljoprivredne i industrijske proizvodnje prouzro io je one iš enje površinskih i podzemnih voda te se stanovništvo suo ava s problemima one iš enja okoliša i prijetnjama ljudskom zdravlju. Prioritet mnogih zemalja je smanjenje i kontrola štetnih emisija te razvoj tehnologije za obradu otpadnih voda (Ružinski i sur. 2010).

Otpadne vode možemo podijeliti na komunalne, poljoprivredne, industrijske i oborinske. Komunalnu otpadnu vodu ine otpadne vode iz ku anstava, ureda, javnih prostora a manje iz komercijalnih djelatnosti. U takvim se otpadnim vodama nalazi mješavina urina, fekalija, papira, plastike, deterdženata, masno a i kemikalija iz doma instva i industrije. Protok komunalne otpadne vode je stalan. Industrijske otpadne vode potje u od raznih industrijskih procesa i procje ivanja vode na odlagalištima otpada. Industrijske otpadne vode sadrže mješavinu emulzija biorazgradivih i nerazgradivih kemikalija. Poljoprivredne otpadne vode nastaju poljoprivrednim aktivnostima (mljekarstvo, ribarstvo, razne životinjske farme) i sadrže razrije ene do koncentrirane otopine biorazgradivih tvari. U oborinske vode ubrajamo slivne vode s gradskih, prigradskih i seoskih površina. U njima nalazimo mješavinu mineralnih i organskih krutina i otopljenih soli, nutrijenata i tvari u tragovima (Ružinski i sur. 2010)

Na temelju svojstava otpadnih voda postoje razli iti ure aji za pro iš avanje, a najprisutniji je biološki postupak uklanjanja organskog optere enja iz otpadne vode korištenjem aktivnog mulja (Sl. 1). To je postupak u kojem bakterije ugra uju u svoju biomasu organske sastojke iz otpadne vode te na taj na in sudjeluje u njenom pro iš avanju. (www.proton.hr)

Otpadne vode obra uju se tako er fizi ko-kemijskim procesima koji se kombiniraju zajedno s biološkim procesima. Fizi ki procesi uklju uju miješanje i taloženje ili sedimentaciju (za uklanjanje istaloženih tvari i smanjenje koli ine ulaznog mulja), floataciju (uklanjanje tvari kojima je gusto a manja od gusto e vode), filtraciju, otplinjavanje i

odmuljavanje. Kemijskim se procesima one tvari i iz vode uklanjaju pomoću kemikalija. To su precipitacija, adsorpcija i dezinfekcija (Ružinski i sur. 2010).

Biološkim se procesima uklanjaju biorazgradive organske tvari i nutrijenti pri čemu se prevode u plinove i biomasu mikroorganizama. To se provodi biofilterima, aktivnim muljem te različitim nosačima mikroorganizama.

Postupci obrade otpadne vode obuhvaćaju predobradu, primarnu, sekundarnu i tercijarnu obradu. Predobradom se uklanja kruti otpad, grube suspendirane tvari, ulja, masti i sve što može onesposobiti sustav. Primarnom obradom uklanja se većina suspendiranih tvari čime se ujedno smanjuje i količina organskih tvari. Preostale krute i otopljene organske tvari uklanjaju se mikrobiološkom razgradnjom u sekundarnoj obradi otpadnih voda. Tercijarni procesi uključuju uklanjanje nutrijenata (dušika, fosfora i ugljika) (Ružinski i sur. 2010).

Ciljevi ovog seminarskog rada su objasniti :

- 1) utjecaj fizičko-kemijskih parametara na organizme u aktivnom mulju uređaja za pročišćavanje otpadnih voda;
- 2) kvalitetu aktivnog mulja i rada uređaja temeljem prisutnih organizama.

