

Nusprodukti u vodi za piće kao posljedica dezinfekcije hipokloritom

Drljo, Emanuela

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:749087>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Emanuela Drljo

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Emanuela Drljo

NUSPRODUKTI U VODI ZA PIĆE KAO POSLJEDICA
DEZINFEKCIJE HIPOKLORITOM

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada : Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Doc. dr. sc. Šime Ukić

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpanj 2015.

Ovaj rad izrađen je u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo na Odjelu za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbe, u Zagrebu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Tomislavu Bolanči na trudu i pomoći koju mi je pružio tijekom izrade ovoga rada.

Također, zahvaljujem se dr.sc. Željku Dadiću dipl.inž. na pruženoj prilici da radim eksperimentalni dio na Odjelu za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbe, koji mi je ujedno svojim stručnim savjetima i sugestijama pomogao pri izradi ovoga rada.

Veliko hvala mojim roditeljima koji su mi bili podrška tijekom studiranja i omogućili mi studiranje. Zahvaljujem se i svim svojim prijateljima koji su mi bili podrška tijekom svih godina studiranja.

SAŽETAK

Nusprodukti u vodi za piće kao posljedica dezinfekcije hipokloritom

Cilj ovog rada je odrediti nusprodukte u vodi za piće kao posljedica dezinfekcije natrijevim hipokloritom (NaOCl). Nusprodukti dezinfekcije u vodi za piće imaju negativan učinak na zdravlje čovjeka. Nusprodukti su analizirani ionskom i plinskom kromatografijom. Analiza je pokazala da su kao nusprodukti dezinfekcije NaOCl-om u vodi za piće prisutni klorati i trihalometani, dok prisutnost klorita, bromida i bromata nije dokazana. Koncentracije klorata i trihalometana u vodi za piće su ispod maksimalno dopuštene koncentracije ($MDK_{ClO_3^-}=400,0 \mu\text{g/L}$, $MDK_{THM_{uk}}=100 \mu\text{g/L}$). Određene su i koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) koje se kreću od 1,6 mg/L do 4,0 mg/L i utrošak kalijevog permanganata ($KMnO_4$) koji je manji od 5,0 mg/L (MDK). Na temelju tih rezultata može se zaključiti da voda za piće ne sadrži preveliku količinu organskih tvari koje služe kao prekursori za nastajanje nusprodukata dezinfekcije.

Ključne riječi: *voda za piće, dezinfekcija, natrijev hipoklorit, nusprodukti dezinfekcije, ionska i plinska kromatografija*

ABSTRACT

Residuals in drinking water as a consequence of hypochlorite disinfection

The aim of this study was to determine the residuals in drinking water as a consequence of hypochlorite disinfection. Disinfection residuals in drinking water have a negative influence on human health. Residuals were analyzed by ion and gas chromatography. Analysis showed that drinking water contain chlorates and trihalomethanes as residuals of hypochlorite disinfection, while the presence of chlorite, bromide and bromate has not been proven. The concentrations of chlorates and trihalomethanes in drinking water are below the maximum allowable concentration. Maximum allowable concentration of chlorates is 400,0 $\mu\text{g/L}$, and the maximum allowable concentration of trihalomethanes is 100 mg/L . Also, the concentrations of total organic carbon (TOC) were determined, and ranges from 1.6 mg/L to 4.0 mg/L and consumption of KMnO_4 is less than 5.0 mg/L . Based on these results we can conclude that concentration of organic matter in drinking water is low, which are precursor for the formation of disinfection residuals.

Key words: *drinking water, disinfection, sodium hypochlorite, residuals of desinfection, ion and gas chromatography*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Funkcija i značenje voda	4
2.1.1. Klasifikacija voda u prirodi.....	5
2.1.1.1. Atmosferske vode	5
2.1.1.2. Površinske vode	5
2.1.1.3. Podzemne vode	6
2.2. Vode za piće	7
2.2.1. Javni vodoopskrbni sustav	7
2.2.2. Prirodna mineralna voda	7
2.2.3. Prirodna izvorska voda.....	8
2.2.4. Stolna voda.....	8
2.3. Metode obrade vode za piće	8
2.3.1. Koagulacija i flokulacija	9
2.3.2. Filtracija	10
2.3.3. Uklanjanje željeza i mangana.....	11
2.3.4. Uklanjanje organskih tvari	12
2.3.5. Dezinfekcija	13
2.3.5.1. Dezinfekcija klorom i sredstvima na bazi klora	15
2.3.5.2. Dezinfekcija ozonom	19
2.3.5.3. Dezinfekcija srebrom i jodom.....	20
2.3.5.4. Dezinfekcija UV-zračenjem, toplinom i ultrazvukom.....	20
2.3.5.5. Membranski procesi – membranska dezinfekcija.....	21
2.4. Načini i uređaji za kloriranje vode	22
2.5. Nusprodukti dezinfekcije.....	25
2.6. Uzorkovanje vode.....	26
2.7. Analiza voda.....	27
2.7.1. Ionska kromatografija	28
2.7.2. Plinska kromatografija	33
2.7.3. Ukupni organski ugljik, TOC.....	34
2.7.4. Utrošak kalijeveg permanganata, $KMnO_4$	34
2.8. Zdravstvena ispravnost vode za piće u Brodsko - posavskoj županiji	35

3. EKSPERIMENTALNI DIO	38
3.1. Materijal	39
3.1.1. Uzorkovanje vode	39
3.2. Instrumenti, aparatura i kemikalije	41
3.2.1. Ionski kromatograf	41
3.2.2. Plinski kromatograf	41
3.2.3. Instrument za određivanje ukupnog organskog ugljika	42
3.2.4. Digitalna bireta i grijača ploča	43
3.3. Metode rada	44
3.3.1. Određivanje aniona (ClO_3^- , ClO_2^- , Br^- , BrO_3^-) u vodi ionskom kromatografijom	44
3.3.2. Određivanje trihalometana u vodi plinskom kromatografijom	44
3.3.3. Određivanje ukupnog organskog ugljika, TOC	45
3.3.4. Određivanje utroška kalijevo permanganata, KMnO_4	46
4. REZULTATI I RASPRAVA	47
4.1. Primjeri ionskog kromatograma	48
4.1.1. Koncentracije klorata u vodi za piće	50
4.2. Primjeri plinskog kromatograma	54
4.2.1. Koncentracije trihalometana u vodi za piće	56
4.3. Koncentracije ukupnog organskog ugljika u vodi za piće	59
4.4. Utrošak KMnO_4	61
5. ZAKLJUČAK	64
6. LITERATURA	66
7. DODATAK	71
7.1. Popis kratica i simbola	72
7.2. Životopis	73

1. UVOD

Od 1900. godine počinje široka primjena dezinfekcije pitke vode kako bi se spriječilo širenje bolesti i povećala kvaliteta vode. Razvojem znanosti dokazana je povezanost uzročnika mnogih bolesti s prisustvom određenih mikroorganizama u vodi.

Danas se najčešća dezinfekcija vode obavlja putem klornih sredstava (plinski klor, hipokloriti, klor dioksid, i dr.). Sredstva za dezinfekciju također uklanjaju i organska onečišćenja koja služe bilo kao hrana ili kao zaštita mikroorganizama. Sredstva za dezinfekciju osim uništavanja mikroorganizama, moraju imati i rezidual koji osigurava da voda i nakon dezinfekcije bude sigurna. Određena se količina dezinfekcijskog sredstva troši na oksidaciju organske tvari prisutne u svakoj vodi (uključujući i mikroorganizme), oksidaciju željeza i mangana (prisutne u nekim vodama), te na reakcije sa spojevima s dušikom (npr. amonijak). Svakako treba uzeti u obzir i činjenicu da čak i ista voda, ali u različitim prilikama (npr. prije i poslije oborina) i različitim godišnjim dobima (utjecaj vanjske temperature), ne troši jednaku količinu dezinfekcijskog sredstva.

Nažalost, svaki od ovih dezinfekcijskih sredstava može imati i negativno djelovanje (nastajanje nusprodukata dezinfekcije). Potrebno je istaknuti da su ti spojevi štetni za ljudsko zdravlje i u određenoj količini neki čak i teratogeni i mutageni. Nastajanje nusprodukata dezinfekcije može biti u korelaciji s vrstom dezinfekcijskog sredstva. Tako je poznato da kod dezinfekcije plinskim klorom može doći do stvaranja trihalometana, kod dezinfekcije klor dioksidom do nastajanja klorita i klorata.

Manje je poznato da kod dezinfekcije hipokloritom može doći do nastajanja klorata. Za nastajanje nusprodukata potrebni su neki preduvjeti kao što su sadržaj organske tvari, prisutnost huminskih kiselina, bromida, bromata, i dr. Zbog svega ovoga prije odlučivanja koje će se sredstvo za dezinfekciju upotrebiti potrebno je provesti ispitivanje kvalitete vode za izbor optimalnog sredstva.

Ipak neki put dolazi do odstupanja od literaturnih podataka. Zbog toga je u radu ispitivana pojava nusprodukata u vodi za piće koja je dezinficirana natrijevim hipokloritom u jednom vodovodu u zapadnom dijelu Brodsko-posavske županije.

Uzorkovanje vode provedeno je na različitim lokacijama vodovodne mreže: sirova voda prije dezinfekcije, prerađena voda nakon dezinfekcije, prerađena voda u sredini razvodne mreže (3 uzorka), prerađena voda nakon dokloriranja, i prerađena voda na krajnjim točkama razvodne mreže (3 uzorka).

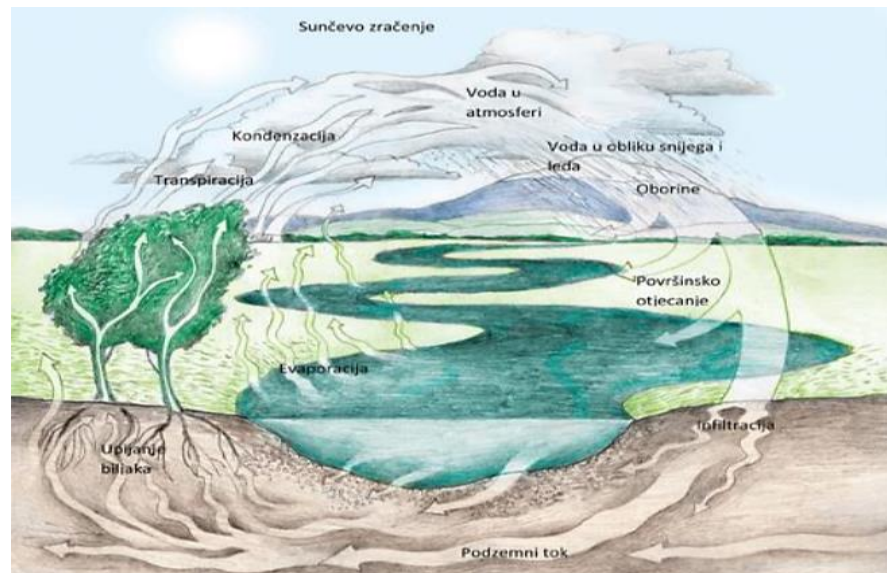
U uzorcima vode određivane su koncentracije klorita, klorata, bromida, bromata, trihalometana, utrošak KMnO_4 , i ukupni organski ugljik (TOC). Sve analize napravljene su u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo na Odjelu za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu.

2. OPĆI DIO

2.1. Funkcija i značenje voda

Na Zemlji se nalazi oko 1,4 milijarde km³ vode, od kojih je tek oko 0,8 % od ukupne količine dostupno za ljudsku uporabu. Od ukupnih zaliha vode na zemlji 97,5 % otpada na slanu vodu, a 2,5 % na slatke vode u koje spadaju rijeke i jezera (< 1%), podzemne vode 30 %, te 69,9 % je zamrznuto na polovima.

Ciklus vode neprekidno se odvija između zraka, zemlje i mora te između različitih oblika života i njegova okoliša. Ciklus vode (slika 1) uključuje isparavanje, tvorbu oblaka, otjecanje po površini i protjecanje kroz tlo. Isparavanje vode osigurava znatnu količinu vodene pare koja tvori oblake. Naknadna vlaga u atmosferi rezultat je procesa koji se odvija u biljkama, a naziva se transpiracija, kojom se vodena para oslobađa. To je ona voda što ju je biljka korijenjem izvukla iz zemlje. U karakterističnim atmosferskim uvjetima oslobađaju oblaci svoju vodu kao oborine u obliku kiše, snijega ili tuče. Velik dio tih voda prodre u tlo i filtrira se ili se cijedi kroz zemlju i pijesak te ulazi u podzemnu vodu. Ta podzemna voda, koja predstavlja jedan od dva glavna izvora vode, u pravilu je izvanredne kakvoće. Iako može sadržavati veliku količinu otopljenih minerala, pa je stoga obojena i mutna, ona sadrži vrlo mali broj živih mikroorganizama. Površinske vode, kao drugi glavni izvor vode, sadrže često velik broj mikroorganizama. One dolaze iz rijeka, jezera, ribnjaka i površinskih izvora. [1]



Slika 1. Hidrološki ciklus

Voda je multifunkcionalni resurs. Ona je životni prostor za biljke i životinje, transportni medij, izvor i prenositelj energije, prijemnik i otpremnik nečistoća, sredstvo koje grije, hladi, pere,

otapa, razrjeđuje, sredstvo za industrijsku i poljoprivrednu proizvodnju, prirodno i gospodarsko dobro i osnovni čimbenik gospodarskog i kulturnog razvoja. Čista voda jedinstven i neprocjenjiv je prirodni resurs, važno strateško i gospodarsko pitanje u svijetu. Zalihe vode za piće smanjuju se zbog povećanja zagađenosti vode, rasta potrošnje vode odnosno rasta populacije. Zbog čega su se razvili različiti postupci za pročišćavanje otpadne vode u svrhu dobivanja vode koja je pogodna za ljudsku uporabu. Za piće, pranje, navodnjavanje u poljoprivredi, industriji i za ostale potrebe. [2]

U svakoj državi postoje državni i internacionalni zakoni i pravilnici o vodoprivredi i kvaliteti svih vrsta voda, kao i posebne ustanove i specijalizirani timovi stručnjaka koji kontroliraju kvalitetu svih vrsta voda. [3]

2.1.1. Klasifikacija voda u prirodi

U prirodi se voda nalazi kao atmosferska (oborinska), površinska i podzemna.

2.1.1.1. Atmosferske vode

Atmosferske vode nastaju od svih vrsta oborina koje padaju na zemlju (kiše, snijega ili drugih oborina). Često se još nazivaju oborinske ili padalinske vode.

Atmosferske vode nastaju kada se topli zrak zasićen vodenom parom diže s površine zemlje pri čemu se polako hladi sve dok ne dođe do kondenzacije vodene pare. Kao jezgra za stvaranje kapljica vode u oblacima služe čestice prašine. Porastom kapljica vode, raste i njihova težina te uslijed toga kapljice padaju na zemlju. Agregatno stanje kapljica koje će pasti na zemlju ovisi o temperaturi. Kada se kondenzacija vodene pare odvija pri 0 °C nastaje tuča, a ako je temperatura 0 °C na cijelom putu kapljica kroz atmosferu nastaje snijeg. U slučaju kada se zemlja jače hladi od zraka nastati će rosa, a ako se donji slojevi zraka ohlade više od površine zemlje nastati će magla. Ove vode sadrže plinove apsorbirane iz atmosfere, prašinu i malu količinu bakterija. Zdravstvena ispravnost ovih voda je najčešće takva da se mogu konzumirati za piće, ali su bez okusa jer ne sadrže otopljene minerale.

2.1.1.2. Površinske vode

Površinske vode teku po površini zemlje ili na njoj stoje ovisno da li se govori o vodama tekućicama ili stajaćicama. Ove vrste voda su u obliku potoka, rijeka, jezera i mora.

Površinske vode nastaju iz atmosferskih voda i voda koje se u zemlju sliju s površine. Za razliku od atmosferskih voda okus površinskih voda je znatno bolji jer je ova voda u stalnom kontaktu sa zemljom pri čemu otapa dio mineralnih tvari. Međutim, treba obratiti pozornost na

činjenicu da su površinske vode u direktnom i konstantnom dodiru sa zemljom te mogu u većoj ili manjoj mjeri biti zagađene. Zagađenja su uglavnom u obliku fekalija. Posebno svojstvo površinskih voda je samočišćenje, tzv. autopurifikacija. U slučaju da se površinske vode zagađaju organskim tvarima, u vodi će se razviti velike količine bakterija i drugih vrsta mikroorganizama koje će uz ili bez prisustva zraka provoditi mineralizaciju. Mineralizacija u ovom slučaju predstavlja razgradnju organskih onečišćenja. Ukoliko se postupak odvija u prisustvu kisika obavljati će ga aerobni mikroorganizmi, mineralizacija će se odvijati brzo i bez neugodnog mirisa. Anaerobni proces mineralizacije je relativno spor uz razvijanje neugodnog mirisa.

2.1.1.3. Podzemne vode

Podzemne vode nalaze se ispod površine zemlje. Nastaju od padalina, vode iz vodenih tokova i kondenzacije vodene pare u zemlji. Mogu se prema načinu kretanja podijeliti na:

- ❖ vode temeljnice
- ❖ pukotinske podzemne vode

Vode temeljnice miruju ili se vrlo sporo kreću u sitnozrnatom materijalu. Nalaze se na velikim dubinama u slojevima propusnog materijala, tzv. vodonosnim slojevima. Ponekad se bez obzira na izuzetna svojstva ne mogu upotrijebiti za piće zbog toga što sadrže znatne količine željeza. Vode temeljnice su u zdravstvenom pogledu najbolje i najpouzdanije za konzumaciju i kad god je to moguće treba ih se koristiti u vodovodnim sustavima. Ovisno o namjeni, vode se mogu uporabiti za piće u kućanstvu, u industriji (procesne, rashladne), za poljoprivredu i ribarstvo, te za rekreaciju i sport. U industriji se voda koristi u različite svrhe pa se i zahtjevi za kakvoćom industrijske vode razlikuju u odnosu na kakvoću vode za piće.

Pukotinske kraške vode ulaze u tlo kroz pukotine u kamenju i dalje teku. Kraške vode teku kroz šupljine i korita i kreću se mnogo brže od voda temeljnica. Brzina kretanja je nekoliko stotina metara pa čak i kilometar na dan. Zbog svog brzog protjecanja nemaju mogućnost biološkog pročišćavanja. Prema svojstvima i kvaliteti površinske kraške vode najbližije su površinskim vodama. Vrlo često su mutne (ili obojene) i sadrži dosta organskih tvari. Budući da ova voda zbog brzog protjecanja nije imala mogućnost pročišćavanja smatra se neispravnom za piće. [4]

2.2. Vode za piće

Voda za piće osim što mora biti bez boje, mirisa i okusa, ona mora ispunjavati zahtjeve za zdravstvenom ispravnošću, odnosno ne smije sadržavati mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost po zdravlje ljudi. Također tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi. Te ne smije prelaziti maksimalne vrijednosti pojedinih pokazatelja, odnosno njihove maksimalno dopuštene koncentracije (MDK). [5]

Voda za piće je zakonski regulirana *Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju* (NN 56/2013), *Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (NN 125/2013) i *Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama* (NN 81/2013).

Vodu za piće dijelimo na:

- ❖ vodu za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava
- ❖ prirodna mineralna voda
- ❖ izvorska voda
- ❖ stolna voda

2.2.1. Javni vodoopskrbni sustav

Voda javnih vodoopskrbnih sustava potječe iz podzemnih ili površinskih vodotokova. Promjenjivih je fizikalno-kemijska svojstava te je dozvoljena uporaba različitih tehnologija odrade vode s tim da je dezinfekcija obavezan postupak u obradi. Regulirana je *Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* (NN 125/2013).

2.2.2. Prirodna mineralna voda

Prirodna mineralna voda se crpi iz zaštićenih podzemnih ležišta, odlikuje se organoleptičkim i fizikalno kemijskim karakteristikama, bakteriološki je ispravna te ima blagotvoran učinak na ljudski organizam. Karakterističnog je sadržaja otopljenih mineralnih tvari i tvari u tragovima. Karakterizirana je stanjem svoje prirodne čistoće te kao takva ne smije se tretirati kemijskim sredstvima niti dezinficirati. Jedini postupak koji je dozvoljen u obradi prirodne mineralne vode je filtracija kojom se uklanjaju nestabilni elementi (željezo, mangan) uz prethodnu oksidaciju (zrak, kisik, ozon).

2.2.3. Prirodna izvorska voda

Prirodne izvorske vode dobivaju se iz podzemnih ležišta, jednog ili više prirodnih ili bušenih izvora zaštićenih od svakog onečišćenja. Sastav, temperatura i ostale značajke moraju biti konstantne i ne smiju se mijenjati s izdašnosti izvora. Te kao i kod prirodnih mineralnih voda nije dopuštena nikakva tehnologija obrade osim filtracije. Ispitivanja koja se provode na prirodnoj mineralnoj vodi i prirodnoj izvorskoj vodi su geološka, hidrogeološka, fizikalna, kemijska, fizikalno kemijska, mikrobiološka i farmakološka.

2.2.4. Stolna voda

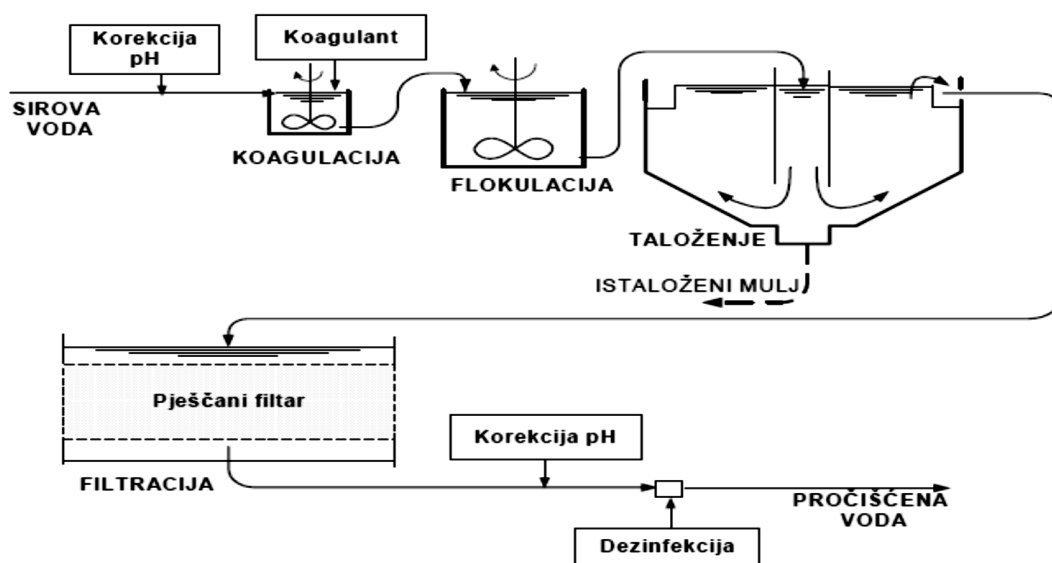
Stolna voda je proizvedena od vode za piće uz dodatak jedne ili više dopuštenih tvari u svrhu poboljšanja organoleptičkih svojstava. Najčešće se proizvodi primjenom membranskih procesa. Dopušteno je dodavanje 10 tvari kao što su NaCl, CaCl, Na₂SO₄, NaF, NaHCO₃, Na₂CO₂, CaCl₂, CaCO₃, MgCO₃, MgSO₄. Uz neophodni atest o upotrebljivosti dodanih tvari u prehrambenoj industriji. Voda za piće, prirodna mineralna, prirodna izvorska te stolna voda su regulirana *Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama* (NN 81/2013). [6]

2.3. Metode obrade vode za piće

Voda za piće ukoliko nije mikrobiološki ispravna, može biti izvor različitih infektivnih bolesti. Ponekad su moguće epidemije izazvane vodom zbog izostanka obrade ili nepravilne obrade sirove vode. Vodom se mogu prenositi dizenterija, trbušni tifus, paratifus, kolera i sl. Uklanjanje uzročnika zaraznih bolesti postiže se tzv. obradom ili pripremom vode za piće (slika 2). Za pripremu vode za piće zahvaćaju se vode iz izvorišta (vrela, zdenci, rijeke, jezera, akumulacije) te ovisno o fizikalno-kemijskom sastavu odabire se i proces pripreme (pročišćavanja).[7]

Najčešće obrada vode za piće uključuje:

- ❖ koagulaciju i flokulaciju
- ❖ filtraciju
- ❖ uklanjanje željeza i mangana
- ❖ uklanjanje organskih tvari
- ❖ dezinfekciju



Slika 2. Shematski prikaz tijeka obrade vode za piće [8]

2.3.1. Koagulacija i flokulacija

Procesima koagulacije i flokulacije iz vode se izdvajaju suspendirane čestice, kada je brzina njihovog prirodnog taloženja previše mala da bi se osiguralo efikasno razbistravanje. Vrlo često se pojmovi koagulacije i flokulacije miješaju. Budući da u vodi postoje suspendirane čestice (glina, teški metali, organske čestice, uginuli mikroorganizmi i sl.) koje zajedno s vodom čine nestabilnu koloidnu suspenziju, suspenziju je potrebno destabilizirati. Da bi se destabilizirala koloidna suspenzija treba prvo smanjiti elektrostatsko odbijanje između čestica odnosno neutralizirati naboje na površini čestice. Taj proces naziva se koagulacija (zgušnjavanje) i postiže se dodatkom viševalentnih kationa koji vezanjem na koloidne čestice smanjuju zeta potencijal. Proces koagulacije treba izvesti što brže, uz snažno miješanje, da bi se dodani viševalentni kationi ravnomjerno raspršili u suspenziji prije početka stvaranja taloga hidroksida u procesu flokulacije. [9]

Kemijska sredstva koji se dodaju u koagulacijskom procesu su aluminijev sulfat, željezov (II) sulfat, kalcij hidroksid, željezov (III) klorid, željezov (III) sulfat. Proces koagulacije može se provesti i uz dodatak organskih polimera koji u vodi disociraju i tvore različite makroione.