2. Biološko pročišćavanje otpadne vode

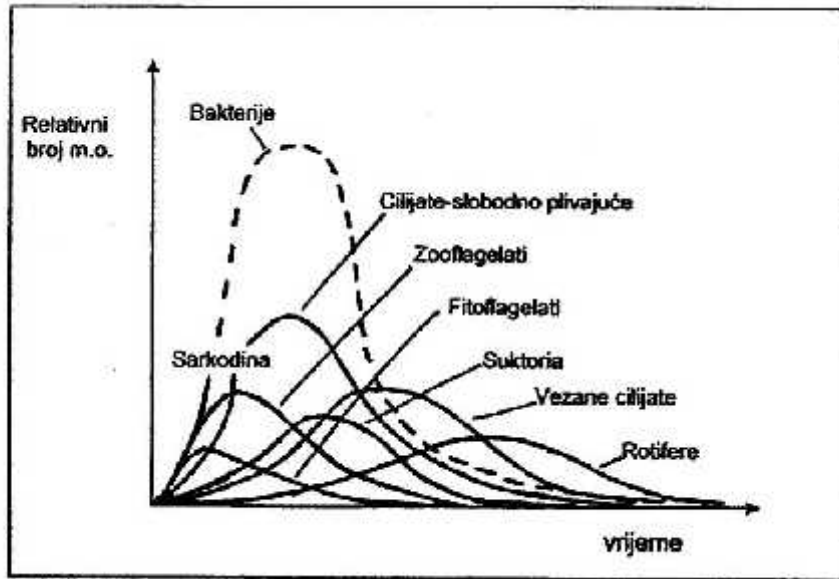
Biološko pročišćavanje otpadnih voda podrazumijeva kombinaciju prirodnih procesa i tehnologije, a svaka otpadna voda zahtijeva sebi svojstvena inženjerska rješenja unutar kojeg se razvija i specifična zajednica organizama (www.college.ucla.edu). Proces koji se odvija u spremnicima za biološko pročišćavanje (Sl. 2 i 3) slični su procesima autopurifikacije (samočišćenja) vode, ali zahtijevaju manje vremena i prostora.

Temelj biološkog procesa obrade otpadne vode je kontrolirana mikrobiološka razgradnja otpadnih tvari (Ružinski i sur. 2010). Cilj biološkog pročišćavanja je ukloniti/smanjiti biorazgradive organske tvari, pri čemu se one prevode u plinove i mikrobnu biomasu. Biološkom obradom otpadnih voda smanjuju se koncentracije ugljika, dušika i fosfora. S obzirom na smještaj mikroorganizama te na način na koji oni dolaze u dodir s otpadnom vodom postoji nekoliko oblika biološkog pročišćavanja: aktivni mulj, prokapsnici, biološke cjeđiljke, okretni biološki nosači, lagune i stabilizacijske bare te anaerobna digestija vode (Sl. 3). Biološkim pročišćavanjem uklanja se oko 70 do 90 % ukupne suspendirane i organske tvari što ovim uređajima osigurava široku primjenu. (www.proton.hr)

3. Aktivni mulj

Aktivni ili biološki mulj je prirodna mješovita zajednica mikroorganizama koja na temelju zakonitosti simbioze razgrađuje sastojke koji se nalaze u otpadnoj vodi. Aktivni mulj se sastoji od nerazgrađene organske (70-90 %) i anorganske (10-30 %) tvari. Zajednicu organizama čine bakterije (95%) i Protozoa (5%) (Sl. 4). Minimalna koncentracija sastojaka s ugljikom, dušikom i fosforom potrebna za rast i razmnožavanje mikroorganizama treba zadovoljiti omjer C:N:P=100:5:1. Ovaj se omjer mijenja ovisno o podrijetlu vode no može se kontrolirati dodavanjem hranjivih soli (www.pbf.unizg.hr). Djelotvornost uređaja za pročišćavanje otpadne vode aktivnim muljem, rast i razmnožavanje mikroorganizama te uinkovitost i brzina provedbe razgradnje ovise o temperaturi, otopljenom kisiku, pH vrijednosti i koncentraciji toksičnih tvari u otpadnoj vodi.

Mikroorganizmi u aktivnom mulju razgrađuju sastojke iz otpadne vode na ugljikov dioksid i vodu. Mikroorganizmima koji razgrađuju organsku tvar potrebno je više kisika te se nalaze pri površini, dok dublje slojeve zauzimaju vrste koje razgrađuju produkte razgradnje i potrebno im je manje kisika. Najbolji oblik flokula je kuglasti, kojeg omogućuje ravnoteža štapiastih i nitastih oblika bakterija. Bakterija štapiastog oblika vrste *Zooglea ramigera* i nitaste bakterije prijanjaju vrsto uz čestice organske tvari i čine srž flokula. Nitaste bakterije mogu narušiti stabilnost strukture flokula rastom niti koje probijaju flokulu. Time se smanjuje mogućnost taloženja čestica i dolazi do raspada flokula.