Pri procesu koagulacije s organskim polimerima može doći do sljedećih interakcija:

- ⇒ destabilizacije koloida uslijed vezanja makromolekula i koloidnih čestica ($< 1 \mu\text{m}$)
- ⇒ spajanja destabiliziranih čestica (koagulacija)
- ⇒ vezanja polimernih lanaca destabiliziranih čestica (ponovna stabilizacija)
- ⇒ rastavljanja već koaguliranih čestica

Pod pojmom flokulacija podrazumijeva se povezivanje neutraliziranih koloidnih čestica u veće nakupine koje se nazivaju flokule. Flokulacija se također odvija uz dodatak kemijskih sredstava koja potpomažu flokulaciju. To su najčešće razne vrste kvarca (silikati), bentonit (glina), aktivni ugljen ili umjetni flokulanti. Postoje i prirodni makromolekulni flokulanti kao što su: želatina, albumin, i dr.

Izbor optimalne vrste i količine sredstava za flokulaciju vrlo je zahtjevan i ovisi o vrsti vode. Pravilan odabir moguć je samo na osnovu eksperimentalnih podataka. Vrijeme potrebno za flokulaciju vode ovisi o kvaliteti vode, sadržaju koloidnih čestica, temperaturi, pH vrijednosti i količini dodanog sredstva za flokulaciju.

Flokulacijski proces odvija se u reaktorima koji se sastoje od primarne i sekundarne reakcijske zone. U primarnoj zoni se vrši intenzivno miješanje, dok u sekundarnoj reakcijskoj zoni dolazi do stvaranja makro-flokula i njihovog taloženja, tj. odvajanja čiste vode na izlazu iz reaktora. [10]

2.3.2. Filtracija

Filtracija je jedan od najvažnijih postupaka u tehnologiji pripreme vode. Najčešće se kao sredstvo za filtraciju koristi kvarcni (silikatni) pijesak. Ovim načinom pripreme vode za piće uklanjaju se čvrste netopljive tvari koje ovisno o gustoći, plivaju, lebde ili tonu u vodi, a anorganskog su ili organskog podrijetla, flokule nastale procesom flokulacije vode, talozi nastali mekšanjem vode kemijskim taložnim sredstvima i talozi hidroksida, nastali kod uklanjanja željeza i mangana iz vode.

Prilikom filtracije vode na filtrima može doći do mehaničkog uklanjanja suspendiranih čestica, taloženja, adsorpcije, ali i kemijskog i biološkog djelovanja filtra.

Mehaničko uklanjanje uključuje zadržavanje čestica (veće od pora filtra) na površini filtra.

Taložno djelovanje filtra je fizikalni proces taloženja čestica iz vode po filtracijskom materijalu. Taložno djelovanje ovisi o brzini filtracije i visini filtracijskog sloja. Pri adsorpcijskim procesima dolazi do djelovanja površinskih sila. Adsorpcija ovisi o fizikalnim svojstvima čvrstih čestica u stanju suspenzije, ali i o materijalu filtera, odnosno veličini zrna zrnatih materijala.

Kemijsko djelovanje filtra događa se kod kemijski aktivnih filtracijskih masa. Ova se filtracija primjenjuje obično u vodovodnim sustavima za mekane vode koje pokazuju svojstvo korozivnosti radi zaštite cjevovoda od korozije i kod dobivanja vode za piće na brodovima gdje se filtriranjem demineralizirane vode preko mramora vrši remineralizacija vode. [11]

Biološko djelovanje filtra odvija se zadržavanjem mikroorganizama na filtracijskom materijalu.

Proces filtracije odvija se na brzim ili sporim filtrima. Spori tip filtra radi na principu pročišćavanja vode kao što se to odvija u prirodi pri čemu podzemna voda prolazi kroz slojeve zemlje. Ova vrsta filtra koristi se za pročišćavanje površinskih voda koje sadrže visoku koncentraciju organskih tvari. Budući da se postupak filtracije odvija samo uz djelovanje hidrostatskog tlaka, filtracija je relativno spora. Spora filtracija potrebna je zbog razvoja i održavanja kulture mikroorganizama na gornjim slojevima pijeska i zbog vremena potrebnog da mikroorganizmi razgrade organsku tvar iz vode.

Brzi filtri mogu biti otvorenog ili zatvorenog tipa. Zajedničko im je svojstvo da se mogu protu-strujno prati i da u tu svrhu imaju ugrađene sapnice. Otvoreni brzi filtri napravljeni su od armiranog betona i obično su sastavni dio vodovoda ili industrijskih postrojenja. Zatvoreni brzi filtri napravljeni su iz čelika, cilindričnog oblika, a mogu biti stojeći i rjeđe ležeći. Stojeći tlačni filtri se danas najčešće primjenjuju u pogonima kod pripreme napojne i tehnološke vode. [12]

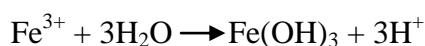
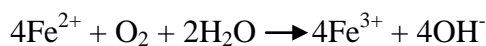
2.3.3. Uklanjanje željeza i mangana

Priprema vode za piće pri kojoj se uklanja željezo i mangan naziva se deferizacija i demanganizacija. Prolaskom vode siromašne otopljenim kisikom kroz slojeve tla otapaju se mangan i željezo. Koncentracije željeza i mangana u vodi koje su veće od 0,3 mg/L za željezo, odnosno 0,5 mg/L za mangan mijenjaju organoleptička svojstva vode za piće te ih je nužno ukloniti.

Koji će se postupak deferizacije primijeniti, ovisi o količini i obliku, u kojem je željezo u vodi prisutno. Najčešće je željezo u podzemnim vodama prisutno u dvovalentnom obliku i to kao željezov hidrogenkarbonat, a rjeđe kao željezov sulfat. Također, željezo može biti vezano u koloidnoj formi na organske spojeve (npr. kao željezni humat) što je i njegov najčešći oblik u površinskim vodama.

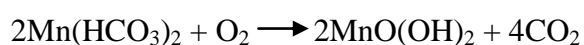
Željezo vezano u koloidnoj formi uklanja se oksidacijom, s jakim oksidacijskim sredstvima poput ozona i vodikovog peroksida. Željezo koje je u vodi prisutno u obliku karbonata ili sulfata uklanja se oksidacijom sa zrakom (aeracija). Ovaj postupak se odvija u dvije faze: oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+} i odvajanje filtracijom flokula željeznog oksihidrata. [13]

Aeracija podrazumijeva raspršivanje vode u sitne kapljice kako bi se povećao dodir sa zrakom. Pri tome se željezo u reakciji s kisikom oksidira i s vodom stvara hidroksid koji koagulira u pahuljice i lako taloži iz vode. Ovaj kemijski proces može se prikazati preko sljedećih kemijskih reakcija:



Ovako istaložen željezo hidroksid uklanja se filtracijom kroz filtar od tučenca, šljunka i koksa. Brzina oksidacije ovisi o koncentraciji dvovalentnih željeznih iona i kisika, kao i o pH vrijednosti vode.

Zajedničko odvajanje željeza i mangana nije uvijek moguće, iako su ovi elementi sličnih kemijskih svojstava. Mangan je najčešće prisutan kao $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$, a rjeđe kao sulfat ili humat. I mangan se uklanja oksidacijom kisikom iz zraka prema reakciji:



Da bi uklanjanje mangana iz vode bilo učinkovito pH vrijednost mora biti iznad 9. Dodatak natrijevog hidroksida ili kalcijevog oksida postiže se tražena pH vrijednost. Pri uklanjanju mangana, MnO_2 djeluje katalitički na stvaranje taloga te ga treba istaložiti po pješčanom filtru. U tu svrhu može poslužiti otopina KMnO_4 koja će pri kontaktu s pijeskom i zrakom istaložiti sloj MnO_2 .

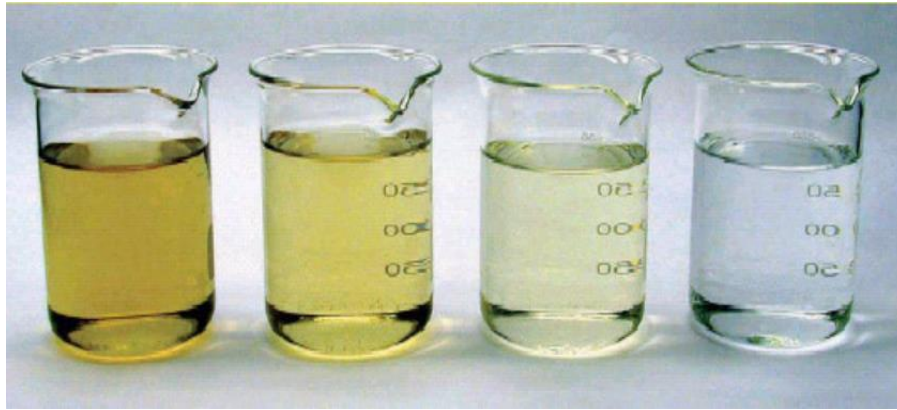
Osim kemijske oksidacije zrakom, moguće je provesti i biološku oksidaciju željeza i mangana. Biološka oksidacija je naročito pogodna pri uklanjanju mangana, a provodi se pomoću mikroorganizama koji oksidiraju i željezo i mangan. Mikroorganizmi djeluju u posebnom pješčanom filtru. [14]

2.3.4. Uklanjanje organskih tvari

Usljed prirodnog raspadanja ili djelovanja čovjeka vode mogu sadržavati određene količine organskih tvari. Većina organskih tvari u površinskim vodama potječe od mikrobne razgradnje biljnog materijala.

Organske tvari nisu poželjne u vodi zbog negativnog utjecaja na boju, miris i okus vode (slika 3), mogu izazvati biološko kvalitativne promjene u sustavima za opskrbu vodom, mogu smetati pri procesima obrade, smetaju pri uklanjanju željeza i mangana iz vode, na sebe vežu anorganske i organske kontaminante (teške metale, pesticide i sl.), i prekursori su nastajanja štetnih halogeniranih organskih spojeva prilikom procesa dezinfekcije vode, te mogu biti toksične ili kancerogene.

Sve do nedavno se smatralo da organske tvari u vodi utječu samo na boju, okus i miris vode, ali u posljednje vrijeme postoji sve više dokaza da su dijelovi organskih tvari toksični ili kancerogeni ili to postaju kao rezultat kemijske međureakcije u vodenom okolišu. Uklanjanje organskih tvari provodi se taloženjem uz prethodnu koagulaciju. [15]



Slika 3. Utjecaj organskih tvari na boju, miris i okus vode [16]

2.3.5. Dezinfekcija

Dezinfekcija vode je najvažnija faza u preradi vode za piće jer predstavlja posljednju prepreku u prenošenju bakterijskih i virusnih infekcija. Dezinfekcija je ponekad i zadnji korak pri obradi vode, ali uvijek obavezan.

Pod dezinfekcijom se podrazumijeva uništavanje patogenih bakterija, koliformnih bakterija i redukcija ukupnog broja svih živih bakterija do broja dozvoljenog standardima u cilju sprečavanja prenošenja bolesti putem vode. Postupci obrade vode, naročito taloženje i filtracija ne garantiraju potpuno uklanjanje mikroorganizama. [17]

Dezinfekcijom se ne postiže potpuno uništenje svih živih mikroorganizama kao npr. sterilizacijom, ali se voda u bakteriološkom smislu dovede u stanje zdravstveno ispravne vode.

Dezinfekciji se podvrgava voda koja je već prošla ostale faze pročišćavanja (koagulacije, taloženja, filtracije) jer u bistroj vodi nema lebdećih čestica koje bi mogle zaštititi bakterije od djelovanja dezinfekcijskog sredstva. I zato treba imati na umu da se uspješna dezinfekcija vode može izvršiti samo u bistroj vodi. [18]

Dezinfekcija vode provodi se i kao preventivna mjera, a izvodi se obavezno u sljedećim slučajevima:

- ⇒ ako stanje vodnog objekta i njegova lokacija predstavljaju potencijalnu opasnost od zagađivanja bez obzira na trenutno zadovoljavajuću bakteriološku ispravnost
- ⇒ ako su u pitanju kraške vode koje se smatraju “primarno zagađenim”
- ⇒ ako je voda predviđena za transport i uskladištenje
- ⇒ prije puštanja u eksploataciju novih objekata i poslije izvršenih opravki.
- ⇒ poslije elementarnih nepogoda

Ukoliko se podzemna voda prerađuje u vodu za piće, onda se nakon njene filtracije vrši dezinfekcija, za razliku od površinskih voda, gdje se dezinfekcija provodi prije i poslije prerade sirove vode, a kod nekih samo nakon njene prerade. [19]

Prema mehanizmu djelovanja metode dezinfekcije vode mogu se podijeliti na:

❖ Kemijske metode

- klor i njegovi spojevi (90 %)
- ozon
- srebro
- jod

❖ Fizikalne metode

- toplina
- ultravioletno zračenje
- ultrazvuk

❖ Membranski procesi – membranska dezinfekcija

Budućnost dezinfekcije vode leži u kombinaciji fizikalnih i kemijskih postupaka.[20]

Zajednička osobina svih kemijskih postupaka je ne samo uništavanje vegetativnih oblika mikroorganizama, nego se istovremeno oksidiraju i organski spojevi prisutni u vodi koji mogu predstavljati i ostatke biomase samih mikroorganizama, koji bi u slučaju reinfekcije mogli poslužiti kao supstrat za razvoj novih mikroorganizama.

Nasuprot tome, fizikalnim postupcima se obavlja samo trenutna dezinfekcija vode, dok biomasa uništenih mikroorganizama i ostali organski spojevi zaostaju u vodi i ova voda, često je podložnija reinfekciji, nego sirova voda.

Uvjeti koje treba zadovoljiti kod odabira sredstva za dezinfekciju:

- ⇒ da uništi, odnosno inaktivira patogene mikroorganizme,
- ⇒ da se ovo efikasno obavi u najkraćem mogućem vremenu uzimajući u obzir očekivanu promjenu temperature vode,
- ⇒ da u propisanim koncentracijama ne izazove dodatne toksične promjene kao i promjenu senzorskih osobina vode,
- ⇒ da osigura mikrobiološku ispravnost vode kroz dulje razdoblje štiteći vodu od naknadnog onečišćenja,
- ⇒ da je moguće brzo, jeftino i nekomplikirano odrediti koncentraciju sredstva u vodi,

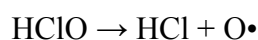
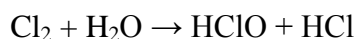
- ⇒ da je ekonomski isplativo, pogodno za rukovanje i pristupačno,
- ⇒ da nije potrebna visoka stručnost i komplicirana aparatura. [21]

Svako dezinfekcijsko sredstvo osim svoje korisnosti i temeljne uloge ima i svoje nedostatke (stvaranje nusprodukata). Zbog toga se treba savjetovati sa stručnjacima Zavoda za javno zdravstvo i povremeno kontrolirati zdravstvenu ispravnost vode.

2.3.5.1. Dezinfekcija klorom i sredstvima na bazi klora

Dezinfekcija vode klorom i njegovim spojevima kao najčešći postupak provodi se elementarnim klorom (Cl_2), klornim dioksidom (ClO_2), kalcijevim i natrijevim hipokloritom ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$, NaOCl), kalcijevim klorid hipokloritom ($\text{CaCl}(\text{ClO})$) te kloraminom.

Dezinfekcija klorom najrašireniji je postupak dezinfekcije vode. Klor je žuto zeleni plin, otrovan te se koristio kao bojni otrov (zagušljivač). Elektrolizom NaCl nastaje elementarni Cl_2 i NaOH . Klor se skladišti u čeličnim bocama. Klor je jaki oksidans te u reakciji s vodom stvara hipokloritnu kiselinu koja je nestabilna te se raspada na HCl i kisikov radikal ($\text{O}\cdot$).



Nastala hipokloritna kiselina je oksidacijsko sredstvo. Dezinfekcijska moć pripisuje se ili hipokloritnoj kiselini ili slobodnom radikalumu kisika koji se stvara kao rezultat velikog afiniteta klora prema vodikumu. [22]

Proces dezinfekcije klorom ovisi o pH vrijednosti. Pri nižim pH vrijednostima dezinfekcija je učinkovitija. Pri pH 6,7 – 90 % klora daje $\text{O}\cdot$, dok pri pH 9 – 4,5 % klora daje ClO^- . Uzrok tome je disocijacija hipokloritne kiseline pri višim pH vrijednostima pri kojima dolazi do stvaranja hipokloritnog iona (ClO^-) koji je mnogo slabije dezinfekcijsko sredstvo od hipokloritne kiseline. Važan utjecaj na djelovanje klora ima i temperatura. Što je viša temperatura, uspješnija je dezinfekcija. Vrijeme kontakta je vrlo bitan čimbenik o kojem ovisi uspješnost dezinfekcije jer klor ne djeluje trenutno, potreban je određeni period kontakta klora s vodom, najmanje 30 minuta.

Prilikom dodavanja klora i njegovih spojeva vodi, dio klora se troši na oksidaciju organskih tvari prisutnih u vodi, uključujući i mikroorganizme, kao i na oksidaciju željeza i mangana prisutnih u vodi. Svaka „sirova“ voda sadrži organske tvari koje pri oksidaciji troše određenu količinu klora.

Dezinfekcijska sposobnost spojeva na bazi klora ovisi o količini aktivnog klora u njima. Pod pojmom *aktivni klor* podrazumijeva se količina hipokloritne kiseline koja se oslobađa dodatkom dezinfekcijskog sredstva u vodu.

Doza klora koju je potrebno dodati vodi da bi se izvršili postupci dezinfekcije predstavlja zbroj potrebe vode za klorom i rezidualnog klora. Doza klora se izražava u mg/L klora kojeg je potrebno dodati vodi.

$$\text{DOZA KLORA} = \text{POTREBA ZA KLOROM} + \text{REZIDUALNI KLOR}$$

Pod pojmom *potreba vode za klorom* podrazumijeva se količina klora (mg/L), kojeg je potrebno dodati vodi do pojave rezidualnog klora.

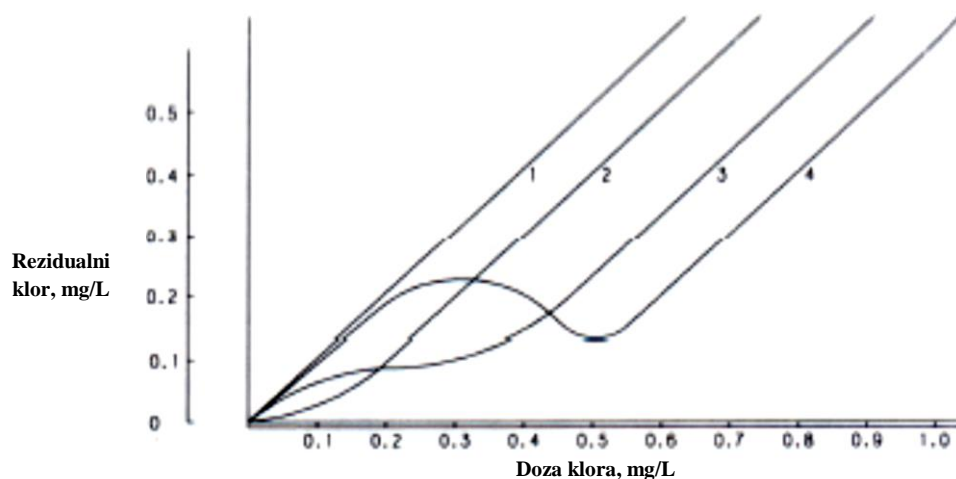
Rezidualni klor predstavlja koncentraciju klora koja je zaostala u vodi kao višak nakon reakcija klora s tvarima koje se mogu oksidirati u vodi, tj. nakon završenog procesa dezinfekcije.

Mjerenje slobodnog rezidualnog klora obavlja se neposredno u vodi na mjestu potrošnje i može ga obaviti svaka osoba koja posjeduje odgovarajući instrument (kolorimetar). [23]

Postupak uklanjanja viška klora zaostalog nakon procesa dezinfekcije vode kada je koncentracija rezidualnog klora veća od dozvoljene (0,5 mg/L) naziva se dekloriranje. Neugodan miris po kloru je jedan od pokazatelja zaostalog klora u vodi. On se uklanja pomoću aktivnog ugljena, natrijevog sulfita te alternativnim postupcima kao što su provjetravanje, primjenom vitamina C i dr.

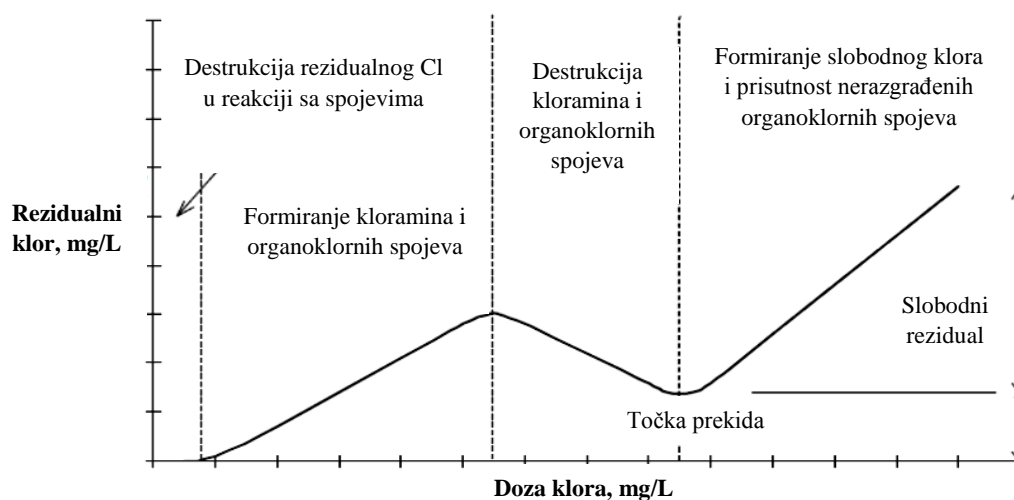
Jednostavna nabava elementarnog klora, mogućnost skladištenja potrebnih rezervi, mogućnost transporta, jednostavnost rukovanja, doziranje i mjerenje koncentracije su prednosti primjene klora u dezinfekciji.