Slika 4. Zastupljenost pojedinih mikroorganizama u aktivnom mulju

4. Organizmi u aktivnom mulju

4.1. Bakterije

U aktivnom mulju ure aja za pro iš avanje otpadnih voda dominiraju bakterije. One ugra uju u svoju biomasu organsku tvar i minerale. Postoje dvije vrste bakterija s obzirom na na in korištenja ugljika : heterotrofne i autotrofne.

Heterotrofne bakterije koriste organsku tvar iz otpadne vode za rast i razvoj te u isto vrijeme osloba aju energiju pretvaraju i organsku tvar u ugljikov dioksid. Zna ajni rodovi takvih bakterija su : *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Citromonas*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas* i *Zoogloea* (www.college.ucla.edu).

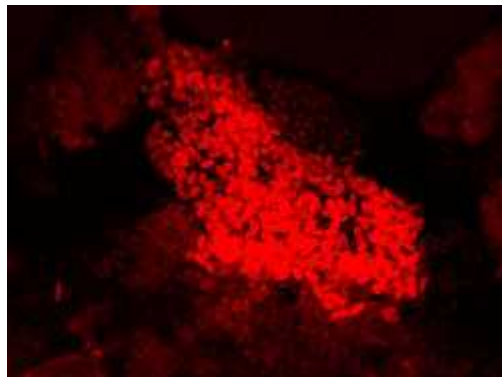
Autotrofne bakterije koriste anorganske tvari za dobivanje energije. Bakterije koje omogu avaju proces nitrifikacije pripadaju porodici *Nitrobacteriaceae*, roda *Nitrosomonas sp.* (Sl. 5) koje oksidiraju amonijak u nitrit, te roda *Nitrobacter sp.* (Sl. 6) koje oksidiraju nitrit u nitrat (Ružinski i sur. 2010).

Vrsta *Zoogloea ramigera* (Sl. 7) bitna je kod stvaranje flokula aktivnog mulja u kojima ini ve inu biomase. *Z. ramigera* stvara ekstracelularne fibrilne niti koje se nalaze u

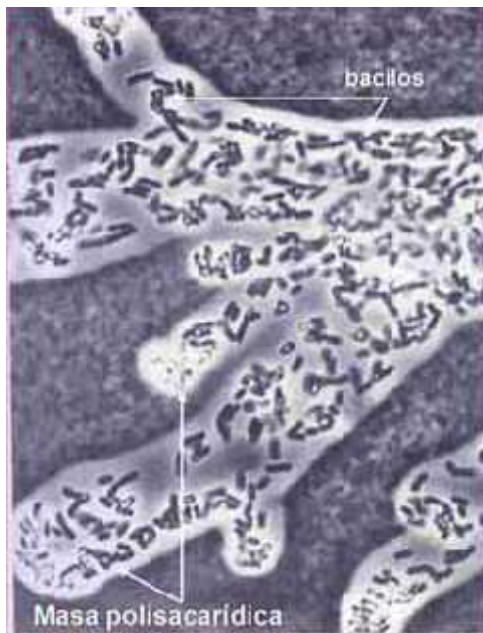
njezinu matriksu a djeluju kao ljepilo jer se isprepli u, te na taj na in drže zajedno estice koje formiraju flokule. (www.activatedsludge.info). Ime *Zoogloea* potje e od latinske rije i *zoo* i *gloea* što zna i „životinjsko ljepilo“ koje je dobila upravo zbog svog specifi nog ljepljivog matriksa. Bakterije su izvor hrane trepetljikašima i drugim skupinama Protozoa i Metazoa.