Nedostaci primjene klora su nastanak kancerogenih trihalogenmetana pri reakciji klora s organskim tvarima u vodi. Klor reagira s amonijakom, fenolima, bromom i drugim tvarima u vodi pri čemu se troši dodatna količina klora i nastaju štetni nusprodukti. pH vrijednost snažno utječe na učinkovitost klora i relativno je brzi gubitak slobodnog klora. [24]



Slika 4. Shematski prikaz procesa klorinacije za razne vrste voda

Na slici 4 prikazan je proces klorinacije za razne vrste voda. Krivulja 1 predstavlja teorijski zakon potrebe kisika za čistu vodu (potreba klora=0). Krivulja 2 predstavlja vodu bez organske tvari i nema kritične točke. Krivulja 3 predstavlja vodu koja sadrži organske tvari i amonijak u manjim količinama, a kritična se točka nazire, dok krivulja 4 predstavlja vodu koja sadrži organske tvari i amonijak, a kritična točka je izrazita.

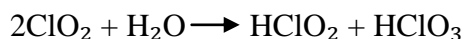


Slika 5. Shematski prikaz tijeka procesa klorinacije

Na slici 5 je prikazana je krivulja koja se dobije kada se u vodu koja sadrži amonijak dodaje klor, i poslje svakog dodavanja određuje se sadržaj rezidualnog klora. Dobivene vrijednosti su prikazane grafički, u zavisnosti od ukupne količine dodanog klora. Oblik krivulje je posljedica reagiranja klora i amonijaka. Na krivulji se u prvom dijelu, odvija reakcija između NH_3 i Cl , i nastaju monokloramin i dikloramin. Daljni procesi doprinose opadanju sadržaja rezidualnog klora zbog oksidativne razgradnje kloramina. Na krivulji se zatim uočava "točka prekida". Daljim dodavanjem

Cl iznad točke prekida dolazi do pojave slobodnog Cl. Kloriranje do točke prekida se izvodi zbog efikasne dezinfekcije vode. [25]

Klorni dioksid (ClO₂) po dezinfekcijskom djelovanju je najefikasnije sredstvo na bazi klora za dezinfekciju vode. Otrovan je plin, proizvodi se na mjestu uporabe u obliku 2%-tne vodene otopine. Kao bazne kemikalije za pripremu klor dioksida koriste se kloridna kiselina i natrijev klorit:



Nestabilan je te se ne može skladištiti ni transportirati. 2,5 puta je jači oksidans od klora. Količina koja se dodaje u vodu je od 0,1 do 0,4 mg ClO₂/L vode. Vrijeme dezinfekcije klornim dioksidom iznosi 15 minuta, a pH ne utječe na aktivnost. Rezidualni klorni dioksid duže se zadržava u vodi i ne stvara klorirane organske spojeve niti klor fenole.

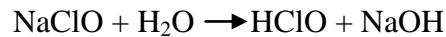
Služi i za uklanjanje Fe, Mn, boje, te za poboljšavanje mirisa i okusa. Razara i same bakterije i njihove spore, a ne pokazuje negativne karakteristike koje ima sam klor, odnosno hipokloriti. [26]

Tablica 1. Usporedba djelovanja klora i klor dioksida.

	Cl ₂	ClO ₂
pH	pH utječe na aktivnost pH= 7,5; 50 % učinak pH= 8,5; 5% učinak	pH ne utječe na aktivnost 100% učinak 100% učinak
Stabilnost	Rezidualni klor- max 15 dana	Rezidualni klor-17-20 dana
Prisutnost huminskih tvari	Nastajanje trihalometana	Na reagira
Prisutnost amonijaka	Nastajanje kloramina (troše klor, neugodan miris, produžuju dezinfekciju)	Ne reagira s amonijakom
Prisutnost broma	Nastaju bromirani spojevi	Na reagira s bromom
Prisutnost fenola	Nastajanje klorfenola (troše klor, neugodan miris, toksični)	Ne reagira s fenolima

Natrijev hipoklorit (tekući klor) kemijske formule NaOCl , prozirna tekućina, žućkasto zelene boje s mirisom po kloru. Djeluje istim kemizmom kao elementarni klor (nastaje hipokloritna kiselina). Hipokloriti povećavaju pH zbog čega raste koncentracija hipoklorita, a opada koncentracija Cl₂. Sadrži 10-15% aktivnog klora. Dobiva se elektrolizom hladne otopine soli (eventualno i morske vode).

Dodatkom natrijevog hipoklorita u vodu odvija se sljedeća kemijska reakcija:



Dezinfekcija natrijevim hipokloritom ima široku primjenu kod dezinfekcije bazenske vode i najbolje je riješenje kod dokloriranja (osiguranje reziduala dezinfekcijskog sredstva) na krajnjim dijelovima vodovodne mreže i malih protoka. pH vrijednost natrijeva hipoklorita je visoka (pH=13) tako da njegova primjena utječe na pH vrijednost vode. Koncentracija natrijevog hipoklorita kontrolira se putem nusprodukata dezinfekcije klorita i klorata koji nastaju uslijed nepravilnog doziranja. Zbog tekućeg oblika pogodan je za ručno i automatsko doziranje. [27]

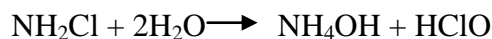
Kalcijev hipoklorit kemijske formule $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Dobiva se uvođenjem klora u vapneno mlijeko. Sadrži 70 % aktivnog klora. U vodi se dobro otapa pri čemu uslijed hidrolize nastaje hipokloritna kiselina:



Kalcijev klorid hipoklorit kemijske formule $\text{CaCl}(\text{ClO})$, sadrži 25–35 % aktivnog klora. Dodatkom $\text{CaCl}(\text{ClO})$ u vodu odvija se sljedeća kemijska reakcija:



Kloramini sadrže >25% aktivnog klora te su stabilniji od hipoklorita. Sporo i postupno otpuštaju klor u vodu. Doziranje se vrši istovremenim dodavanjem klora i amonijaka u vodu ili dodavanje gotovih kloramina kao što su trikloramin, dikloramin i monokloramin. Također se polako raspadaju do hipokloritne kiseline. [28]



2.3.5.2. Dezinfekcija ozonom

Ozon (O_3) je alotropska modifikacija kisika. Vrlo je toksičan plin i snažan oksidans. Spada u red najboljih kemijskih sredstava za dezinfekciju. Potpuno dezinficira vodu, inaktivira viruse, oksidira i razgrađuje organske tvari u vodi, te oksidira mangan i željezo. Pridonosi poboljšanju okusa i mirisa vode. Uklanja boju vode, ne mjenjajući mineralni sastav vode i ne stvara trihalogenmetane. Brzog je baktericidnog učinka već pri koncentracijama od 2 do 4 mg/L uz vrijeme kontakta od 4 do 10 minuta.

Nedostaci primjene ozona su veliki investicijski ili pogonski troškovi, tri puta je skuplji od primjene elementarnog klora, te velika korozivnost i opasnost pri rukovanju. Rezidualni ozon ne

djeluje dezinfekcijski u vodoopskrbnom sustavu. Ozon svoju primjenu nalazi od pripreme pitke vode preko industrije do dezinfekcije bazenske vode. [29]

2.3.5.3. Dezinfekcija srebrom i jodom

Srebro djeluje baktericidno u koncentraciji iznad 0,015 mg/L. Karakterizira ga oligodinamski efekt koji se definira kao toksično djelovanje iona metala u vrlo niskim koncentracijama na stanice nižih organizama (bakterija, algi, plijesni...). Te antimikrobno djelovanje odnosno denaturacija staničnih proteina (enzima) zbog reakcije srebra s SH skupinama što uzrokuje prestanak rasta bakterija. Način na koji se primjenjuje je presvlačenje kamenog pijeska, neglaziranog porculana ili aktivnog ugljena srebrom. I elektrokemijsko otapanje srebra, odnosno anodno otapanje srebra. Taj način se primjenjuje u ribnjacima, bazenima i rashladnim sustavima. Jedini nedostatak je u tome što djeluje sporo (15 minuta do 3 sata) i poprilično je skup postupak.

Jod je skup ali učinkovit dezinficijens. Upotrebljava se u obliku tablete na bazi trijodida i 2 %-tne otopine joda čije je djelovanje oko 20 min. Rijetka nalazišta joda u prirodi, njegovo veliko korištenje u farmaceutskoj industriji kao i visoka cijena razlog su njegove manje primjene kao sredstva za dezinfekciju vode, zbog toga se koristi za individualnu upotrebu. [30]

2.3.5.4. Dezinfekcija UV-zračenjem, toplinom i ultrazvukom

Ultravioletno zračenje odnosno UV zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje valnih duljina 200 - 295 nm (max. djelotvornosti 260 nm). Zračenje pri tim valnim duljinama razara protoplazme bakterijskih stanica. Vrijeme kontakta se kreće od 0,5 do 5 sekundi. Prednosti ovog postupka dezinficiranja su jednostavnost rukovanja, mala potrošnja energije, ne dolazi do mjenjanja svojstava i kemijskog sastava vode te se ne doziraju kemikalije u vodu. Dok nedostaci ovog postupka su brzo trošenje UV lampe, nema zaštite od naknadne kontaminacije te ne postoje pouzdani pokazatelji za kontrolu učinka dezinfekcije vode.

Toplina je najjednostavniji i najsigurniji postupak dezinfekcije vode. Vrenjem vode minimalno 20 minuta uništavaju se mikroorganizmi u vodi. Ovakav način dezinfekcije se koristi samo u posebnim okolnostima kao što su rat, elementarne nepogode i ostalo. Razlog tome je vrlo visoka cijena energije koja je potrebna za dezinfekciju male količine vode.

Dezinfekcija vode ultrazvukom je relativno novi postupak te je u procesu ispitivanja za širu industrijsku primjenu. Temelji se na stvaranju kavitacije oko objekta tj. stvaranje ultrazvučne kavitacije. Potrebna je izolacija okoline pri stvaranju lokalnog pritiska od desetak tisuća bara. Ultrazvučnom oscilacijom se postiže mehaničko razaranje stanica.

Čimbenici koji mogu utjecati na učinkovitost dezinfekcije:

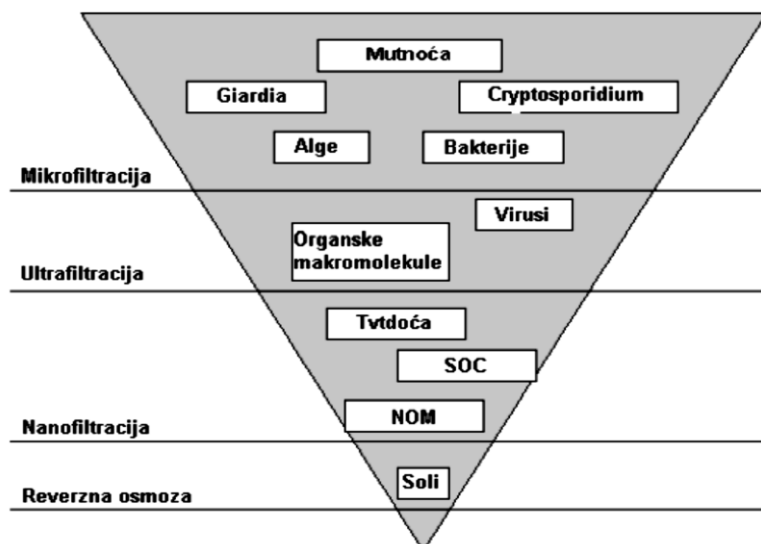
- ⇒ Mutnoća - osobito ona uzrokovana povećanim sadržajem organske tvari, obrnuto razmjerno utječe na efikasnost kloriranja. Mutne vode treba izbistriti nekim od postupaka (taloženje, koagulacija, filtracija) i tek nakon toga obaviti dezinfekciju.
- ⇒ Temperatura - proporcionalna baktericidnoj moći dezinfekcijskog sredstva. To znači da će do uništenje bakterija prije doći u toploj nego u hladnoj vodi.
- ⇒ pH-vrijednost - najbolji učinak dezinfekcije dokazan je u vodama koje su bile slabo kisele do neutralne. pH-vrijednost se može korigirati dodavanjem kemikalija
- ⇒ Meteorološki utjecaj - ultraljubičaste zrake dnevnog svjetla ubrzavaju proces dezinfekcije, ali u isto vrijeme utječu na gubitak aktivnog klora. [31]

2.3.5.5. Membranski procesi – membranska dezinfekcija

Danas jedna od najznačajnijih tehnologija obrade vode. Osnova membranskih procesa je u primjeni polupropusnih membrana u cilju odvajanja sastojaka otopine na permeat odnosno dio koji je prošao kroz membranu te na koncentrat, dio vode sa koncentriranim otopljenim tvarima. Primjena membranskih procesa je vrlo široka u prehrambenoj industriji, te u postupcima obrade voda (tehnološke vode, voda za piće i otpadne vode).

Osnovni ciljevi procesa su pročišćavanje, uklanjanje nepoželjnih sastojaka iz vode. Koncentriranje, izdvajanje neke komponente koja je u početnoj otopini prisutna u niskoj koncentraciji. Odjeljivanje dva željena dijela. Posredovanje u reakciji odnosno provođenje kemijske ili biokemijske reakcije uz kontinuirano odvođenje produkta kroz membranu s ciljem povećanja brzine reakcije.

Membranska dezinfekcija je sve češće u primjeni zbog niza prednosti. Cilj je izbjegavanje dodavanja kemikalija u vodu i nastanka štetnih nusprodukata. Pore membrana reverzne osmoze, nanofiltracije, ultrafiltracije su manje od stanica bakterija i virusa te se u potpunosti zadržavaju na membrani. Dok pore membrane mikrofiltracije su manje od stanica bakterija, ali veće od virusa. Unatoč tome virusi se rijetko nalaze u permeatu. Jedini nedostatak je smanjeno dezinfekcijsko djelovanje te je time moguća naknadna kontaminacija kod zadržavanja vode u opskrbenj mreži. Riješenje tog problema proizlazi u dodavanju manje količine klora u vodu.



Slika 6. Prolaz tvari kroz membrane različitih filtracija

Najčešća podjela membranskih procesa je prema veličini pora i primijenjenom tlaku na membrani. U te procese spada reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF), ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF) (slika 6). [32]

2.4. Načini i uređaji za kloriranje vode

Optimalni učinak nekog dezinekcijskog sredstva ne može se postići bez dobrog doziranja tog sredstva. Ovisno o količini vode koju je potrebno dezinficirati voda se može klorirati:

- ❖ diskontinuirano
- ❖ kontinuirano (u protoku)

Diskontinuirani postupci se koriste kada treba dezinficirati manju količinu vode. Obavlja se obično u pogodnim rezervoarima ili čak u bocama, kada se u vodu dodaju određene, strogo kontrolirane količine sredstava za kloriranje, ili čvrstih preparata sa aktivnim klorom, najčešće kloramina (pantocid tablete). Ukoliko se ne raspolaže tabletama primjenjuju se 1 %-tna otopina klornih preparata koji se dodaju u 1 litar vode.

Nakon ubacivanja tablete ili navedenih količina klornih preparata u vodu, mućkanjem se sredstvo homogeno raspoređi po čitavom sadržaju boce, koja se zatim ostavi da stoji najmanje 30 minuta, nakon čega se voda može koristiti za piće.

Kontinuirano kloriranje se obavlja doziranjem plinovitog klora ili otopine klornih preparata u određenim količinama u vodu tako, da se dobije željena koncentracija aktivnog klora (0,3-0,5 mg/l).

Klorirana voda se u mreži, ili u posebnim rezervoarima, prije upotrebe mora zadržati najmanje 30 minuta, da bi uništenje prisutnih mikroorganizama bilo efikasno.

Ako se koriste vodeni preparati sa aktivnim klorom, oni se u vodu dodaju pomoću specijalnih dozirnih uređaja (npr. klorinator) koji doziraju otopinu za kloriranje poznate koncentracije u cjevovod kroz koji protječe voda u količini koja je proporcionalna protoku vode kroz cjevovod. Klorinatori (slika 7) su kompaktni uređaji sa integriranim spremnikom kemikalija za direktnu aplikaciju. Sastoje se od dozirne posude, na vrh posude integrirana je dozirna crpka koja je opremljena usisnom garniturom, vanjskim kabelom za prijenos upravljačkog signala, dozirnim crijevom i dozirnim ventilom. [33]



Slika 7. Klorinator

Ukoliko se za kloriranje upotrebljava plinoviti klor, princip kloriranja je u tome da se klor iz boce u kojoj je kao tekući klor pod pritiskom (obično 10 bara) isparavanjem preko redukcijskog ventila prevede u plinoviti klor, koji se zatim, u određenoj količini, uvodi u posebnu posudu (staklena “laterna”) u koju se istovremeno dovodi voda. Pošto se plinoviti klor veoma lako otapa u vodi, u laterni se dobije koncentrirana klorna voda, koja se zatim dozira u vodu koju je potrebno dezinficirati.

Klorna voda koja je dobivena u laterni plinskog klorinatora ubacuje se u osnovnu masu vode koja se klorira, pri čemu se najčešće primjenjuju sljedeći postupci:

- ❖ gravitacijsko kloriranje
- ❖ kloriranje pod pritiskom

Gravitacijsko kloriranje se primjenjuje kada se klorira voda koja se konstantnim protokom uvodi u rezervoar. U ovom slučaju, se mogu primijeniti klorinatori u kojemu se protoci klora i vode podese tako da budu usaglašeni sa protokom vode na ulazu u rezervoar, a koncentrirana klorna voda se uvodi u sam rezervoar ispod površine vode tako da se izmiješa sa osnovnom masom vode. Rezervoar treba osigurati odgovarajuće zadržavanje vode.

Kloriranje pod pritiskom obavlja se tako da se injektorskom pumpom, iz glavnog cjevovoda, odvaja dio vode koji se odvodi u plinski klorinator u kome se obavlja otapanje klora. Dobivena klorna voda se pomoću injektora pod pritiskom ubacuje natrag u cjevovod gdje se obavlja miješanje. Injektorska pumpa se povezuje na isto električni dio sa glavnom pumpom za vodu, tako kada se zaustavi protok vode u glavnom vodu, istovremeno obustavlja ubacivanje klorne vode u njega.

Veći vodovodi primjenjuju direktno kloriranje vode sa plinskim klorom tj. bez prethodno dobivene klorne vode.

Kontrola dodavanja klora se obično izvodi tako da se na dovoljnoj udaljenosti od mjesta uvođenja, uzima voda i analizira na koncentraciju klora. [34]

Doziranje klora i sredstva na bazi klora može se vršiti automatski i ručno (u ovisnosti o protoku vode i koncentraciji klora u vodi). Uređaji imaju mjerač protoka i pisač za registraciju količine dodanog klora. Kod ručnog dodavanja teško je postići odgovarajuću koncentraciju dezinfekcijskog sredstva u vodi, kao što je u slučaju natrijevog hipoklorita gdje s previsokom koncentracijom NaOCl mogu se javiti klorati kao nusprodukti, a u slučaju preniske koncentracije javlja se problem sa rezidualnim klorom ($< 0,05$ mg/L). Problem koji se može javiti sa automatskim dodavanjem, ali jako rijetko (ovisno o sastavu vode) je taj da se konstantim i prejakim dodavanjem dezinficijensa dok se ne dosegne rezidualni klor mogu javiti klorati kao nusprodukti.



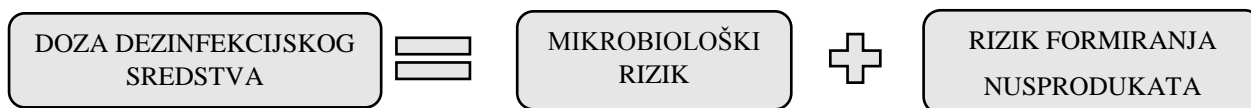
Slika 8. Improvizirani način doziranja dezinfekcijskog sredstva (NaOCl)

2.5. Nusprodukti dezinfekcije

Nusprodukti dezinfekcije imaju negativan učinak na zdravlje jer povećavaju rizik od raka, uzrokuju probleme s jetrom, bubrezima, živčanim sustavom, također uzrokuju reproduktivne smetnje i ubrzano starenje (nastanak slobodnih radikala).

Nastanak nusprodukata ovisi o:

- ⇒ Kvaliteti vode: TOC, pH, Br⁻, NH₃, sadržaj organskog dušika, alkalitet, sadržaj organskih tvari u vodi, prisutnost huminskih kiselina, bromidi, bromati
- ⇒ Dozi i rezidualu dezinfekcijskog sredstva, vremenu kontakta, stupanju do kojeg su uklonjene organske tvari iz vode prije dezinfekcije
- ⇒ Temperaturi vode (godišnja doba) [35]



Gore navedeni izraz prikazuju da je mikrobiološka ispravnost primarna, dok je sekundarna važnost minimiziranje formiranja nusprodukata.

Reakcijom klora pri dezinfekciji vode za piće s prirodnim organskim tvarima iz vode nastaju različiti dezinfekcijski štetni produkti kao što su trihalometani, halogenoetene kiseline, halogenaldehidi, halogenketoni, halogenacetonitrili, klorfenoli i dr.

Trihalometani su lako hlapivi ugljikovodici (kloroform, diklorbrommetan, klordibrommetan i bromoform). Toksična i potencijalna kancerogena svojstva kloriranih i bromiranih trihalometana razlogom su definiranja maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u vodi za piće i nužnosti njihovog određivanja prilikom ocjene zdravstvene ispravnosti vode za piće.

Nadalje, poznato je da kod dezinfekcije klor-dioksidom dolazi do nastajanja klorita i klorata, a kod dezinfekcije NaOCl-om do nastajanja klorata.

Kod kloramina nastaju trihalometani, halogenoetene kiseline, halogenacetonitrili, ali su prisutni u znatno nižim koncentracijama.

Kod ozona u prisutnosti organski tvari nastaju aldehidi, ketoni i dr.

Malo se zna o nusproduktima UV zračenja, međutim UV zračenje u vodi može uzrokovati pojavu OH radikala. [36]

Kontrola dezinfekcijskih nusprodukata uključuje uklanjanje prekursora, optimizaciju kombinacije dezinfekcijskih sredstava i upotrebu alternativnih proces dezinfekcije. [37]

2.6. Uzorkovanje vode

Preduvjet za ispravno ispitivanje voda je pravilno uzimanje uzoraka. Uzimanje uzoraka mora odgovarati svrsi ispitivanja i mjestu s kojeg se uzorak uzima. Uzorak mora biti reprezentativan, a uzima ga ili nadgleda stručna osoba. Za uzorkovanje vode koristite se kemijski čiste i sterilne staklene ili plastične boce. Boce se nekoliko puta ispiru vodom čiji se uzorak uzima.

Količina uzetog uzorka vode ovisi o obujmu planiranog ispitivanja:

- a) za kvantitativna ispitivanja dovoljno je u pravilu 1 L uzorka.
- b) za kvantitativna ispitivanja potrebno je najmanje 3 L uzorka.
- c) za analizu mineralnih voda koriste se znatno veće količine vode.
- d) za ispitivanje radioaktivnosti koriste se prema svrsi i opsegu ispitivanja od 1 do 50 L vode.
- e) za određivanje otopljenih plinova, lako promjenljivih iona (npr. otopljeno Fe ili Mn, Pb) i za većinu fizikalnih i fizikalno - kemijskih ispitivanja uzimaju se posebni uzorci.
- f) za bakteriološka ispitivanja, uzorci vode uzimaju se u odgovarajuće sterilne boce od 200 mL (za pročišćene, kontrolirane vode) ili od 500 mL (za prirodne, bunarske i otpadne vode).

Prema podrijetlu voda (površinska, podzemna, i dr.), mogućnostima uzimanja uzorka (bušotina, i dr.) i vrsti analize (kemijska ili bakteriološka), različita su pravila uzimanja uzoraka:

1. Kod *podzemnih voda*, čiji sastav ne podliježe većim promijenama u kraćim vremenskim razmacima, uzimaju se probni uzorci.
2. Kod *izvorske vode* u bocu ne smiju dospjeti krute tvari, kao ni mulj s dna.
3. Iz *vodovoda*, prije uzimanja uzorka, voda mora teći 20 min, 5 min jakim vodenim mlazom. Ako se iz vodovodnih cijevi mora uzeti uzorak za određivanje teških metala tada se nakon dužeg stajanja (8/12/24 h) uzimaju prve količine vode.
4. Kod *spremnika, jezera, dubinskih ustava ili voda tekućica* osim uzimanja uzoraka s površine voda (0,3 - 0,5 m ispod razine vode), uzorak se može uzeti na određenoj dubini (1m), pri čemu se mora poslužiti uređajima za uranjanje.
5. Kod *gradske otpadne vode ili otpadne vode iz industrijskih pogona*, čiji je sastav promjenljiv, uzorci se moraju uzimati kontinuirano. Ako to nije moguće uzimaju se pojedinačni uzorci, miješaju u spremniku, te se od takve mješavine uzima uzorak, ili se kod ispitivanja lako razgradivih otpadnih tvari uzima višesatni prosječni uzorak. [2]

2.7. Analiza voda

Analiza vode za piće je jedna od glavnih mjera za sprječavanje i suzbijanje zaraznih bolesti. Njome se utvrđuje kvaliteta vode na izvorištima, njena zdravstvena ispravnost u vodoopskrbnom sustavu te učinkovitost dezinfekcije.

Analizom vode za piće ispituju se pokazatelji koji se mogu svrstati u organoleptičke, fizikalno-kemijske, kemijske, toksične, mikrobiološke i radiološke. *Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju* [38] i *Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* [39] definiran je obim analiza i određene su maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za svako svojstvo. Voda je zdravstveno ispravna kada su izmjerene vrijednosti ispod MDK.

U tablici 2 su prikazane vrste analiza te svojstva koje one obuhvaćaju prema pravilniku.[40]

Tablica 2. Vrste analiza vode za piće.

SVOJSTVA	ANALIZA «A» redoviti monitoring	ANALIZA «B» proširena	ANALIZA «C» revizijski monitoring
Organoleptička i fizikalno-kemijska	mutnoća, boja, miris, okus, temperatura, pH, elektrovodljivost, slobodni rezidualni klor, utrošak KMnO ₄	Svi iz «A»+ ukupna, stalna i karbonatna tvrdoća	Svi iz «B» + isparni ostatak (105°C), hidrogenkarbonat, sumporovodik, ukupne suspenzije
Kemijske tvari	Amonijak, nitriti, nitrati, kloridi	Svi iz «A»+ sulfati, željezo, mangan, kalcij, magnezij	Svi iz «B» + fluoridi, kloriti, anionski i neionski tenzidi, bromati, TOC, mineralna ulja, mangan, bakar, cink, kalij, natrij, fenoli, THM ukupni, tetrakloreten, trikloreten, PAH, fosfati, silikati, bromat, ugljikovodici
Mikrobiološka	Ukupni koliformi, enterokoki, broj kolonija na 22°C i 37°C, Escherichia coli	Svi iz «A» + <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ,	Svi iz «B» i enterovirusi
Toksične tvari	/	/	Arsen, aluminij, kadmij, krom, kobalt, antimon, barij, selen, srebro nikal, pesticidi, cijanidi, olovo, živa, aluminij, vanadij, berilij, 1,2-dikloreten, benzen
Radioaktivnost	/	/	tricij

U eksperimentalnom dijelu provedena je analiza vode za piće. Analiza je obuhvaćala određivanje koncentracije klorita, klorata, bromida, bromata pomoću ionskog kromatografa, određivanje koncentracije trihalometana pomoću plinskog kromatografa, ukupnog organskog ugljika (TOC), i utrošak kalijevog permanganata, KMnO_4 .

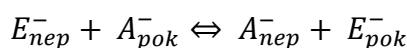
2.7.1. Ionska kromatografija

Ionska kromatografija (IC) je analitička metoda za određivanje prvenstveno smjese aniona i kationa, te se često koristi za kontrolu kvalitete voda. Njezina glavna prednost je u velikoj brzini analize, osjetljivosti i preciznosti. Tipični ioni koji se mogu odrediti ionskom kromatografijom su amonij, litij, kalij, natrij, magnezij, kalcij, barij, stroncij, fluorid, klorid, klorit, klorat, bromid, bromat, sulfat, nitrit, nitrat, fosfat, metali, niže organske kiseline, šećeri, aminokiseline itd.

Svaka analiza vode je specifična kao npr. otpadne vode tvornica, komunalni izljevi, podzemna i nadzemna voda i pitka voda, pa je potrebno razviti ionsku kromatografsku metodu za svaki od tih analitičkih problema zasebno. [41]

Ionska kromatografija pojavila se početkom 70-tih godina i u kratkom vremenskom periodu razvila se u nezavisnu analitičku tehniku. Postoji više metoda ionske kromatografije od kojih su poznatije kromatografija formiranja ionskog para, kromatografija izdvajanja iona, kromatografija ionske izmjene.

Kombinacija ionoizmjenjivačke kolone i detekcija provodljivosti (kromatografija ionske izmjene) predstavlja najvažniju metodu ionske kromatografije. Kromatografija ionske izmjene (IEC) je kromatografska metoda koja kao stacionarnu fazu koristi polimerne smole, na koju su kovalentnom vezom vezane ionske funkcionalne grupe, koje su pozitivno ili negativno nabijene. Te grupe su neutralizirane ionima suprotnog naboja, i mogu biti zamijenjeni ionima istog naboja koji su prisutni u ispitivanom uzorku. U zavisnosti od afiniteta, ioni će se zadržavati na stacionarnoj fazi u različitom vremenskom periodu, što omogućava njihovo razdvajanje. Za svaki ion, proces je opisan odgovarajućom ionsko izmjenjivačkom ravnotežom, koja određuje raspodjelu između pokretne i nepokretne faze kao u slučaju aniona uzorka, A^- i aniona eluensa, E^- .



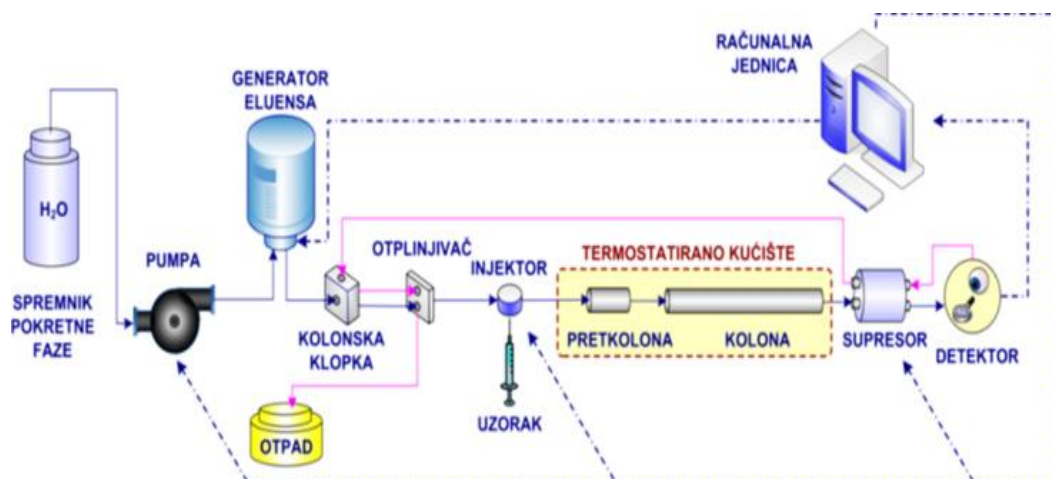
$$K_A = \frac{[A_{nep}^-] * [E_{pok}^-]}{[A_{pok}^-] * [E_{nep}^-]}$$

Različite komponente ispitivanog uzorka se mogu odvojiti na osnovu njihovih različitih afiniteta prema stacionarnoj fazi ionskog izmjenjivača (različita konstanta ravnoteže K_A). Najvažniji materijali za izradu ionskih izmjenjivača (kolona) su organski materijali bazirani na sintetskim smolama. Najčešće se kao nosač koristi kopolimer stirena i divinilbenzena. Kationski izmjenjivači se dobivaju naknadnom sulfonacijom smole stiren – divinilbenzen, dok se anionski izmjenjivači dobivaju kopolimerizacijom nakon čega sljedi aminacija. Pored ovih smola, za stacionarnu fazu koriste se i drugi polimeri i silika gelovi sa kemijski vezanim grupama. Za razdvajanje aniona koriste se kvaterne amonijeve grupe, alkil amini. Za razdvajanje kationa koriste se sulfonati, karboksilati. [42]

Mobilna faza predstavlja pokretnu fazu koja se sastoji od analita i nosioca analita (eluensa). Za mobilnu fazu najčešće se koriste puferi i ona je najčešće u tekućem obliku.

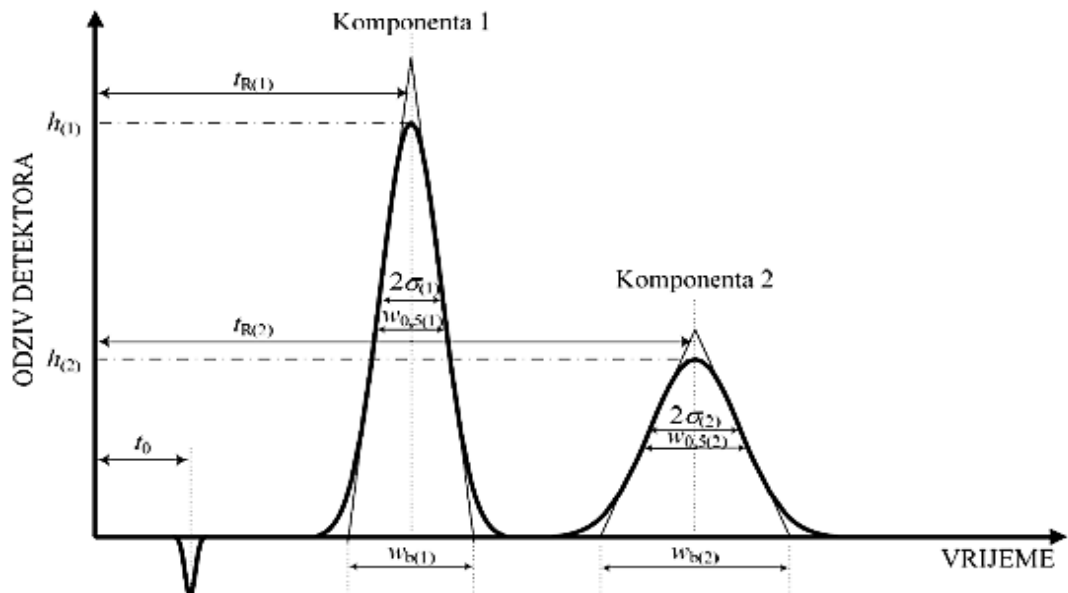
Osnovni IC kromatografski sustav (slika 9) sadrži:

1. Eluens - nosilac sastojaka uzorka od kolone do detektora, kemijski ne reagira s analitom
2. Pumpu - služi za pokretanje pokretne faze
3. Injektor – služi za injektiranje uzorka
4. Kolonu - srce kromatografskog sustava jer se u njoj odvija razdvajanje komponenata
5. Supresor – poboljšanje detekcije analita, potreban kada je detekcija onemogućena zbog velikih pozadinskih vrijednosti provodnosti
6. Detektor - detektira komponente smjese istim redoslijedom kako one napuštaju kolonu i daje odgovarajući električni signal.
7. Računalo - služi za ispis rezultata



Slika 9. Shema modernog ionskog kromatografskog sustava. [43]

Grafički prikaz rezultata kromatografske analize uzorka predstavlja kromatogram, koji je prikazan na slici 10. Kromatogram predstavlja niz simetričnih elucijskih krivulja odnosno pikova koji se dobiva kad se na izlaz iz kolone postavi detektor čiji odziv ovisi o koncentraciji sastojaka u uzorku, a koji se bilježi kao funkcija vremena.



Slika 10. Tipičan prikaz kromatograma

Karakteristike kromatograma ilustrirane su parametrima:

- ❖ t_0 (mrtvo vrijeme) – potrebno vrijeme da pokretna faza proteče kroz separacijski sistem.
- ❖ t_R (vrijeme zadržavanja) - vrijeme od trenutka unošenja uzorka do vremena maksimalnog odaziva za pojedinu tvar. Kvalitativna informacija o uzorku.
- ❖ t'_R (čisto vrijeme zadržavanja)- $t_R - t_0$
- ❖ σ_t (standardna devijacija)- pola širine krivulje točki infleksije
- ❖ $w_{0,5}$ (širina krivulje na polovici visine) = $2,345 \sigma$
- ❖ w_b (širina bazne krivulje) = 4σ

Promjena kolone, eluensa ili brzine protoka neizbježno dovodi do promjene kromatografskih parametara. Koncentracije iona u uzorku dobijemo integriranjem kromatografske krivulje. Površina ispod kromatografske krivulje direktno je proporcionalna količini (koncentraciji). Prethodno moramo detektirati razdvojene ione. Kao detektor može se koristiti npr. detektor toplinske vodljivosti, plameno-ionozacijski detektor, detektor adsorpcije elektrona, plamenofotometrijski detektor, spektrometar masa i dr.

Ostale karakteristične kromatografske veličine su asimetrični faktor T , kapacitet kolone k , selektivnost α , broj teorijskih tavana N i razlučivanje R_s .

a) Asimetrični faktor

U praksi se ne postiže često simetrična Gaussova krivulja. Asimetričan oblik krivulje, nazvan rep, vrlo je čest. Asimetrična se krivulja kvantificira pomoću asimetričnog faktora T , odnosno duljina a i b povučenih na 10 % visine krivulje.

$$T = \frac{b}{a}$$

T mora biti manji od 2,5 da bi se mogao prepoznati kraj pika. Nesimetričnost krivulje može imati različite uzroke kao što su zadržani volumen, opterećenje kolone, kemijski efekti.

b) Kapacitet kolone

Za karakterizaciju sastojaka važan je kapacitet k koji za razliku od vremena zadržavanja ovisi o protoku eluenta kao i o duljini kolone:

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

Niska vrijednost znači da su odgovarajući ioni eluirani u blizini ubrizgavanja i da je separacija potpuna. U praksi je kapacitet između 1 i 5 optimalan, a veće vrijednosti smanjuju osjetljivost određivanja i produljuju analize.

c) Selektivnost

Mjera sposobnosti razdjeljivanja naziva se selektivnost, α , i definirana je kao omjer faktora zadržavanja dviju komponenti, pri čemu se u nazivniku uvijek nalazi komponenta koja u nepokretnoj fazi provodi manje vremena.

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1}; k_2 > k_1$$

Selektivnost, jednako kao i faktor zadržavanja, ovisi o sastavu nepokretne i pokretne faze, ali i o temperaturi sustava. U slučaju kada selektivnost poprima vrijednost 1, razdvajanje komponenti nije moguće, jer pri tim uvjetima analize ne postoji kromatografski bitna razlika između ispitivanih komponenti. Selektivnost pri ionskoj kromatografiji ovisi o prirodi i broju funkcionalnih skupina te o uvjetima kromatografiranja koji se mogu optimirati i tako postići zadovoljavajuće razdvajanje.

d) Broj teorijskih tavana

Kvantitativna karakteristika separacije je broj tavana N . Teorijski je tavan definiran kao zona separacije sistema gdje je uspostavljena termodinamička ravnoteža između srednje koncentracije komponente u nepokretnoj fazi i jednake srednje koncentracije u pokretnoj fazi krivulje. Broj teorijskih tavana za krivulje s relativno velikim vremenom zadržavanja može se izračunati pomoću parametara vremena zadržavanja i širine pika očitano iz kromatograma:

$$N = 16 * \left(\frac{t_R}{\omega_b}\right)^2$$

Visina ekvivalentna teorijskom odsječku računa se pak kao omjer duljine kromatografske kolone, L , i broja teorijskih odsječaka:

$$HETP = \frac{L}{N}$$

e) Razlučivanje

Razlučivanje je jednako omjeru udaljenosti vremena zadržavanja dviju susjednih komponenti i njihovih baznih širina.

$$R_s = \frac{2 * (t_{R,2} - t_{R,1})}{\omega_{b,1} + \omega_{b,2}}$$

Većina kromatografičara smatra da je za kvalitativnu analizu uzoraka potrebno postići vrijednosti razlučivanja veće od 1.5, dok neki za krivulje koje znatnije odstupaju od Gaussove funkcije razdiobe predlažu da minimalna potrebna vrijednost razlučivanja bude 2. [44]

2.7.2. Plinska kromatografija

Plinska kromatografija (GC) je kromatografija kod koje je pokretna faza plin, a nepokretna faza tekućina ili krutina u koloni. Prema fizikalno-kemijskim fenomenima, plinska kromatografija je adsorpcijska (plin-krutina) ili razdjelna (plin-tekućina) kromatografija.

Ispitivani uzorak uvodi se strujom inertnog plina nosioca u kromatografsku kolonu ispunjenu krutom ili tekućom stacionarnom fazom. Tekuća stacionarna faza može biti adsorbirana na inertnom čvrstom nosaču-diatomejskoj zemlji ili može biti imobilizirana na stijenke kapilare (kapilarne kolone).

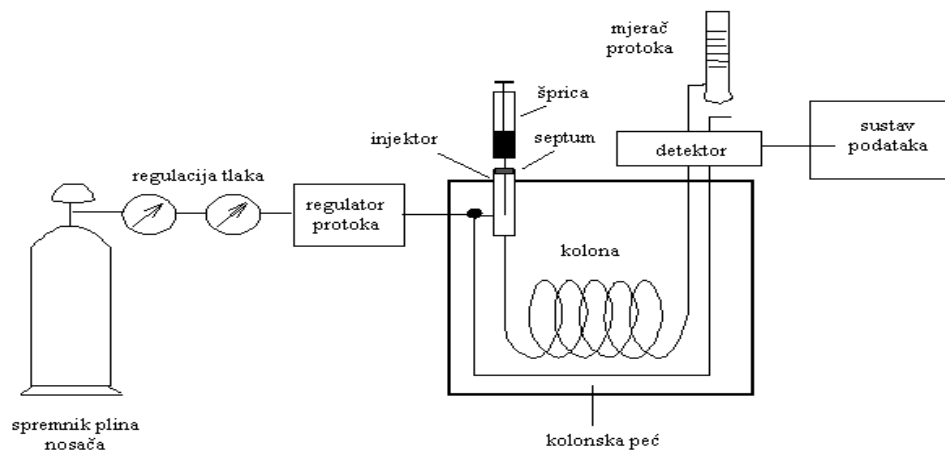
Smjesa koja se želi razdvojiti injektira se u struju plina pri povišenoj temperaturi, pri čemu uzorak ishlapi. Plin struji i odnosi smjesu na kolonu gdje dolazi do otapanja ili adsorpcije na nepokretnu fazu te ponovnog isparavanja tvari u pokretnu fazu. Zbog razlike u hlapljivosti i polarosti pojedine komponente smjese ne zadržavaju se jednako dugo u koloni. Na taj se način komponente razdvajaju, izlaze iz kolone i registriraju se detektorom. Odziv detektora bilježi se na pisaru kao kromatogram. Ako je odvajanje bilo uspješno svaka krivulja eluiranja u kromatogramu predstavlja jednu komponentu smjese.

Najčešće se kao plin nosilac upotrebljava vodik, helij, dušik, argon ili ugljični dioksid, dakle inertni plinovi vrlo visoke čistoće. Izvor plina uključuje i sustav za regulaciju tlaka plina u koloni (redukcijski ventil) te sustav za mjerenje protoka, budući da brzina protoka mora biti konstantna. Plin nosilac ne smije prebrzo nositi uzorak kroz kolonu jer se time smanjuje vrijeme za uspostavljanje ravnoteže među fazama, a time i vjerojatnosti odvajanja komponenti smjese. Nosi li pak plin presporo uzorak kroz kolonu dolazi do difuzije molekula plina i uzoraka u svim smjerovima, što rezultira izlaženjem komponenti u širem vremenskom intervalu.

Uređaj za unošenje uzorka (injektor) predstavlja ulazni dio kolone. U injektor se uzorci unose pomoću injekcijske štrcaljke. Temperatura injektora mora biti visoka da uzorak potpuno i brzo ispari.

Bitna je duljina kolone (punjene i kapilarne) jer se povećanjem duljine kolone produžava vrijeme analize i promjer kolone jer kolona manjeg promjera ima bolja djelotvornost.

Detektor je smješten na izlazu kolone i bilježi prolazak odvojene komponente dajući odgovarajući električni signal. Kao detektor može poslužiti svaki uređaj (npr. detektor toplinske vodljivosti, plameno-ionozacijski detektor, detektor adsorpcije elektrona, plamenofotometrijski detektor, spektrometar masa...) koji na osnovu nekog fizičkog ili kemijskog svojstva komponente registrira njenu prisutnost u plinu nosiocu. Shema plinskog kromatografa prikazana je na slici 11.



Slika 11. Shema plinskog kromatografskog sustava

Ova metoda je pogodna samo za analizu hlapljivih ($M_r < 500$), ne suviše polarnih te termički stabilnih spojeva (radne temperature kolone su od -70 do 400°C). Ove uvjete zadovoljava relativno malo spojeva (oko 15 %). Spojevi koji ne zadovoljavaju gornje uvjete mogu se derivatizirati i tada analizirati plinskom kromatografijom. Kruti se uzorci mogu ispitati analizom hlapljivih produkata njihove razgradnje ako pirolizom daju uvijek iste razgradne produkte.

Također se koristi za određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u svim vrstama voda: podzemnim, površinskim, mineralnim, izvorskim, stolnim, vodi za piće i otpadnim vodama.

Lakohlapljivi halogeni ugljikovodici koriste se u komercijalne svrhe u teškoj industriji kao organsko otapalo, a mogu nastati i kao posljedica korištenja klora u dezinfekciji vode. [45]

2.7.3. Ukupni organski ugljik, TOC

TOC je kratica od Total Organic Carbon ili ukupni organski ugljik. Predstavlja ukupni organski ugljik prisutan u vodi, vezan na otopljene ili suspendirane tvari. Definira se kao razlika između ukupnog ugljika (TC) i anorganskog ugljika. (IC). Ukupni ugljik je ukupan organski vezan i anorganski vezan ugljik prisutan u vodi, uključujući ugljik kao element. [46]

2.7.4. Utrošak kalijeveg permanganata, KMnO_4

Direktno određivanje sadržaja organskih materija u vodi je nemoguće. Utrošak kalijeveg permanganata je koristan kako bi se mogla odrediti količina organske tvari u vodi. Razgradnjom KMnO_4 u vodi oslobađa se kisik. Oslobođeni kisik oksidira prisutnu organsku tvar. Na osnovi količine potrošenog KMnO_4 , odnosno količine kisika utrošenog (potrebnog) za oksidaciju organske tvari, izračuna se količina organske tvari. [45]

2.8. Zdravstvena ispravnost vode za piće u Brodsko- posavskoj županiji

Stanje i problemi vodoopskrbe stanovništva vrlo su značajni i od posebnog su interesa za društvo u cjelini. Cilj opskrbe pučanstva zdravstveno ispravnom vodom za piće motiviran je prvenstveno zdravstvenim i ekonomskim potrebama u cijeloj Hrvatskoj. Nepobitna je činjenica da postoji čvrsta veza između načina opskrbe vodom za piće, odnosno njene zdravstvene ispravnosti i zdravlja ljudi. Svako ulaganje u razvoj vodoopskrbe i opskrbe stanovništva zdravstveno ispravnom vodom za piće, vraća se kroz smanjenje troškova za liječenje bolesti kojima je uzrok zdravstveno neispravna voda. Otuda i posebni interes i obveza javnog zdravstva. Obveza proizlazi prvenstveno iz Ustava Republike Hrvatske, Zakona o zdravstvenoj zaštiti, Zakona o zaštiti pučanstva od zaraznih bolesti i Zakona o hrani.