Slika 5. *Nitrosomonas sp.*



Slika 6. *Nitrobacter sp.*



Slika 7. *Zoogloea ramigera* u flokuli aktivnog mulja

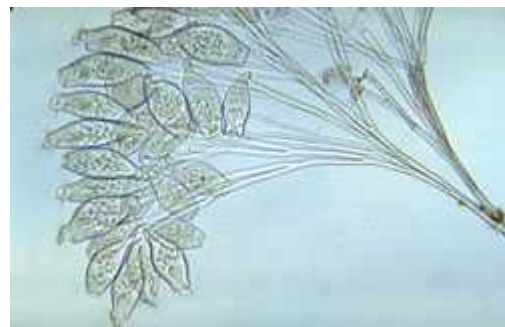
4.2. Protozoa

Protozoa (praživotinje) su jednostani ni organizmi koji se hrane bakterijama i ostacima organske tvari te na taj način reguliraju biomasu bakterija i zamućenost vode. U aktivnom mulju od Protozoa su prisutni Mastigophora (Flagellata tj. bičicaši), Ciliophora (trepetljikaši) i Sarcodina (sluzavci). Protozoa čine 5% biomase aktivnog mulja od čega su najzastupljeniji trepetljikaši i bičicaši. Dobri su indikatori kisika u aktivnom mulju. Također su osjetljivi na toksične tvari. Prvi znak povećane toksičnosti u aktivnom mulju je smanjeno kretanje trepetljikaša. Nakon toga slijedi naglo povećanje brojnosti bičicaša i slobodno plivaju ih trepetljikaša što uzrokuje pucanje flokula aktivnog mulja. Preveliki broj bičicaša, ameba i slobodno plivaju ih trepetljikaša ukazuje na preopterećenost sistema i preveliku prisutnost organskih tjestica, dok preveliki broj pri vršenih trepetljikaša i kolnjaka ukazuje na stabilne uvjete s dosta kisika u aktivnom mulju.

Trepetljikaši su bitni za smanjenje brojnosti fekalnih koliforma npr. vrste *Escherichia coli*, čime se iz otpadne vode ukloni 91-99% njene biomase. Poznate vrste trepetljikaša koji se nalaze u aktivnom mulju su : *Aspidisca costata*, *Vorticella convallaria*, *Vorticella microstoma*, *Opercularia coarcta*, *Opercularia microdiscum*, *Carchesium polypinum*, *Chilodonella uncinata*, *Trachelophyllum pusillum*. Rodovi bičicaša koji su prisutnih u aktivnom mulju su *Euglena*, *Trichomonas*, i *Monas* (www.environmentalleverage.com) (Sl. 8-10).



Slika 8. *Carchesium sp.*



Slika 9. *Opercularia sp.*



Slika 10. *Vorticella convallaria*

4.3. Metazoa

Podcarstvo metazoa ine mnogostani ne životinje od kojih se u aktivnom mulju mogu na i Nematoda (obli i), Oligochaeta (malo etinaši), te u najve o j mjeri Rotifera (kolnjaci). Kolnjaci u aktivnom mulju nalaze obilje hrane u obliku suspenzije estica detritusa i bakterija. Njihova uloga je stabiliziranje koli ine organskih estica. Hrane i se doprinose stabilizaciji flokula, stimulaciji aktivnosti mikroflora, recikliranju mineralnih tvari te pove anju penetracije kisika (water.me.vccs.edu/courses/). Hrane i se doprinose stabilizaciji flokula. Nalazimo ih u starijem mulju jer im je potrebno više vremena za rast, razvoj i pove anje biomase. Osjetljivi su na toksi ne tvari te se stoga nalaze u aktivnom mulju kada u njemu vladaju stabilni uvjeti. U aktivnom mulju nalaze se vrste roda *Lecane* (Sl. 11), *Cephalodella* (Sl. 12), *Lepadella* (Sl. 13) i *Dicranophorus* (Sl. 14).



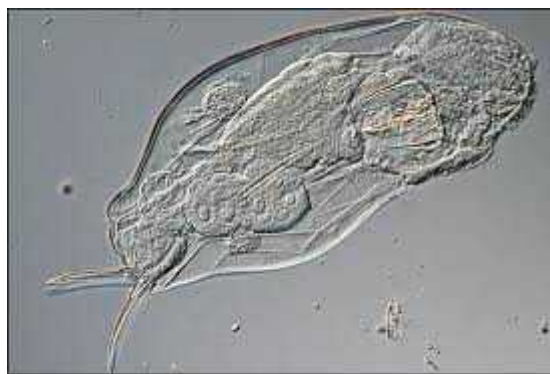
Slika 11. *Lecane sp.*



Slika 12. *Cephalodella sp.*



Slika 13. *Lepadella* sp.