U Brodsko – posavskoj županiji zdravstveni je problem nedovoljna izgrađenost sustava javne vodoopskrbe i vodoodvodnje. 2004. godine 52 % žitelja i 68 % naselja nema javnu vodoopskrbu. Sustav kanalizacije u 2004. godini uopće ne postoji u 17 općina, a u preostalih 9 riješen je djelomično (općinsko središte, centar naselja i slično). U većini javnih vodoopskrbnih sustava koristi se podzemna voda koja u sirovom stanju sadrži povećanu količinu Fe, Mn i amonijaka. Dio županije opskrbljuje se vodom iz otvorene akumulacije i otvorenog vodotoka, gdje se povremeno javlja problem zamućivanja i visokog postotka organskih tvari. Približno tri mjeseca u godini povećana je količina aluminija i mutnoća (boja) vode u vodovodu otvorenog sustava. Radi nedovoljne razvijenosti javne vodovodne mreže, u dijelu školskih i drugih objekata, koriste se zdenci čija voda kvalitetom ne odgovara propisima.

Unatoč mnogim naporima i do sada realiziranim zahvatima stanje opskrbljenosti vodom i vodoodvodnje na području Brodsko – posavske županije nije zadovoljavajuće.

Za potrebe ovog rada uzorkovanje vode provedeno je u jednom vodovodu koji se nalazi na zapadnom dijelu Brodsko-posavske županije uz samu rijeku Savu. Površina sela gdje se nalazi vodovod je 43 km², a gustoća naseljenosti iznosi 77 stanovnika/km². Prema popisu stanovništva iz 2011. godine tamo živi preko 3000 stanovnika. Što se tiče vodoopskrbe broj stanovnika priključenih na vodovod iznosi 2750, dok ostali žitelji vodu koriste iz vlastitih zdenaca. Distribucijom vode za piće od 1998. godine upravlja komunalno poduzeće. Duljina razvodne mreže iznosi 20 kilometara, a dnevno se isporuči 300 m³ vode. Vodovod posjeduje jedan spremnik (vodosprema) koji može zaprimiti 200 m³ vode.

Sirova voda iz dubinskog zdenca karakteristična je po visokoj koncentraciji amonijaka, željeza i mangana. Kao takva podliježe obradi koja se sastoji od aeracije, filtriranja i kloriranja (dezinfekcija). U aeratore se upuhuje zrak pomoću dva kompresora, a kisikom bogata sredina omogućuje da topivi oblici željezovitih spojeva prelaze u netopive koji imaju sposobnost taloženja. Iza aeracije slijede filteri od kvarcnog pijeska u kojima dolazi do zadržavanja željezovitog taloga. Paralelno s uklanjanjem željeza dolazi i do uklanjanja amonijaka, čemu doprinose biološki procesi što se odvijaju u pješčanoj ispuni, kao nosiocu mikroorganizama koji sudjeluju u eliminaciji amonijaka. Kloriranje tako obrađene vode vrši se u mreži pomoću natrijevog hipoklorita dobavljača INOKEM. Ova voda za piće ima problem sa kloratima koji je povezan sa doziranjem NaOCl. Uzrok pojave klorata na početku se nije mogao odrediti zbog toga je smatrano da je možda problem u dobavljaču dezinfekcijskom sredstvu (način njegove proizvodnje) te su korišteni i drugi dobavljači kao što je aqua V.M.V., ali klorati su se i dalje bili prisutni. Prije se je doziralo automatski (previsoke koncentracije NaOCl da se dosegne residual) tako da je koncentracija klorata bila iznad MDK i vodovod je bio u velikim problemima. Trenutno rješenje je u ručnom doziranju (oko 650,0 ml NaOCl/h) tako da je koncentracije klorata ispod MDK ali se opet javlja drugi problem, a to je da je koncentracija rezidualnog klora minimalna. U budućnosti, kada to financijska situacija dopusti rješenje tog problema vidi se u korištenju klor dioksida kao dezinfekcijskog sredstva.

Problem je također u ustajalosti vode u mreži. Mreža vodovoda je velika, a potrošnja vode mala. Od ukupne količine vode iskoristi se samo jedna desetina. Rješenje se vidi u proširenju mreže na zapad, prema Novoj Gradiški.

U narednih pet godina cilj je povećati priključenost žitelja Županije na javni vodoopskrbni sustav za 15%, kako bi se približili prosjeku RH prema kojemu je 73% žitelja priključeno na javne vodoopskrbne sustave. U istom roku u najmanje 20% općina izgraditi javni sustav vodoodvodnje. Poboljšati kvalitetu vode u svim segmentima javne vodoopskrbe.

Aktivnosti za ostvarenje ciljeva:

1. Izraditi projektну dokumentaciju za vodoopskrbu i vodoodvodnju u jedinicama lokalne samouprave, gdje to nije riješeno.
2. U financiranje javnih sustava uključiti sudionike na svim razinama u državi pa i izvan nje.
3. Tražiti izgradnju regionalnog vodovoda Istočne Slavonije, u čiji sustav treba uključiti sve postojeće vodoopskrbne sustave koji zadovoljavaju kvalitetom vode i drugim parametrima, uz financiranje sa državne razine, ili davanjem u koncesiju.

4. Izgraditi mrežu za proširenje područja opskrbe postojećim vodovodima, gdje kvaliteta vode zadovoljava.
5. Tehničkim zahvatima poboljšati funkcioniranje postojećih vodoopskrbnih sustava, ili njihovih dijelova.
6. Osigurati poštivanje zona sanitarne zaštite izvorišta na svim vodoopskrbnim područjima, a za pojedina područja razmotriti mogućnost proglašenja zaštićenog krajolika.
7. Pojačati nadzor nad zdravstvenom ispravnosću vode koja služi za javnu opskrbu pučanstva, kao voda za piće.
8. Razviti sustav za mjerenje i registriranje stvarnih učinaka pogona vodoopskrbnih sustava.
9. Nastaviti sa gradnjom sustava odvodnje i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, kao i odgovarajućim gospodarenjem krutim otpadom, te sustavnim obrazovanjem stanovništva na svim razinama.

U Brodsko - posavskoj županiji voda je zdravstveni problem jer raspored vodoopskrbnih potencijala nije ravnomjeran, zbog nedostatnih financijskih sredstava dostupnost svim žiteljima županije nije osigurana, a ni kvaliteta vode nije u svim vodoopskrbnim sustavima zadovoljavajuća. Vodoodvodnja je problem uglavnom vezan za financijska sredstva.

Javna vodoopskrba najčešći je i najsigurniji način korištenja vode. Voda je temeljna potreba za život i za razvoj ljudskog društva. Održivo upravljanje vodama je nužnost u uvjetima porasta stanovništva i povećanih pritisaka na vodne resurse. Takvo upravljanje uravnotežuje raspoložive količine vode s potrebama za vodom različitih korisnika vode. Potrebe za vodom, i to prvenstveno za slatkom vodom, stalno se povećavaju, i zato vode treba kontinuirano procjenjivati i pažljivim gospodarenjem sačuvati. Zajedničke akcije na lokalnoj, nacionalnoj i globalnoj razini mogu osigurati održivi razvitak. [47]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijal

Za provedbu eksperimenta uzeti su uzorci vode za piće u jednom vodovodu koji se nalazi na zapadnom dijelu Brodsko-posavske županije uz samu rijeku Savu (slika 12).



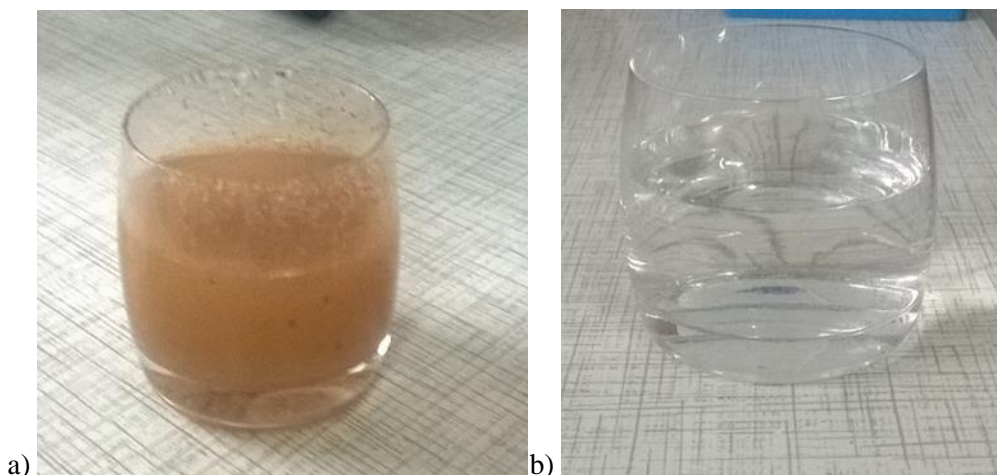
Slika 12. Vodovod u Brodsko-posavskoj županiji

Obrada sirove vode uključuje aeraciju, filtriranje i dezinfekciju. Dezinfekcija obrađene vode vrši se u mreži pomoću natrijevog hipoklorita. Trenutno se koristi NaOCl (otopina 15% aktivnog klora) dobavljača INOKEM d.o.o..

3.1.1. Uzorkovanje vode

Uzorci su se uzimali u sterilne plastične boce (oko 500 ml), i punile su se do vrha da nebi došlo do prisustva zraka. Konzervirali su se hlađenjem na temperaturi od 1 do 5°C. Uzorkovanja su se provodila kroz tri mjeseca (ožujak, travanj i svibanj) na različitim lokacijama vodovodne mreže:

1. Sirova voda (1 uzorak)
2. Prerađena voda prije dezinfekcije (1 uzorak)
3. Prerađena voda neposredno nakon dezinfekcije (1 uzorak)
4. Prerađena voda u sredini razvodne mreže (3 uzorka)
5. Prerađena voda nakon dokloriranja (1 uzorak)
6. Prerađena voda na krajnjim točkama razvodne mreže (3 uzorka)



Slika 13. a) Voda nakon aeracije i prije filtracije, b) Prerađena voda nakon filtracije

Sirova voda prije dezinfekcije i prerađena voda nakon dezinfekcije uzimala se je u vodovodu, dok se voda u sredini razvodne mreže uzimala na tri lokacije iz slavine (općina, kafić (slika 14 a) i krčma), a na krajnjim točkama razvodne mreže uzimala se na hidrantima (slika 14 b).



Slika 14. Načini uzorkovanja vode: a) iz slavine, b) na hidrantu

U uzorcima vode za piće određivane su koncentracije klorita, klorata, bromida, bromata, trihalometana, utrošak KMnO_4 , i TOC. Sve analize napravljene su u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo na Odjelu za kontrolu zdravstvene ispravnosti voda i vodoopskrbu.

3.2. Instrumenti, aparatura i kemikalije

3.2.1. Ionski kromatograf

Koncentracije klorita, klorata, bromida i bromata u uzorcima vode i u dezinfekcijskom sredstvu (NaOCl) analizirane su ionskim kromatografom Kemolab Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-3000 koji je prikazan na slici 15. Sastoji se od autosamplera DIONEX AS40, dualne gradijentne pumpe DP 5000 A4A1, injektora, predkolone i separacijske kolone, supresora, konduktometrijskog detektora i računala s Dionex-ovim računalim programom Chromeleon 6.8 koji obrađuje podatke.



Slika 15. Ionski kromatograf Kemolab Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-3000

Uvjeti mjerenja:

- ❖ KOH eluens: $c(\text{KOH}) = 45,0 \text{ mM}$
- ❖ Protok eluensa: $q=0,25 \text{ ml/min}$
- ❖ Pozadinska vodljivost $<1 \mu\text{S}$
- ❖ Volumen injektora: $V= 50,0 \mu\text{L}$
- ❖ Predkolona: IonPac AG19, dimenzije 2x50mm
- ❖ Kolona: IonPac AS19, dimenzije 2x250mm
- ❖ Supresor: ASRS – 300 (2-mm)

3.2.2. Plinski kromatograf

Trihalometani u vodi analizirani su plinskim kromatografom HP Agilent 6890 Series koji je prikazan na slici 16. Sastoji se od dvokanalnog front-back injektora, ECD (eng. Electron capture

detector) detektora, kapilarne kolone HP-VOC, autosamplera i računala s HP-GC računalnim programom za obradu podataka.



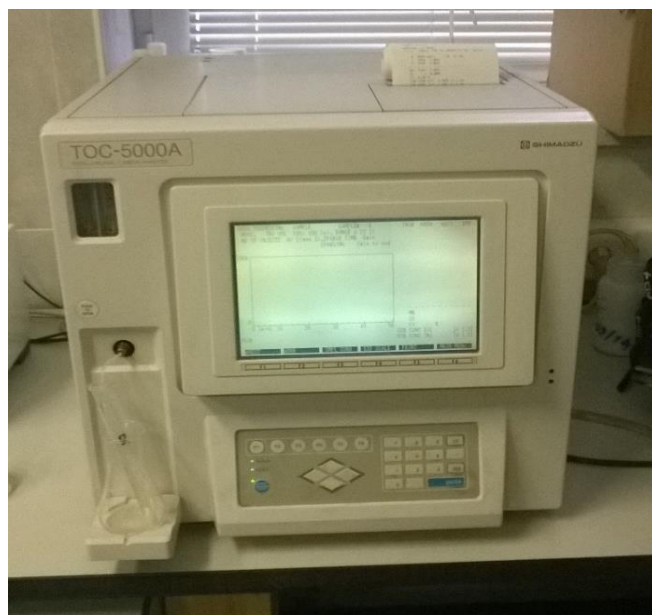
Slika 16. Plinski kromatograf HP Agilent 6890 Series

Uvjeti mjerenja:

- ❖ Kolona: kapilarna Agilent 19095R-429 HP-VOC
- ❖ Temperatura kolone: $T_{\max} = 280^{\circ}\text{C}$
- ❖ Plin nosioc: argon metan 5%
- ❖ Ukupni protok plina nosioca: 65,1 mL/min
- ❖ Temperatura injektora: $T = 200^{\circ}\text{C}$
- ❖ Temperatura detektora: $T = 250^{\circ}\text{C}$
- ❖ Količina injektiranog uzorka: $V = 2,0\ \mu\text{L}$

3.2.3. Instrument za određivanje ukupnog organskog ugljika

Analizator organskog ugljika model TOC-5000A tvrtke Shimadzu, analitički je instrument koji služi za mjerenje koncentracije ugljika u uzorcima vode, a prikazan je na slici 17. Radi na principu samostalnog uzimanja mikrolitarskih količina vode za ispitivanje, njihovom spaljivanju u peći na temperaturi od 680°C gdje se uzorak pretvara u plinovito stanje, te prolaskom nastalih plinova kroz detektor za CO_2 koji bilježi nastalu količinu istog. Daljnjim računalnim konverzijama koji se nalaze u instrumentu dobivamo rezultate sadržaja ugljika sadržanog u uzorku. Instrument ima mogućnost određivanja četiri različite modifikacije otopljenog ugljika u vodi i to: ukupni ugljik (TC-total carbon), anorganski ugljik (IC-inorganic carbon), NPOC- non-purgeable organic carbon koji se naziva ukupni organski ugljik (TOC total organic carbon). [46]



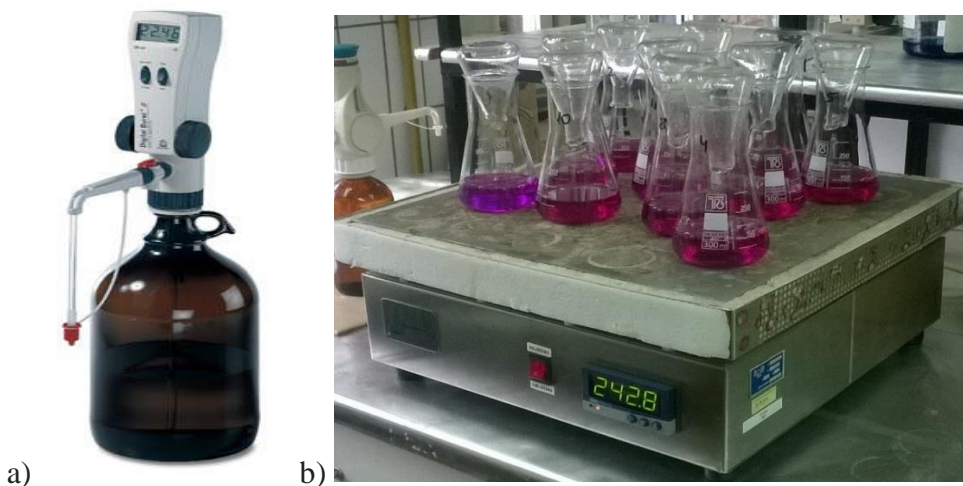
Slika 17. TOC analizator tipa TOC-5000 A, proizvođač je Shimadzu, sa infracrvenim detektorom

Uvjeti mjerenja:

- ❖ Temperatura: $T = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ❖ Plin nosioc - koristi se zrak visoke čistoće (O_2 , N_2 , i $<1,0\text{ mg CO}_2$, CO i ostalih ugljikovodika)

3.2.4. Digitalna bireta i grijača ploča

Za određivanje utroška KMnO_4 od aparature korištena je digitalna bireta (slika 18 a) i grijača ploča (slika 18 b).



Slika 18. a) Digitalna bireta, b) Grijača ploča

3.3. Metode rada

3.3.1. Određivanje aniona (ClO_3^- , ClO_2^- , Br^- , BrO_3^-) u vodi ionskom kromatografijom

Potrebne kemikalije:

- ❖ KOH eluens, $c(\text{KOH}) = 45,0 \text{ mM}$
- ❖ 0,1 M standardna otopina za oksihalide

U odgovarajuće kivete stavljaju se uzorci vode, pripremljena razrijeđenja NaOCl, ultra čista voda koja služi kao slijepa proba dok je kao standardna otopina korištena 0,1 M otopina za oksihalide. Razrijeđenja dezinficijensa (1:10000, 1:5000, 1: 3333.3, 1: 2500) se pripreme dodavanjem 10,0 μL , 20,0 μL , 30,0 μL , i 40,0 μL vode mikropipetom u odmjernu tikvicu od 100 mL u koju je prethodno stavljeno 50,0 ml vode. Zatim se odmjerna tikvica nadopuni destiliranom vodom do oznake i homogenizira se. Kivete uz prethodno označavanje stavljaju se u autosampler ionskog kromatografa. Vrijeme analize jednog uzorka je ≈ 30 minuta. Koncentracije aniona u vodi dobijemo integriranjem kromatografske krivulje. Površina ispod kromatografske krivulje direktno je proporcionalna koncentraciji. Prethodno moramo detektirati razdvojene anione.

3.3.2. Određivanje trihalometana u vodi plinskom kromatografijom

Potrebne kemikalije:

- ❖ n-pentan

Prije pripreme uzoraka potrebno je provjeriti otapalo koje se koristi za ekstrakciju (n-pentan) da bi se osiguralo da ne sadrži komponente koje bi mogle poremetiti kromatogram. Otapalo treba čuvati dobro zatvoreno i na temperaturi oko 4°C .

Oko 80,0 ml uzorka se ekstrahira 3 min sa 5,0 ml n-pentana te se poslije ekstrakcije uzorak ponovno treba vratiti u hladnjak da odstoji cca pola sata kako bi se slojevi odvojili. Nakon toga uzorak treba izvaditi sa hlađenja te sa mikropipetom odmjeriti 1,0 ml pentana pažljivo uzeti u čistu vijalicu sa septumčepom i staviti uzorak na autosampler plinskog kromatografa. Idealno bi bilo raditi ekstrakciju u prostoriji gdje nema drugih smjesa da ne bi došlo do međudjelovanja naročito na početku kromatograma. Kontaminacija može biti uzrokovana korištenjem sprejeva ili drugih otapala u laboratoriju i zbog toga je potrebno raditi slijepu probu.

Slijepa proba se radi u određenim intervalima i prema proceduri kao za uzorak ali koristeću destiliranu vodu pripremljenu za to zagrijavanjem na 60°C .

Prije paljenja treba provjeriti stanje plina te ga onda upaliti mehanički, te na računalu pokrenuti softver „HP-GC”. Ući u metodu koja je označena kao” trihalom.m”, ostaviti instrument da se stabilizira i kad se upali zeleno na ekranu instrument je spreman za rad. Prethodno je potrebno upisati analitičke brojeve uzoraka u sekvence tj. tabele. Kada se dobro provjere analitički brojevi na autosampleru i na sekvenci, te stanje plina, učitavanjem imena sekvence pokrene se rad plinskog kromatografa. Za mjerenje uzorka nepoznate koncentracije, u instrument se ubacuje standardni uzorak poznate koncentracije. Standardno vrijeme zadržavanja uzorka i površina se uspoređuju s uzorkom vode i izračunava se koncentracija.

3.3.3. Određivanje ukupnog organskog ugljika, TOC

Potrebne kemikalije:

- ❖ Standardna otopina za TC (ukupni ugljik) od 1000 mg – u odmjerne tikvici od 100 mL otopi se 0,2125 g kalij hidrogenftalata i nadopuni do oznake
- ❖ Standardna otopina za IC (anorganski ugljik) od 1000 mg - u odmjerne tikvici od 100 mL otopi se 0,441 g Na_2CO_3 i 0,35 g NaHCO_3 i nadopuni do oznake
- ❖ 2 M HCl
- ❖ 25 % H_3PO_4 - IC reagens

Kod voda koje sadrže visoke koncentracije anorganskog ugljika (80 % od ukupnog ugljika) ne može se dobiti točna vrijednost TOC ako se radi diferencijalnom metodom ($\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$) gdje se TC određuje katalitičkom oksidacijom 680°C , a IC pri sobnoj temperaturi injektiranjem u fosfatnu kiselinu. Da bi se odredio sadržaj ukupnog organskog ugljika potrebno je odpipetirati 7,5 mL uzorka vode u staklenu epruvetu i zakiseliti dodatkom 2-3 kapi 2M HCL. Potom se namjesti 10 min za propuhivanje uzorka, pri čemu se anorganski ugljik (IC) prevodi u CO_2 , a zatim se CO_2 uklanja propuhivanjem uzorka sa zrakom visoke čistoće. Ukupni ugljik (TC) spaljuje se pri temperaturi od 680°C uz platinu kao katalizator, a koncentracija nastalog CO_2 u plinu nosiocu određuje na osnovu količine apsorbiranog infracrvenog zračenja u plinskom analizatoru (NDIR) u skladu sa Lambert-Beer-ovim zakonom. Veličina apsorpcije infracrvenog zračenja od strane CO_2 uzorka prikazana je odgovarajućom površinom pika koja se dobiva kao rezultat analize, a koja odgovara koncentraciji hlapivog organskog ugljika (NPOC) u vodi. Ukoliko uzorak ne sadrži hlapive organske spojeve tada je dobivena NPOC vrijednost ujedno jednaka vrijednosti TOC- a. Rezultat se iskazuje u mg/L C.