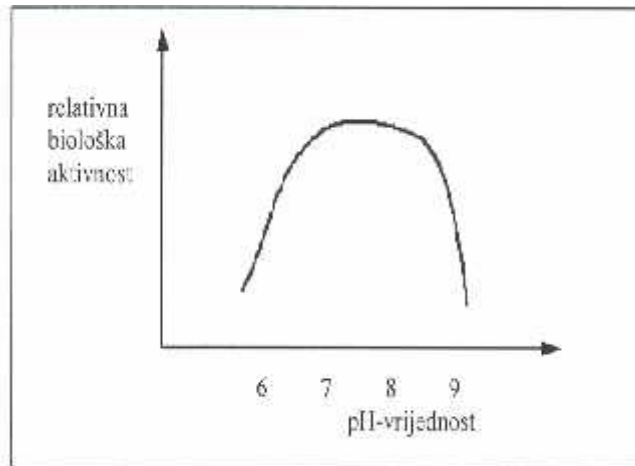


Slika 14. *Dicranophorus* sp.

5. Utjecaj fizi ko-kemijskih imbenika na organizme u aktivnom mulju

5.1. pH- vrijednost

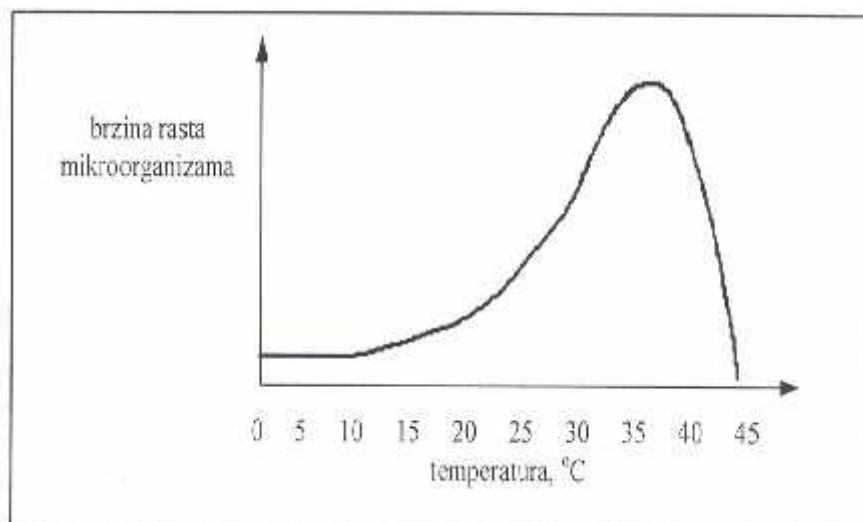
Aktivnost većine bakterija optimalna je kod pH- vrijednosti između 7.5 – 8.0 (Sl.15). Kod odstupanja pH- vrijednosti od optimalnih uvjeta u lužnato ili kiselo smanjuje se sposobnost mikroorganizama za razgradnju organskih tjestica. Kiseli uvjeti u aktivnom mulju dovode do nagomilavanja nitastih bakterija što u konačnici negativno utječe na završnu kvalitetu vode (Ghanizadeh i Sarrafpour, 2001). Naročito osjetljive na odstupanje pH vrijednosti u kiselo su metanske bakterije. Aktivnost praživotinja najbolja je kod pH- vrijednosti između 6-8. Vrste rodova *Aspidisca* i *Vorticella* mogu tolerirati i pH- vrijednosti od 4.5-5.0, dok vrsta *Paramecium caudatum* pokazuje smanjenu aktivnost i brzinu plivanja kod pH vrijednosti 3.6. (Baldwin i sur.2001). Flagelatni protozoa mogu izdržati ekstremno niske pH vrijednosti (<3.0). Kod kiselih uvjeta propusnost stanične membrane u Protozoa je veća te su zbog toga jače izloženi utjecaju toksičnih tvari iz otpadne vode (Baldwin i sur. 2001). Kod niskih vrijednosti pH bitno je da postoji velika količina bakterija, kojima se hrane Protozoa te povećaju svoju biomasu. Kod kolnjaka je uočena smanjena pokretljivost kod pH- vrijednosti 5.6. Vrste rodova *Cephalodella*, *Lepadella*, *Lecane*, *Trichocera* i *Dicranophorus* tolerantne su na pH manji od 7. Neke vrste oblika mogu također preživjeti u kiselim uvjetima kada je pH manji od 4.5. Za većinu mikrofaune u aktivnom mulju, vrijednosti pH ispod 2.5 uzrokuju smrt (Baldwin i sur. 2001).



Slika 15. Ovisnost biološke aktivnosti mikroorganizama o pH vrijednosti

5.2. Temperatura

Svi biokemijski procesi odvijaju se brže na višim temperaturama (Sl.16). Približno se na svakih 10°C poveća temperatura udvostruči brzina razgradnje. Zbog toga je ljetna razgradnja u aktivnom mulju bolja nego zimska. Optimalna temperatura za rast i razvoj mikroorganizama je između 25 i 35°C . Kod temperature vode oko 10°C inhibirana je nitrifikacija a denitrifikacija se može provoditi na temperaturi do 5°C . Temperatura i pH zajedno imaju veliki utjecaj na organizme u aktivnom mulju. pH 4.5 može biti štetan u inak na organizme kod temperature od 30°C , no ako je temperatura u uređaju 15°C ista vrijednost pH može biti štetan u inak na organizme. Metanske bakterije su naročito osjetljive na niske temperature.



Slika 16. Ovisnost brzine rasta mikroorganizama o temperaturi aktivnog mulja

5.3. Toksi ne tvari

Neke od toksi nih tvari u otpadnoj vodi su arsen, bakar, krom, kadmij, cink, sulfidi, fenoli, cijanidi i druge tvari složene kemijske strukture. Svi takvi spojevi nazivaju se ksenobiotici. Oni se nagomilavaju u stanicama biomase aktivnog mulja te uzrokuju akutnu ili kroničnu toksičnost mikroorganizama. Akutna toksičnost je autoliza biomase mikroorganizama koja se uoči nakon kratkog vremena doticaja toksi nih sastojaka i mikroorganizama. Prepoznaje se kao intenzivno pjenjenje sadržaja u reaktoru uređaja za pročišćavanje otpadne vode. Kronično trovanje uzrokuje gubitak aktivnosti organizama a uoči se nakon nagomilavanja teških metala (npr. bakra) u aktivnom mulju. Bakar i cink u koncentracijama iznad 1 i 10mg/l inhibiraju mikroorganizme u aktivnom mulju.

Rezultati dosadašnjih istraživanja pokazuju da je vrsta *Uronema nigricans* BQ2 najotpornija na povišene koncentracije cinka. Vrsta *Tetrahymena pyriformis* se brzo prilagođava na velike koncentracije cinka, a također je i najotpornija vrsta na utjecaj bakra. (Martín-González i sur. 2005). Studije su otkrile da kod nekih vrsta Protozoa, kalcij i cink smanjuju utjecaj kadmija, dok merkur povećava njegovu toksičnost na organizme. Kod vrste *Euglena gracilis* je dokazano da cink značajno smanjuje uklanjanje kadmija na stanicu. Trepeljikaši su osjetljiviji na toksičnost teških metala od ostalih mikroorganizama. (Martín-González i sur. 2005).

5.4. Protok vode i kemijska potrošnja kisika

Za formiranje zajednice organizama u aktivnom mulju važan imbenik je protok vode. Voda donosi organske tvari koje opterećuju uređaje za pročišćavanje i smanjuju njegovu kvalitetu. Organske opterećenje povećava količinu dušika i ugljika spojeva. Razdoblje rasta mikroorganizama je duže u odnosu na naglo povećanje organskih tvari što dovodi do smanjenja kvalitete pročišćavanja otpadne vode (Pulić, 2007). Veći protok smanjuje prozirnost a povećava mutnoću u vode.

Kemijska potrošnja kisika (KPK) označava količinu otopljenih organskih tvari koje se oksidiraju kisikom iz permanganata. Utvrđivanje KPK-a važno je za mjerenje količine štetnih sastojaka u otpadnoj vodi, za određivanje stupnja zagađenosti i kontrolu ulazne i izlazne vode. Jedinica za kemijsku potrošnju kisika je mg/l O₂ (www.probus.hr). U biomasi mikroorganizama poznata je koncentracija dušika koja iznosi 7 % i koncentracija fosfora koja iznosi 1.5 %. Iskustveno je poznato iskorištenje organskih sastojaka za prirast biomase koje iznosi: $Y = 0,45$ kg biomase aktivnog mulja/ kg KPK vrijednosti tj. za 1 kg biomase aktivnog mulja potrebno je 2,2 (2,5) – 3 kg KPK-vrijednosti (www.pbf.unizg.hr).