3.3.4. Određivanje utroška kalijevog permanganata, KMnO_4

Potrebne kemikalije:

- ❖ $1+3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; na jedan udio koncentrirane H_2SO_4 dolazi tri jednaka udjela destilirane vode
- ❖ $0,005 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; priređuje se deseterostrukim razređivanjem iz $0,05 \text{ M}$ oksalne kiseline
- ❖ $0,002 \text{ M KMnO}_4$; priprema se deseterostrukim razređivanjem iz $0,02 \text{ M}$ otopine koja se dobije iz titrivala

$100,0 \text{ mL}$ uzorka doda se menzurom u Erlenmeyerovu tikvicu u koju se zatim doda $5,0 \text{ mL}$ $1+3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Zagrije se do vrenja i doda se digitalnom biretom $15,0 \text{ mL KMnO}_4$. Zatim se kuha na grijaču 10 min na neprevisokoj temperaturi. U takvu otopinu se doda točno $15,0 \text{ mL}$ $0,005 \text{ M}$ oksalne kiseline, a ukoliko se ne obezboji odmah stavlja se još malo kuhati. Sa $0,002 \text{ M KMnO}_4$ se titrira do slabo ružičaste boje. Slijepa proba obično se radi nakon postupka. U već retitrirani uzorak se dodaje $15,0 \text{ mL}$ $0,005 \text{ M}$ oksalne kiseline te se do pojave ružičaste boje titrira sa $0,002 \text{ M KMnO}_4$. Potrošnja KMnO_4 ne smije biti manja od $14,0 \text{ mL}$ niti veća od $16,0 \text{ mL}$. Potrošnja KMnO_4 se uzima u obzir kod računa.

Račun:

$$x = \frac{a * N * 10}{4}$$

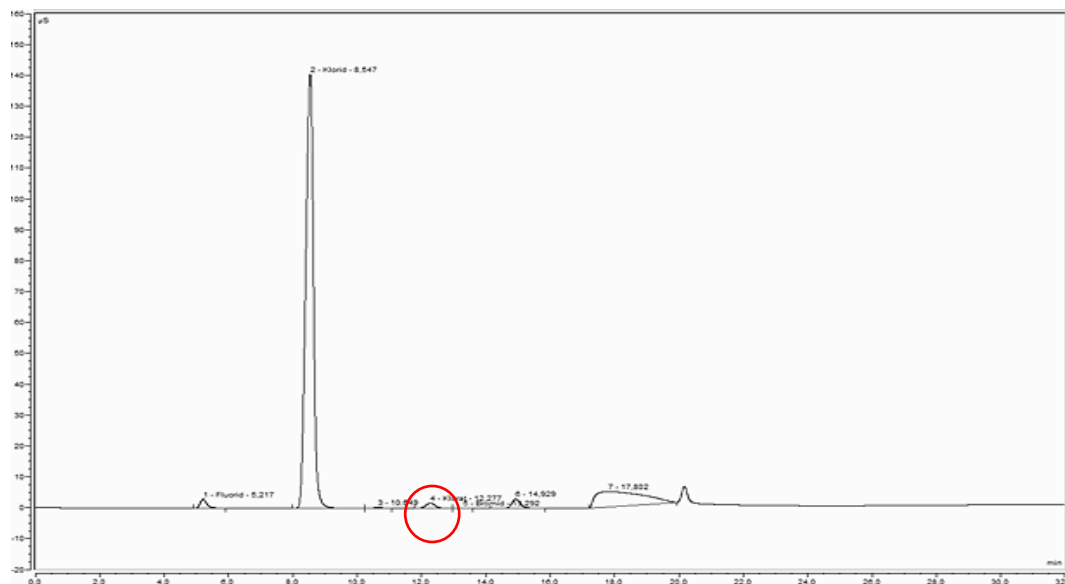
- ❖ x - mg/L KMnO_4
- ❖ a – razlika u mL $0,002 \text{ M KMnO}_4$ i $0,005 \text{ M}$ oksalne kiseline ($15 +$ utrošak KMnO_4 za uzorak – utrošak KMnO_4 za slijepu probu)
- ❖ N – mg KMnO_4 očitani iz tablice faktora

Za izražavanje rezultata kao O_2 , x se dijeli sa 4 .

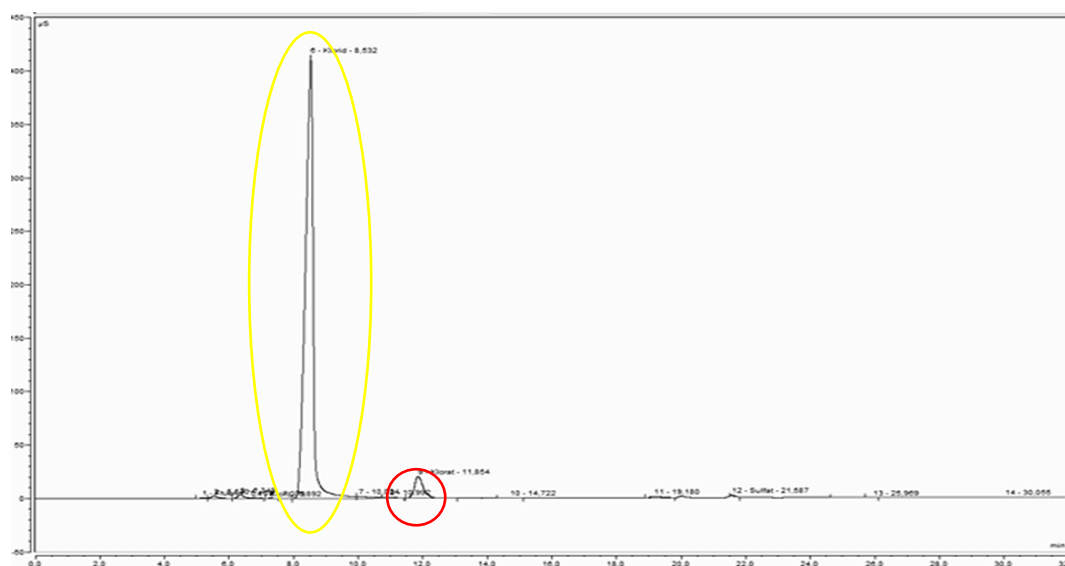
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Primjeri ionskog kromatograma

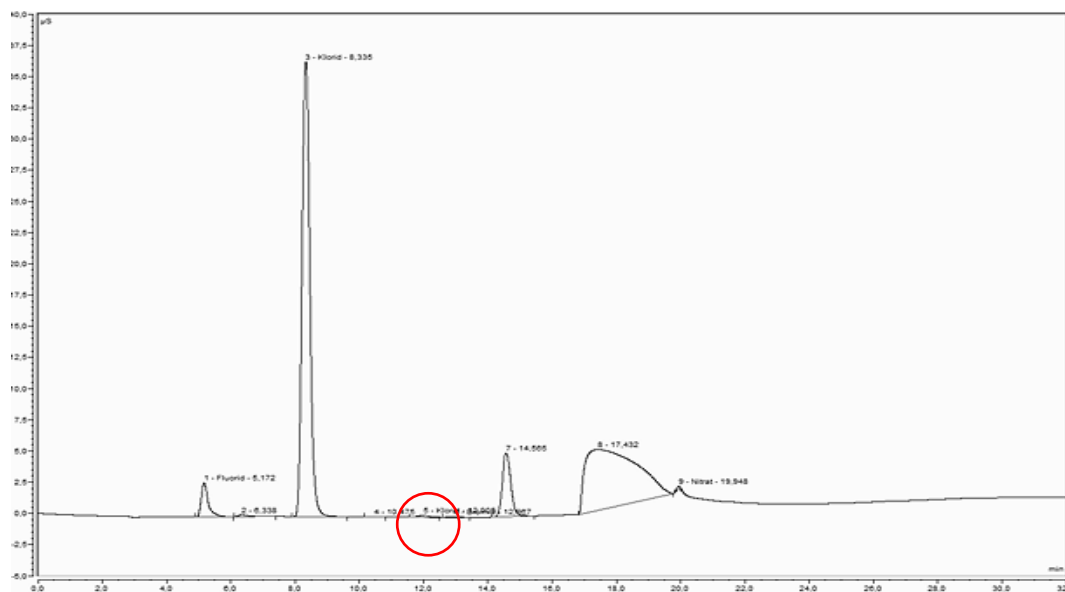
Na slikama od 19 do 22 prikazani su neki primjeri dobivenih ionskih kromatograma ovisno o 10 različitih lokacija uzorkovanja vode za piće i mjesecu (ožujak, travanj, svibanja) uzorkovanja.



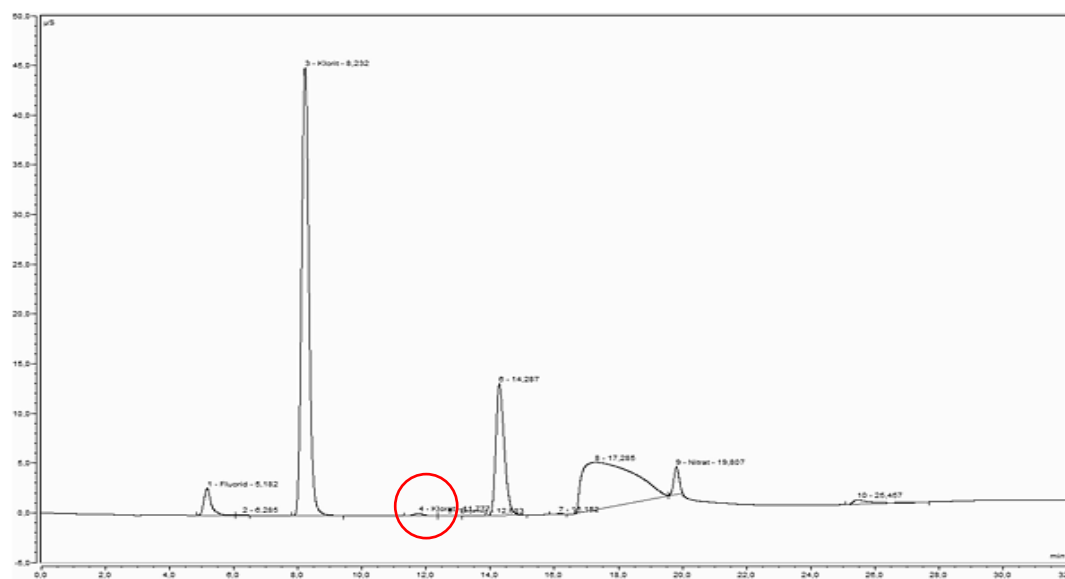
Slika 19. Ionski kromatogram prerađene vode na krajnjim točkama razvodne mreže kod prvog uzorkovanja (ožujak) koja je karakteristična po pojavi klorata (crveno označen pik).



Slika 20. Ionski kromatogram dezinfekcijskog sredstva NaOCl (1:10000) koji sadrži klorite (žuto označen pik) i klorate (crveno označen pik).



Slika 21. Ionski kromatogram prerađene vode nakon dezinfekcije kod drugog uzorkovanja (travanj) koji je karakterističan po pojavi klorata (pik označen crveno).



Slika 22. Ionski kromatogram prerađene vode na krajnjim točkama razvodne mreže kod trećeg uzorkovanja (svibanj) koji je također karakterističan po pojavi klorata (crveno označen pik).

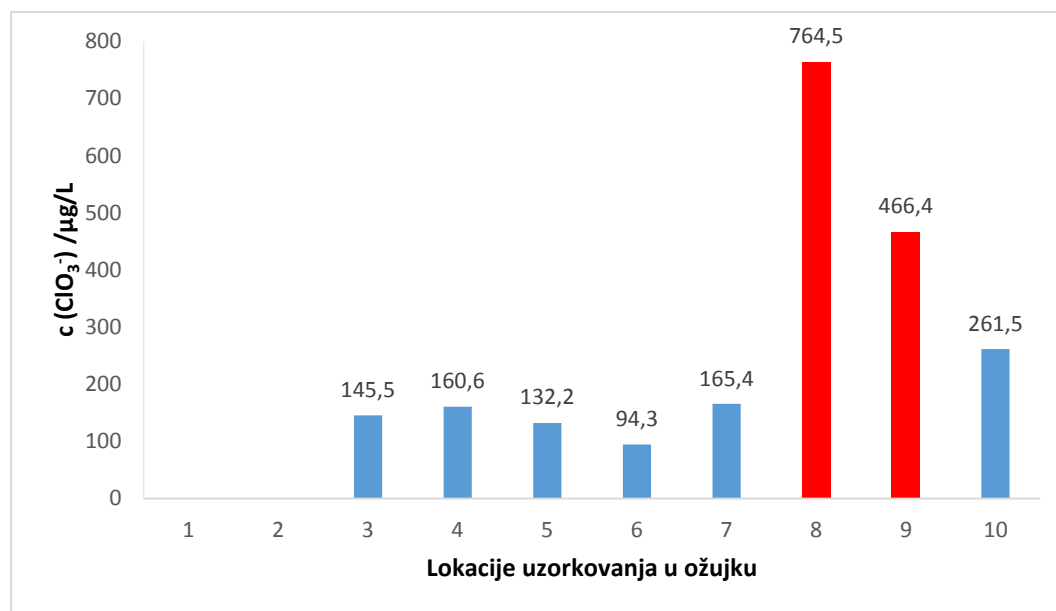
4.1.1. Koncentracije klorata u vodi za piće

Granica kvantifikacije (LOQ) predstavlja najmanju količinu analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću preciznost i točnost, a za ove anione iznosi:

- ❖ LOQ (kloriti) = 15 µg/L
- ❖ LOQ (klorati) = 5 µg/L
- ❖ LOQ (bromidi) = 0,9 µg/L
- ❖ LOQ (bromati) = 2 µg/L

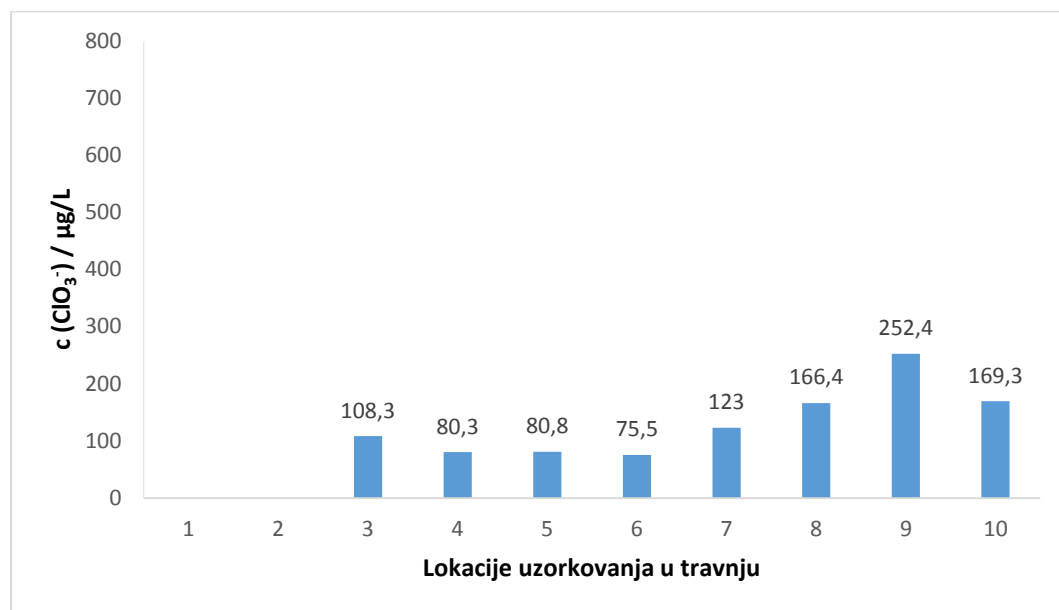
Maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) u vodi za piće za klorite i klorate iznosi 400 µg/L, dok za bromate iznosi 10 µg/L. U vodi za piće dokazana je prisutnost klorata, dok prisutnost klorita, bromida i bromata nije dokazana. Na slikama 23, 24 i 25 prikazana je grafička ovisnost koncentracije klorata kroz tri mjeseca na različitim lokacijama.

Lokacije uzorkovanja označene su ovim redosljedom: sirova voda iz vodovoda (1), prerađena voda prije dezinfekcije (2), prerađena voda nakon dezinfekcije NaOCl-om (3), tri uzorka prerađene vode u sredini razvodne mreže (4, 5 i 6), voda nakon dokloriranja (7) i tri uzorka prerađene vode na krajnjim točkama razvodne mreže (8, 9, 10).



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije klorata o lokaciji uzorkovanja u ožujku

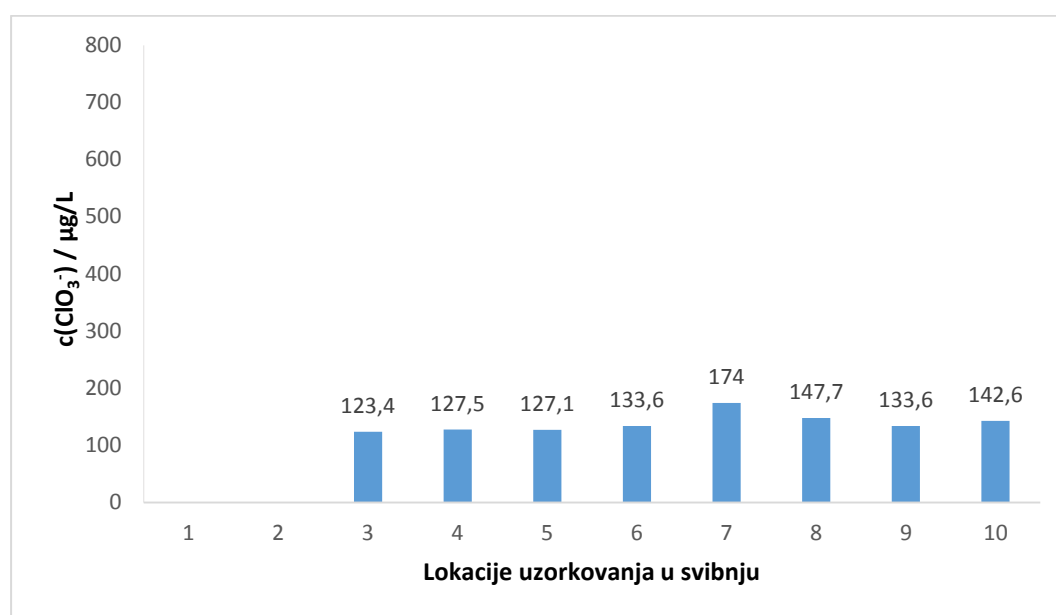
Na slici 23 vidimo da u uzorcima sirove vode (1) i prerađene vode prije dezinfekcije (2) nema klorata jer klorati nastaju kao nusprodukti dezinfekcije natrijevim hipokloritom. Kod prerađene vode nakon dezinfekcije (3) odnosno nakon doziranja NaOCl-a, pojavljuju se klorati u vodi, u koncentraciji od 145,5 $\mu\text{g/L}$ što je ispod MDK (400 $\mu\text{g/L}$). Voda u sredini razvodne mreže (5, 6 i 7) sadrži klorate ($c_5=160,6 \mu\text{g/L}$, $c_6=132,2 \mu\text{g/L}$, $c_7=94,3 \mu\text{g/L}$) također ispod MDK. Voda nakon dokloriranja NaOCl-om (7) sadrži klorate u koncentraciji od 165,4 $\mu\text{g/L}$. Voda na krajnjim lokacijama (8 i 9) pokazuje visoke koncentracije klorata koje iznose $c_8= 764,5 \mu\text{g/L}$ i $c_9= 466,4 \mu\text{g/L}$, i te su vrijednosti iznad MDK, dok lokacija 10 ima koncentraciju klorata ($c_{10}=261,5 \mu\text{g/L}$) ispod MDK. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da koncentracije klorata variraju ovisno o lokaciji uzorkovanja, odnosno na početnim točkama razvodne mreže koncentracije klorata su manje, dok su na krajnjim točkama razvodne mreže veće. Može se pretpostaviti da je razlog tome ustajalosti vode u krajnjim točkama mreže jer je vodovodna mreža velika, a potrošnja vode mala, dok je na sredini razvodne mreže potrošnja vode veća, pa je i prisutnost klorata manja.



Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije klorata o lokaciji uzorkovanja u travnju

Na slici 24. vidimo da u uzorcima sirove vode (1) i prerađene vode prije dezinfekcije (2) nema klorata, dok su u vodi nakon dezinfekcije javljaju i to u koncentraciji od 108,3 $\mu\text{g/L}$. Voda u sredini razvodne mreže (4, 5, 6) sadrži najmanje klorata ($c_4=80,3 \mu\text{g/L}$, $c_5=80,8 \mu\text{g/L}$, $c_6=75,5 \mu\text{g/L}$) jer se pretpostavlja da je potrošnja vode najveća i može se primijetiti da su koncentracije slične što je i za očekivati jer su te lokacije blizu. Prerađena voda nakon dezinfekcije (3) i voda nakon

dokloriranja (7) sadrži nešto više klorata od uzoraka vode 4, 5 i 6 što se može očekivati jer se u te vode dodaje NaOCl. Voda na krajnjim točkama razvodne mreže (8, 9, 10) sadrže najviše klorata ($c_8=166,4 \mu\text{g/L}$, $c_9=252,4 \mu\text{g/L}$, $c_{10}=169,3\mu\text{g/L}$) jer je potrošnja vode mala i dolazi do ustajalosti vode. Bitno je naglasiti da je dozirana odgovarajuća koncentracija NaOCl-a i kao rezultat toga sve su koncentracije klorata ispod maksimalno dopuštene koncentracije.



Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije klorata o lokaciji uzorkovanja u svibnju

Na slici 25 vidimo da u uzorcima 1 i 2 nema klorata, dok kod prerađene vode nakon dezinfekcije (3) i vode u sredini razvodne mreže (4, 5 i 6) su prisutni, i u vrlo sličnim koncentracijama ($c_3=123,4 \mu\text{g/L}$, $c_4=127,5 \mu\text{g/L}$, $c_5=127,1 \mu\text{g/L}$, $c_6=133,3 \mu\text{g/L}$). U uzorku 7 vidimo da je najveća koncentracija klorata ($c_7=174,0 \mu\text{g/L}$) u odnosu na ostale lokacije, a razlog tome je dokloriranje vode NaOCl-om koje je provedeno dan prije uzorkovanja. Kao i u prethodna dva grafa koncentracije klorata na početnim lokacijama su manje, dok su na krajnjim lokacijama ($c_8=147,7 \mu\text{g/L}$, $c_9=133,6 \mu\text{g/L}$, $c_{10}=142,6$) veće i također se kao razlog pretpostavlja ustajalosti vode na krajnjim točkama mreže gdje je potrošnja vode mala i uzrok može biti i dodatno dokloriranje koje je provedeno dan prije uzimanja uzoraka vode.

Usporedbom svih grafova ovisno o mjesecu uzorkovanja vidljive su varijacije koncentracija klorata u vodi. Najmanja koncentracija klorata izmjerena je u travnju kod uzoraka vode 4, 5 i 6, dok je najveća koncentracija izmjerena u ožujku kod uzoraka 8 i 9. Najmanje varijacije koncentracija klorata bile su u svibnju. Prema tome može se pretpostaviti da nastanak klorata kao nusprodukata

ovisi i o temperature vode odnosno godišnjem dobu jer voda ne troši jednaku količinu natrijevog hipoklorita.

Također je provedena analiza određivanja koncentracije klorata u samom dezinfekcijskom sredstvu (NaOCl) od dobavljača INOKEM (trenutno u upotrebi) i dobavljača aqua V.M.V (prije bio u upotrebi). Rezultati su prikazani u tablici 3.