6. Sažetak

Razvojem društva i tehnologije postavljaju se sve veći zahtjevi za zaštitu okoliša a posebno za pročišćavanje otpadnih voda. Najrašireniji biološki postupak uklanjanja organskih tvari iz otpadne vode je korištenje aktivnog mulja. Aktivni mulj nastaje me usobnim povezivanjem bakterija, Protozoa, Metazoa i suspendiranih čestica organske tvari u nakupine koje nazivamo flokule. Uloga organizama u aktivnom mulju je da u svoju biomasu ugrabe organske tvari iz otpadne vode te kao produkt nastaju plinovi i nerazgradivi ostatak. Organizmi koji najviše sudjeluju u biološkom pročišćavanju voda su bakterije, trepetljikaši, bičušice, amebe te kolonijalci. Protozoa i Metazoa koriste bakterije i organske čestice kao hranu. Njihova brojnost i raznolikost ukazuje na kvalitetu aktivnog mulja i uspješnost pročišćavanja otpadnih voda. Biološka aktivnost mikroorganizama ovisi o temperaturi, koncentraciji otopljenog kisika, pH vrijednosti, vrsti i koncentraciji sastojaka u vodi. Optimalna pH vrijednost za aktivnost mikroorganizama je 7.5-8.0 a optimum temperaturnih uvjeta nalazi se između 25°C - 35°C. Toksične tvari koje se nalaze u aktivnom mulju npr. teški metali (bakar, cink) najčešće uzrokuju gubitak aktivnosti mikroorganizama i njihovo uginuće.

7. Summary

Parellel with technological development increas demands for environmental and water protection. The most common wastewater treatment is the biological activated sludge process. The activated sludge generated bacteria, protozoa, metazoa and suspended particles in flocs. The role of organisms in activated sludge is to incorporated dissolved substances from wastewater into their biomass and as a product result in gases and insoluble particles. Bacteria, cilliates, flagellates, and rotifers are organisms that are most involved in the biological wastewater treatment. Protozoa and Metazoa are using bacteria and organic particles as food. Their abundance and variety is measure for quality and effectiveness of activated sludge wastewater treatment Biological activity of microorganisms depends on temperature, amount of dissolved oxygen, pH, quality and quantity of ingredients in the water. The optimum pH for the activity of microorganisms is 7.5-8.0 and the optimum temperature conditions are between 25 ° C - 35 ° C. Toxic substances found in activated sludge are heavy metals (copper, zinc) and they cause loss of microorganisms activity and death.

8. Literatura

Amaral A. L, Motta M, Pons M. N, Vivier H, Roche N, and Ferreira E. C, 2004 - Survey of Protozoa and Metazoa populations in wastewater treatment plants by image analysis and discriminant analysis. *Environmetrics*, **15**, 381–390.

Baldwin D. i Campell C, 2001 - Short-Term Effects of Low pH on the Microfauna of an Activated Sludge Wastewater Treatment System. *Water Qual. Res. J. Canada*, **36**, 519–535.

Ghanizadeh Gh, Sarrafpour R, 2001 - The Effects of Temperature and PH on Settability of Activated Sludge Floccs. *Iranian J. Publ. Health*, **30**, 139-142.

Martín-González A, Díaz S, Borniquel S, Gallego A, Gutiérrez J. C, 2006 - Cytotoxicity and bioaccumulation of heavy metals by ciliated protozoa isolated from urban wastewater treatment plants. *Research in Microbiology*, **157**, 108–118

Puli Martina, 2007 - Sastav zajednica mikroorganizama u ure ajima za biološko pro iš avanje voda / diplomski rad, Zagreb : Prirodoslovno-matemati ki fakultet.

Ružinski N. i Ani Vu ini A, 2010 - Obrada otpadnih voda biljnim ure ajima, Hrvatska sveu ilišna naknada, Zagreb

www.college.ucla.edu/webproject/micro7/studentprojects7/Rader/asludge2.htm

www.environmental leverage.com

www.engitech.com/asm.htm

www.pbf.unizg.hr

www.proton.hr

www.probus.hr

www.water.me.vccs.edu/courses