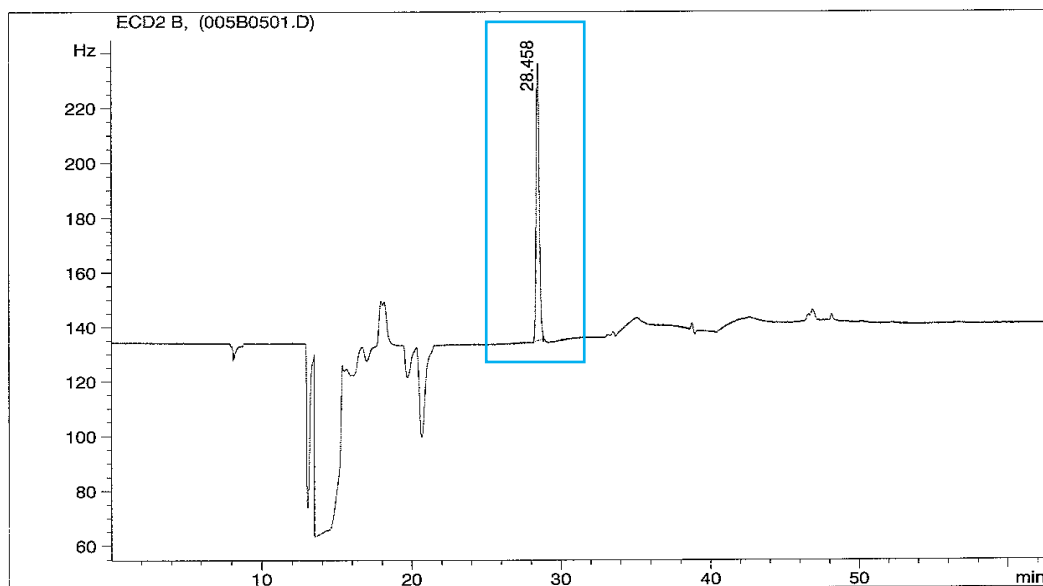
Tablica 3. Usporedba dobivenih koncentracija klorata u natrijevom hipokloritu od oba dva dobavljača.

	NaOCl, INOKEM	NaOCl, aqua V.M.V.
Razrijedanja NaOCl-a	c (ClO ₃ ⁻) / mg/L	c (ClO ₃ ⁻) / mg/L
1: 10000 (c =10 μL)	0,5	1,0
1: 5000 (c= 20 μL)	1,1	3,1
1: 3333,3 (c= 30 μL)	1,7	4,8
1:2500 (c = 40 μL)	2,6	6,9

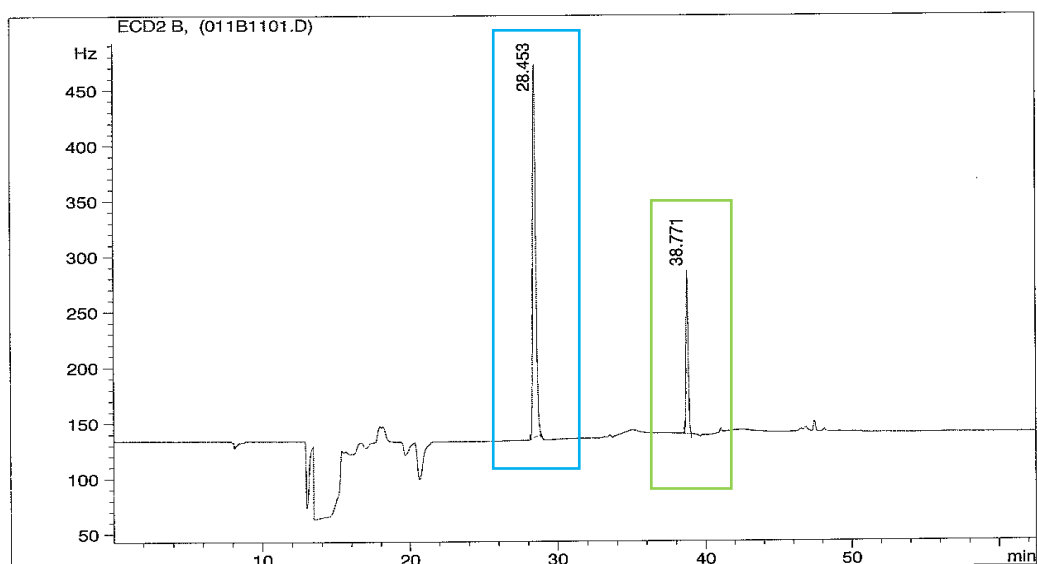
Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u tablici 3 može se zaključiti da NaOCl od dobavljača IONKEM sadrži manju koncentraciju klorata, dok NaOCl aqua V.M.V sadrži puno veću koncentraciju klorata i upravo zbog toga su u vodovodu krenuli sa upotrebom NaOCl drugog dobavljača (INOKEM).

4.2. Primjeri plinskog kromatograma

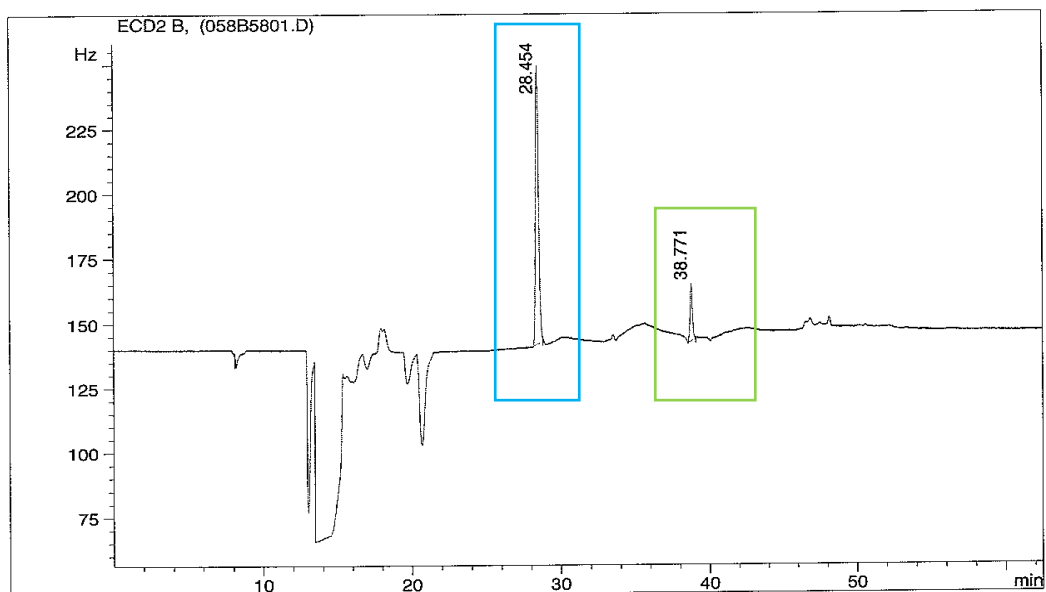
Na slikama od 26 do 29 prikazani su neki primjeri dobivenih plinskih kromatograma ovisno o 10 različitim lokacija uzorkovanja vode za piće i mjesecu (ožujak, travanj, svibanja) uzorkovanja.



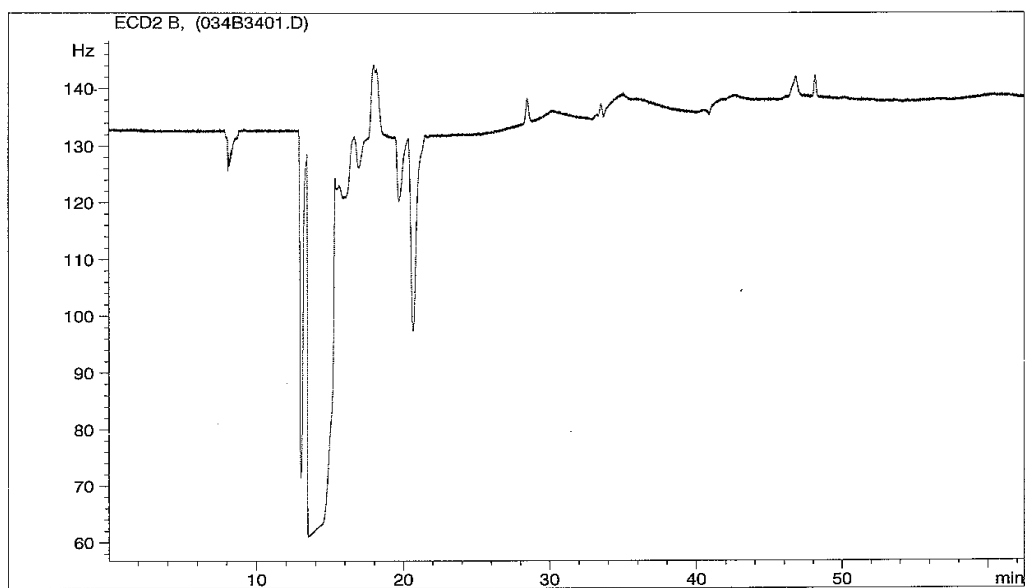
Slika 26. Plinski kromatogram prerađene vode nakon dezinfekcije kod prvog uzorkovanja koji je karakterističan po pojavi kloroforma (pik označen plavo).



Slika 27. Plinski kromatogram prerađene vode na krajnjim točkama razvodne mreže kod prvog uzorkovanja koji je karakterističan po pojavi kloroforma (pik označen plavo) i bromdiklormetana (pik označen zeleno)



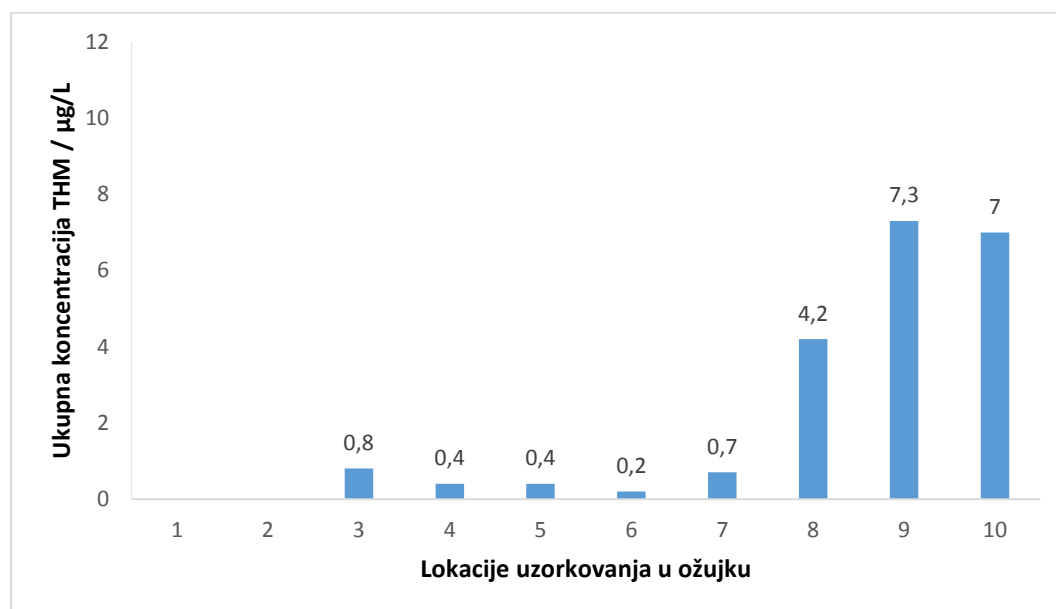
Slika 28. Plinski kromatogram prerađene vode na sredini razvodne mreže kod drugog uzorkovanja koji je karakterističan po pojavi kloroforma i (pik označen plavo) i bromdiklormetana (pik označen zeleno).



Slika 29. Plinski kromatogram sirove vode kod trećeg uzorkovanja.

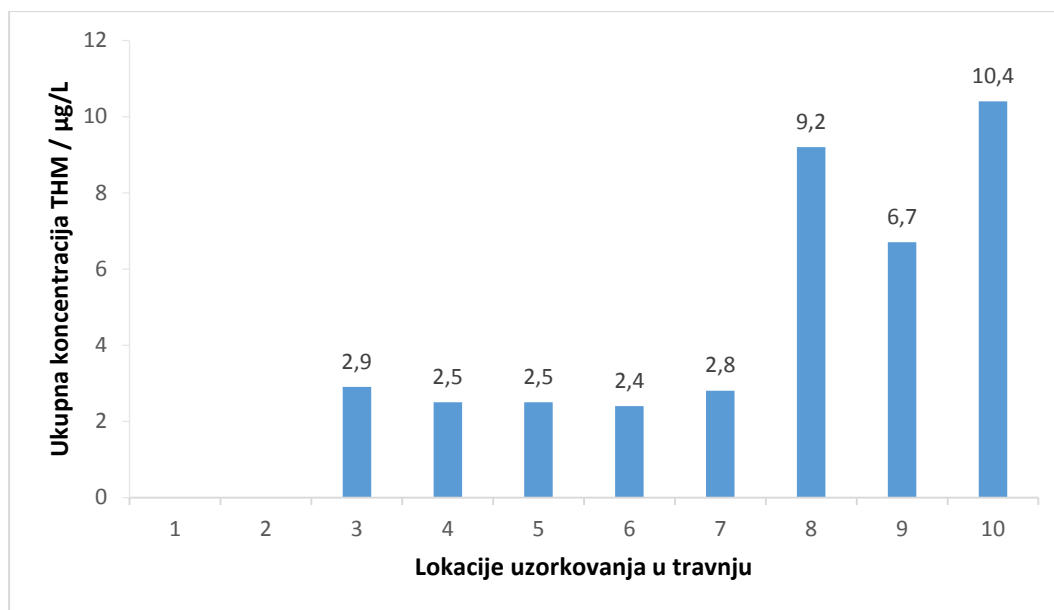
4.2.1. Koncentracije trihalometana (THM) u vodi za piće

MDK za ukupne trihalometane iznosi 100 $\mu\text{g/L}$. Na slikama 30, 31 i 32 prikazana je grafička ovisnost dobivenih koncentracija trihalometana (kloroform i bromdiklormetan) u vodi za piće kroz tri mjeseca na različitim lokacijama.



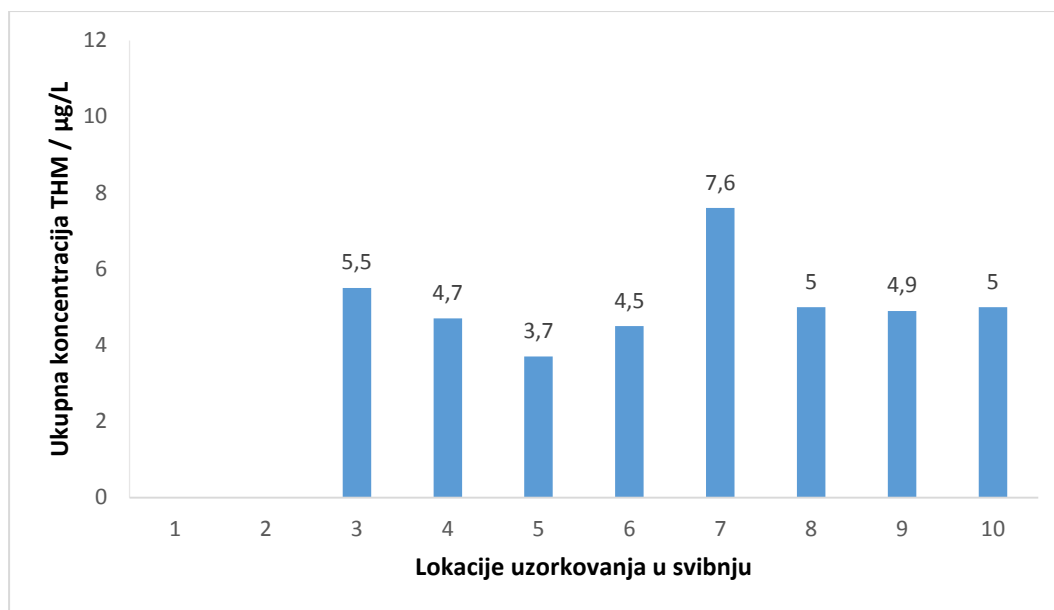
Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti ukupne koncentracije THM u vodi za piće o lokaciji uzorkovanja u ožujku

Na slici 30 vidimo da u uzorku sirove vode (1) i vode prije dezinfekcije (2) nema THM-a, pa prema tome može se zaključiti da su THM-ni nusprodukti dezinfekcije NaOCl-a, a u vodi nakon dezinfekcije javlja se kloroform u koncentraciji od $c_3=0,8 \mu\text{g/L}$. Na lokaciji 4, 5, 6, i 7 prisutan je kloroform u vrlo niskim koncentracijama ($c_4=0,4 \mu\text{g/L}$, $c_5=0,4 \mu\text{g/L}$, $c_6=0,2 \mu\text{g/L}$, $c_7=0,7 \mu\text{g/L}$). Manja koncentracija THM-a u vodi za piće povezana je sa količinom organske tvari u vodi jer klor reagira sa organskom tvari. Najveće koncentracije THM-a javljaju se na lokacijama 8, 9 i 10 ($c_8=4,2 \mu\text{g/L}$, $c_9=7,3 \mu\text{g/L}$, $c_{10}=7,0 \mu\text{g/L}$), a na tim lokacijama prisutni su kloroform i bromdiklormetan. Nastanak većih koncentracija THM-a povezan je sa prisutnošću veće količine organske tvari u vodi. MDK za ukupne trihalometane u vodi iznosi 100 $\mu\text{g/L}$, pa prema tome ni na jednoj lokaciji koncentracije THM-a nisu iznad te dozvoljene vrijednosti.



Slika 31. Grafički prikaz ovisnosti ukupne koncentracije THM u vodi za piće o lokaciji uzorkovanja u travnju

Na slici 31 također nema THM-a u uzorku 1 i 2, jer nema natrijevog hipoklorita koji uzrokuju njihov nastanak. Na lokaciji 3 javljaju se kloroform i bromdiklormetan u koncentraciji od $c_3=2,9$ µg/L kao nusprodukti dezinfekcije. Na lokacijama 4, 5, 6 i 7 prisutne su najmanje koncentracije kloroforma i bromdiklormetana ($c_4=2,5$ µg/L, $c_5=2,5$ µg/L, $c_6=2,4$ µg/L, $c_7=2,8$ µg/L). Pretpostavlja se da je uzrok tome veće potrošnja vode i manja količina organske tvari u vodi. Najveće ukupne koncentracije THM-a (CHCl_3 i BDKM) javljaju se na lokacijama 8, 9 i 10 ($c_8=9,2$ µg/L, $c_9=6,7$ µg/L, $c_{10}=10,4$ µg/L), a uzrok tome mogu biti veće količine organske tvari u vodi i manja potrošnja vode. Bitno je da kod niti jedne lokacije ukupni THM-ni nisu iznad MDK (100 µg/L).



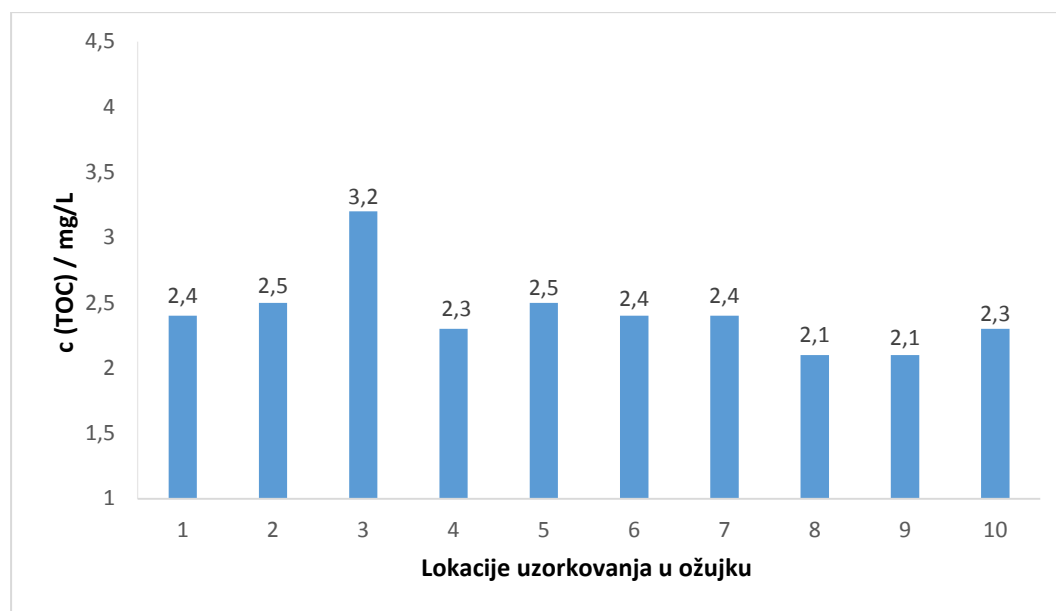
Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti ukupne koncentracije THM u vodi za piće o lokaciji uzorkovanja u svibnju

Na slici 32 kod uzorka 1 i 2 nema trihalometana. Kod uzorka 3 javljaju se kloroform i bromdiklormetan ($c_3=5,5 \mu\text{g/L}$) kao nusprodukti dezinfekcije. Na lokaciji 4, 5, i 6 prisutni su CHCl_3 i BDKM u nižim koncentracijama ($c_4=4,7 \mu\text{g/L}$, $c_5=3,7 \mu\text{g/L}$, $c_6=4,5 \mu\text{g/L}$) u odnosu na ostale lokacije i također se može pretpostaviti da je razlog tome manja količina organske tvari i veća potrošnja vode. Na lokaciji 7 javlja se najveća koncentracija THM-a ($c_7=7,6 \mu\text{g/L}$), a uzrok može biti povezan sa dokloriranjem vode NaOCl-om dan prije uzorkovanja. Koncentracije CHCl_3 i BDKM na lokacijama 8, 9 i 10 ($c_8=4,2 \mu\text{g/L}$, $c_9=7,3 \mu\text{g/L}$, $c_{10}=7,0 \mu\text{g/L}$), nisu najveće kao u prethodna dva slučaja (slika 33 i 34), a uzrok tome može biti manja količina organske tvari i veća potrošnja vode nego u ožujku i travnju. Prema tome bitno je zaključiti da ni na jednoj lokaciji koncentracije THM-a nisu iznad MDK.

Usporedbom svih grafova ovisno o mjesecu uzorkovanja vidimo da su prisutne različite varijacije koncentracije THM-a. Najmanja koncentracija THM-a izmjerena je u ožujku kod uzoraka vode 4, 5 i 6, dok je najveća koncentracija izmjerena u travnju kod uzoraka 9 i 10. Najmanje varijacije koncentracija bile su u svibnju. Prema tome može se pretpostaviti da nastanak trihalometana, osim o količini organske tvari i dezinfekcijskom sredstvu, ovisi i o temperaturi vode odnosno godišnjem dobu jer voda ne troši jednaku količinu natrijevog hipoklorita.

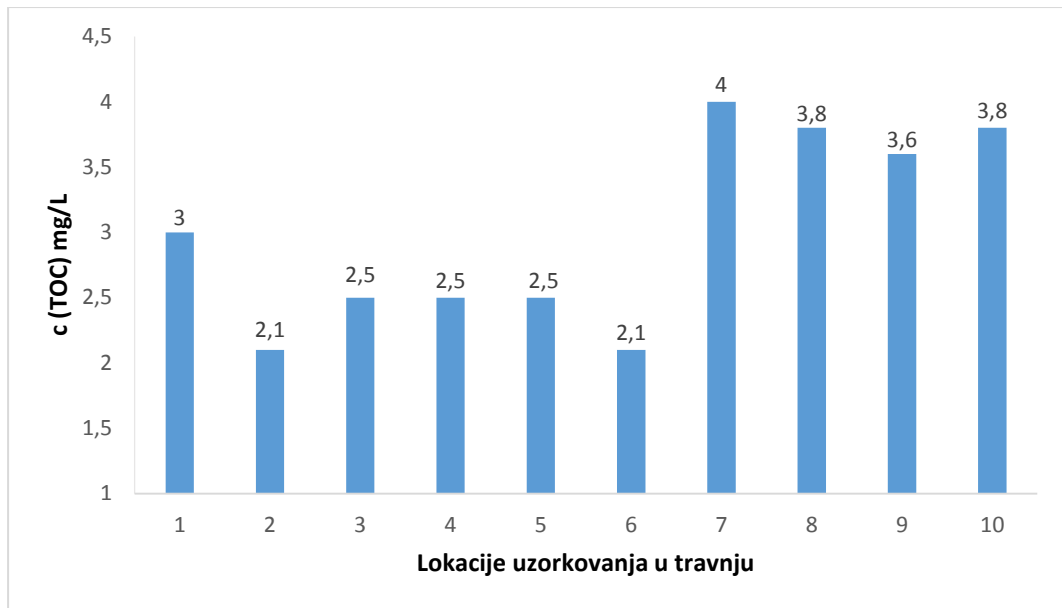
4.3. Koncentracije ukupnog organskog ugljika u vodi za piće

Na slikama 33, 34 i 35 prikazana je grafička ovisnost koncentracije ukupnog organskog ugljika u vodi za piće kroz tri mjeseca na različitim lokacijama.



Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije TOC-a o lokaciji uzorkovanja u ožujku

Na slici 33 prikazane su dobivene koncentracije ukupnog organskog ugljika u ovisnosti o lokacijama uzorkovanja u ožujku. Prerađena voda na krajnjim točkama razvodne mreže (8, 9 i 10) imala je najmanje koncentracije TOC-a koje su iznosile $c_8=2,1$ mg/L, $c_9=2,1$ mg/L i $c_{10}=2,3$ mg/L dok je najveća bila kod prerađene vode nakon dezinfekcije (3) koja je iznosila $c_3=3,2$ mg/L. Ostale lokacije uzorkovanja (1, 2, 4, 5, 6 i 7) imale su vrlo slične ili iste koncentracije TOC-a i koje su se kretale od 2,3 mg/L do 2,5 mg/L. MDK za ukupni organski ugljik u vodi za piće nije definirana pa prema tome može se reći da voda ne sadrži prevelike koncentracije ukupnog organskog ugljika.



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije TOC-a o lokaciji uzorkovanja u travnju

Na slici 34 vidimo da je kod uzorkovanja u travnju prerađena voda prije dezinfekcije (2) i prerađena voda u sredini razvodne mreže (6) imala najmanju koncentraciju TOC-a koja je iznosila 2,1 mg/L, dok je najveća bila kod dokloriranja vode (7) gdje je iznosila 4,0 mg/L. Na lokacijama 1, 3, 4 i 5 koncentracije TOC- a se kreću od 2,5 mg/L do 3 mg/L, dok su na krajnjim lokacijama 8, 9, 10 nešto veće i kreću se od 3,6 mg/L do 3,8 mg/L, a uzrok tome može biti ustajalost vode zbog premale potrošnje.



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije TOC-a o lokaciji uzorkovanja u svibnju

Na slici 35 vidimo da je prerađena voda u sredini razvodne mreže (4) imala najmanju koncentraciju TOC-a koja je iznosila 1,6 mg/L, dok je najveća bila kod sirove vode (1) koja je iznosila 2,8 mg/L što je i za očekivati jer bi u sirovoj vodi trebalo biti najviše organske tvari, ali izgleda da nije pravilo s obzirom na prethodne rezultate. Na preostalim lokacijama (2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 i 10) koncentracije TOC-a su jako slične ili iste i kreću se od 1,9 mg/L do 2,2 mg/L. Prema dobivenim rezultatima može se reći da voda nije opterećena previsokim koncentracijama organskog ugljika.

Usporedbom svih grafova ovisno o mjesecu uzorkovanja vidimo da su prisutne različite varijacije koncentracija TOC-a. Najmanja koncentracija TOC-a izmjerena je u svibnju kod uzoraka vode 4, a iznosi 1,6 mg/L, dok je najveća koncentracija izmjerena u travnju kod uzoraka 7, a iznosi 4,0 mg/L. Najmanje varijacije koncentracija ukupnog organskog ugljika odnosno količine organske tvari bile su u svibnju, dok su najveće varijacije bile u travnju, a to može biti povezano sa potrošnjom ili temperaturom vode.

4.4. Utrošak KMnO_4 u vodi za piće

MDK za utrošak KMnO_4 u vodi za piće iznosi 5,0 mg O_2/L . Na osnovu količine potrošenog KMnO_4 , odnosno količine kisika utrošenog za oksidaciju organske tvari, izračuna se količina organske tvari, x, prema formuli:

$$x = \frac{a * N * 10}{4}$$

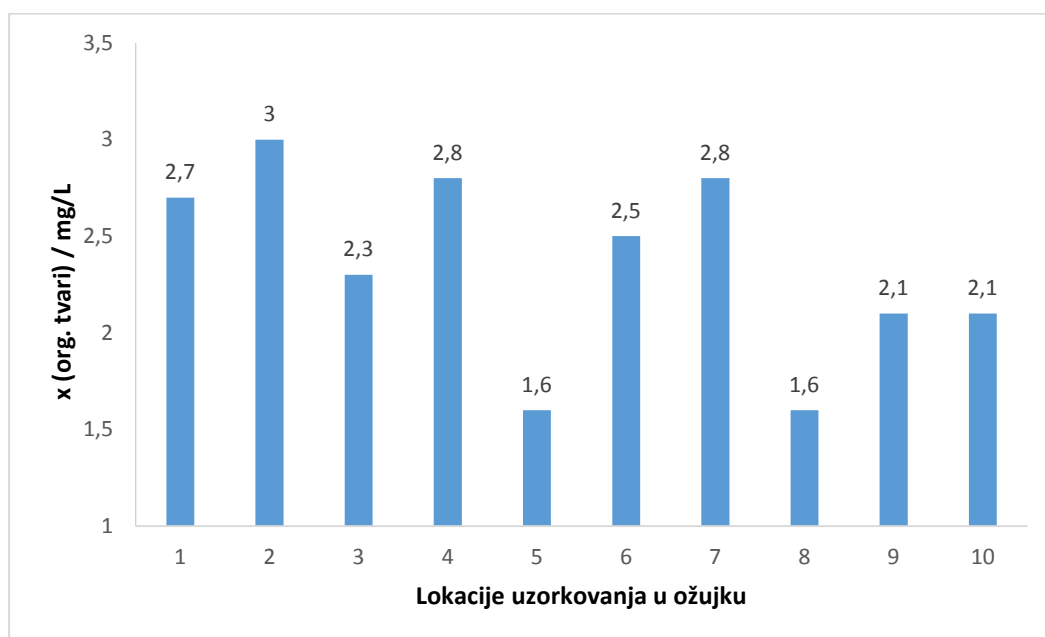
- ❖ x- mg/L KMnO_4
- ❖ a – razlika u mL 0,002 M KMnO_4 i 0,005 M oksalne kiseline (15 + utrošak KMnO_4 za uzorak – utrošak KMnO_4 za slijepu probu)
- ❖ N – mg KMnO_4 očitani iz tablice faktora

Primjer računa:

$$\text{SP} (\text{KMnO}_4) = 15,5 \text{ mL} \longrightarrow f = 0,3059$$

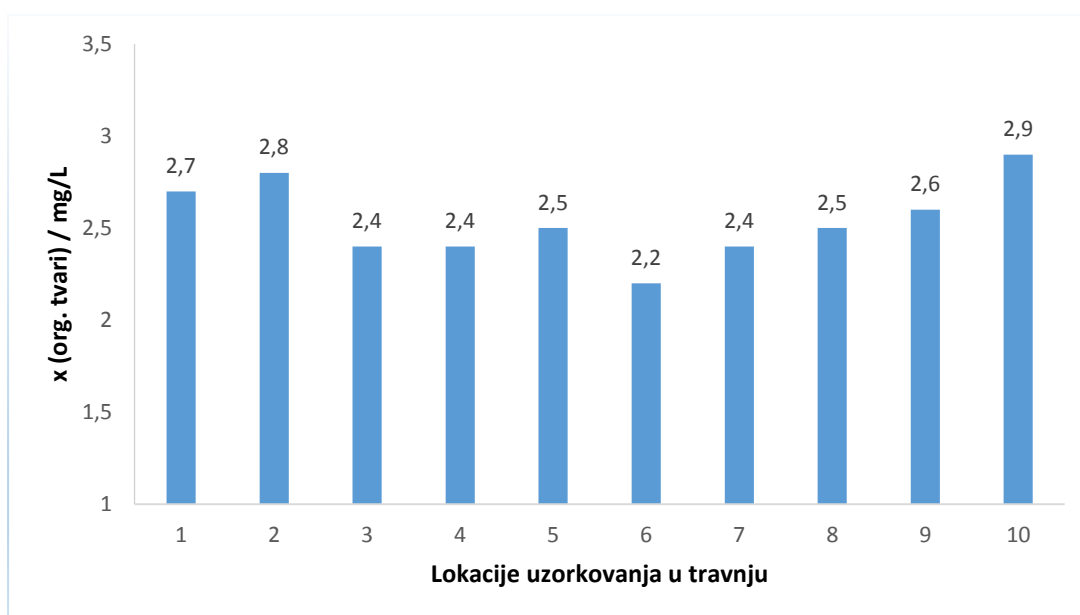
$$x_1 = \frac{a * N * 10}{4} = \frac{(15 \text{ mL} + 4,07 \text{ mL} - 15,5 \text{ mL}) * 0,3059 \text{ mg} * 10}{4} = 2,7 \text{ mg } \text{KMnO}_4/\text{L}$$

Na slikama 36, 37 i 38 prikazana je grafička ovisnost količine organske tvari u vodi za piće kroz tri mjeseca na različitim lokacijama.



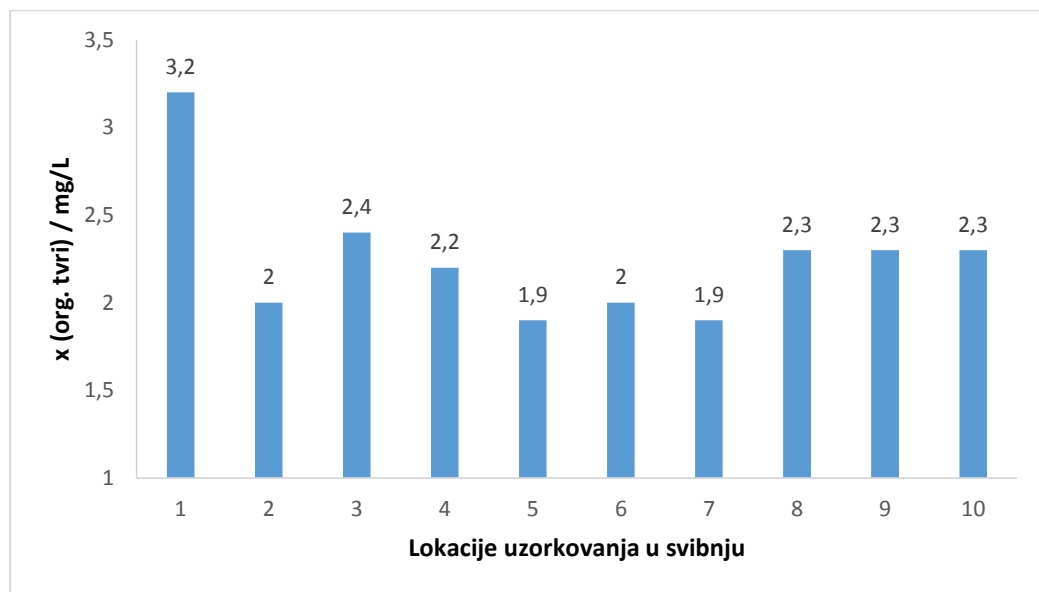
Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti količine organske tvari o lokaciji uzorkovanja u ožujku

Na slici 36 vidimo velike varijacije količina organske tvari u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja u ožujku. Najmanja količina organske tvari izmjerena je na lokacijama 5 i 8 ($c_5=1,6$ mg/L i $c_8=1,6$ mg/L), dok je najveća količina organske tvari izmjerena na lokaciji 2 koja iznosi 3,0 mg/L. Ostale lokacije (1, 3, 4, 6, 7, 9, i 10) sadrže od 2,1 mg/l do 2,8 mg/L organskih tvari u vodi. MDK za utrošak KMnO_4 (količinu organske tvari) u vodi za piće iznosi 5,0 mg/L pa prema tome vidimo da niti u jednom uzorku vode količina organske tvari ne prelazi 5,0 mg/L.



Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti količine organske tvari o lokaciji uzorkovanja u travnju

Na slici 37 prikazana su količine organske tvari u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja u travnju. Iako su količine organske tvari slične na svim lokacijama, najmanja količina organske tvari izmjerena je na lokaciji 6 ($c_6=2,2$ mg/L), dok je najveća količina organske tvari izmjerena na lokaciji 10 koja iznosi 2,9 mg/L. Lokacije (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 i 9) sadrže od 2,4 mg/l do 2,8 mg/L organskih tvari u vodi. Niti u jednom uzorku vode količina organske tvari ne prelazi 5,0 mg/L.



Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti količine organske tvari o lokaciji uzorkovanja u svibnju

Na slici 38 prikazana je količina organske tvari u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja u svibnju. Najmanja količina organske tvari izmjerena je na lokacijama 5 i 7 koje iznose 1,9 mg/L, dok je najveća izmjerena u sirovoj vodi (1) što je i za očekivati. Na ostalim lokacijama (2, 3, 4, 6, 8, 9, 10) izmjerene koncentracije kreću se od 2,0 mg/L do 2,4 mg/L. Kao i u prethodna dva slučaja količina organske tvari u vodi je manja od MDK.

Usporedbom svih grafova ovisno o mjesecu uzorkovanja vidimo da se količine organskih tvari mijenjaju tijekom vremena, uzrok tome može biti promjena temperature vode. Najmanja količina organske tvari prisutna je kod prerađene vode u sredini razvodne mreže (5) i vode na krajnjim točkama mreže (8) kod prvog uzorkovanja, a iznosi 1,6 mg/L. Najveća količina organske tvari prisutna je kod sirove vode kod trećeg uzorkovanja, a iznosi 3,2 mg/L.

5. ZAKLJUČAK

Nusprodukti dezinfekcije u vodi za piće imaju negativan učinak na zdravlje čovjeka, a njihov nastanak ovisi o dozi i rezidualu dezinfekcijskog sredstva, vremenu kontakta, stupanju do kojeg su uklonjene organske tvari iz vode prije dezinfekcije, ukupnom organskom ugljiku, pH, bromidu, amonijaku, sadržaju organskog dušika, prisutnosti huminskih kiselina, te temperaturi vode.

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti da voda za piće koja je uzrokovana u ožujku, travnju i svibnju na različitim lokacijama vodovodne mreže u Brodsko-posavskoj županiji sadrži klorate i trihalometane kao nusprodukte dok prisutnost klorita, bromida i bromata u vodi nije

Klorati nastaju kao nusprodukti dezinfekcije, a problem je vezan uz doziranje dezinfekcijskog sredstva. Dezinfekcijsko sredstvo koje se koristi u ovom vodovodu je natrijev hipoklorit (NaOCl).

Dozirati se može automatski i ručno, samo doziranje ovisi o protoku vode i koncentraciji klora u vodi. Kod automatskog doziranja postoji mogućnost dodavanja previsoke koncentracije NaOCl (dodavanje dok se ne dosegne residualni klor) i javljaju se klorati iznad maksimalno dopuštene koncentracije (MDK=400,0 µg/L) koja je određena u *Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku*. Kod ručnog doziranja teško je odrediti odgovarajuću koncentraciju NaOCl i ako se doda premalo NaOCl javlja se problem sa minimalnom koncentracijom rezidualnog klora u vodi (mikrobiologija vode loša).

Iako su klorati većinom prisutni u vodi za piće ispod maksimalno dopuštene koncentracije, dvije lokacije na krajnjim točkama razvodne mreže, tijekom uzorkovanja u ožujku, pokazuju koncentraciju klorata iznad MDK ($c_8(\text{ClO}_3^-) = 764,5 \text{ µg/L}$ i $c_9(\text{ClO}_3^-) = 466,4 \text{ µg/L}$). Razlog tome je ustajalost vode u mreži jer je mreža vodovoda velika, a potrošnja vode mala.

U vodi za piće su prisutni i trihalometani (kloroform i bromdiklormetan), ali u dopuštenim koncentracijama (MDK_{THMuk} = 100,0 µg/L). Njihov nastanak povezan je sa količinom organske tvari u vodi tj. hipokloriti reagiraju sa organskom tvari i pri tome nastaju THM-ni.

Koncentracija ukupnog organskog ugljika u vodi za piće kreće se od 1,6 mg/L do 4,0 mg/L. Količina organske tvari u vodi za piće kreće se od 1,6 mg/L do 3,2 mg/L i prema tome nije iznad MDK (5,0 mg/L). Na temelju tih rezultata može se zaključiti da voda za piće nije značajnije opterećena organskim tvarima.

Kvaliteta vode u Brodsko - posavskoj županiji nije u svim vodoopskrbnim sustavima zadovoljavajuća. Vodoopskrba je problem uglavnom vezan za financijska sredstva. U budućnosti, kada to financijska situacija dopusti riješenje problema s kloratima vidi se u korištenju klor-dioksida kao dezinfekcijskog sredstva i proširenju vodovodne mreže.

6. LITERATURA

- [1] **Patrick J. Sullivan, Franklin J. Agardy, James J.J. Clark**
The Water We Drink, The Environmental Science of Drinking Water, 2005, 1-28
- [2] **F. Briški**
Zaštita okoliša, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012
- [3] **G. Bitton**
Wastewater Microbiology, John Wiley & Sons, New York, 1996..
- [4] **P.A. Carson, C.J. Mumford**
Hazardous Chemicals Handbook, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [5] **T.J. Casey**
Unit treatment processes in water and wastewater engineering, John Wiley & Sons, 1996.
- [6] **W.W.Jr. Eckenfelder**
Industrial Water Pollution Control, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1998.
- [7] **D.W. Sundstrom, H.E. Klei**
Wastewater treatment, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1979.
- [8] **C.W.K. Chow**
Water Analysis, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), 2005, 253-262
- [9] **S.B. Somani, N.W. Ingole**
Alternative approach to chlorination for disinfection of drinking water, International Journal of Advanced Engineering Research and Studies, 2011
- [10] **T.H.Y. Tebbutt**
Principles of Water Quality Control, Pergamon Press, Oxford, 1971.
- [11] **D. Kučić**
Kemija u zaštiti okoliša, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
- [12] **N.F. Gray, Ph.D., Sc.D.**
Drinking Water Contamination, Water Technology (Third Edition), An Introduction for Environmental Scientists and Engineers, 2010, 328–359
- [13] **P.M. Huck, P.M. Fedorak, W.B. Anderson**
Biodegradation of aquatic organic matter with reference to drinking water treatment, Science of The Total Environment, 1992, 531-541
- [14] **C.R. Hayes**
Microbiological Quality Control In The Provision Of Safe Drinking Water, Water Pollution Research and Control Brighton, 1988, 559–566

[15] **W. Schmidt, U. Böhme, F. Sacher, H.J. Bra**

The Impact Of Natural Organic Matter (Nom) On The Formation Of Inorganic Disinfection By-Products: Chlorite, Chlorate, Bromate And Iodate, Disinfection By-Products in Drinking Water, 1999.

[16] **A. Štrkalj**

Onečišćenje i zaštita voda, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

[17] **C. Collivignarelli, O. Conio, V. Riganti, G. Ziglio, G. Bertanza**

Drinking Water And Waste Water Disinfection: Strategies And Problems, Environmental Engineering and Renewable Energy, 1998, 285–293

[18] **A. C. Twort, D. D. Ratnayaka, M. J. Brandt**

Disinfection of water, Water Supply (Fifth Edition), 2000, 429-462

[19] **M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Nujić**

Tehnologija vode i obrada otpadnih voda, interna skripta, PTF, Osijek, 2007.

[20] **N.P. Cheremisinoff**

Water Sterilization Technologies, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, 2002, 446-495

[21] **S. D. Richardson, C. Postigo**

Drinking Water Disinfection By-products, 2011.

[22] **W.J. Williams**

Chlorite, Handbook of Anion Determination, 1979, 331–335

[23] **C. M. Villanueva, G. Castaño-Vinyals, V. Moreno i dr.**

Concentrations and correlations of disinfection by-products in municipal drinking water from an exposure assessment perspective, Environmental Research, 2012, 1-11

[24] **R. Henderson, K. Carlson, D. Gregory**

The impact of ferrous ion reduction of chlorite ion on drinking water process performance, Water Research, 2001, 4464-4473

[25] **R. Halle**

Kemizam i obradba vode, Rudarsko geološko naftni fakultet, Zagreb, 2004

[26] **S. Sorlini, F. Gialdini, M. Biasibetti, C. Collivignarelli**

Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation, Water Research, 2014, 44-52

- [27] **R. J. Garcia-Villanova, M. Vilani Oliveira Dantas Leite, J. M. Hernández Hierro, S. Castro Alfageme, C. García Hernández**
Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins, Science of The Total Environment, 2010, 2616-2620
- [28] **M. Blokker, J. Vreeburg, V. Speight**
Residual Chlorine in the Extremities of the Drinking Water Distribution System: The Influence of Stochastic Water Demands, Procedia Engineering, 2014, 172-180
- [29] **K. Capak, M. Ljubičić, J. Doko Jelinić**
Zdravstvena ekologija, Mostar, 2012.,
- [30] **C. L. Patterson, R.C. Haught**
Regulatory Considerations to Ensure Clean and Safe Drinking Water, Handbook of Water Purity and Quality, 2009, 147–179
- [31] **S. Pejić**
Prisutnost i uklanjanje mikroorganizama u vodama različitog podrijetla, PTF, Osijek, 2014
- [32] **G.A. Gagnon, J.L. Rand, K.C. O’Leary, A.C. Rygel, C. Chauret, R.C. Andrews**
Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms, Water Research, 2005, 1809-1817
- [33] **J.Colman, G.E. Rice, J.M. Wright, E.S. Hunter III, L.K. Teuschler, J.C. Lipscomb, R.C. Hertzberg, J.E. Simmons, M. Fransen, M. Osier, M. G. Narotsky**
Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action, Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, 100-126
- [34] **M. Kuleš, M. Habuda Stanić**
Kondicioniranje voda, Građevinski fakultet, Osijek, 2009.
- [35] **Y.Zeng, X. Fu, Z. Ren**
The Effects of Residual Chlorine on the Behavioural Responses of Daphnia magna in the Early Warning of Drinking Water Accidental Events, Procedia Environmental Sciences, 2012, 71-79
- [36] **E. Righi, P. Bechtold, D. Tortorici, P. Lauriola, E. Calzolari, G. Astolfi, M. J. Nieuwenhuijsen, G. Fantuzzi, G. Aggazzotti**
Trihalomethanes, chlorite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy, Environmental Research, 2012, 66-73
- [37] **Nusprodukti dezinfekcije**
<http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs/pdfww2009>
- [38] *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju*, Narodne novine 56/13, 2013.

[39] *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*, Narodne novine 125/13, 2013.

[40] **Analiza vode**

<http://www.varkom.hr/analiza-vode-za-pice>

[41] **Z. Binghui, Z. Zhixiong, Y. Jing**

Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection, Journal of Chromatography A, 2006, 106-110

[42] **J. Weiss**

Handbook of Ion Chromatography, 3. izd., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

[43] **T. Bolanča, Š. Ukić**

Skripta Ionska kromatografija, FKIT, Zagreb, 2013.

[44] **Š. Cerjan-Stefanović**

Ionska kromatografija, Kem. Ind, 1992.

[45] **A.J.M. Horvat, K. Margeta**

Instrumentalna analiza, interna skripta, Zagreb, 2009

[46] **Ukupni organski ugljik**

www.pbf.unizg.hr/TOC+ANALIZATOR.pdf

[47] **Financijska situacija u vodovodu u Brodsko - posavskoj zupaniji**

<http://www.izlog.info/tmp/hciz/clanak.php?id=12938>

7. DODATAK

7.1. Popis kratica i simbola

TOC – ukupni organski ugljik

MDK – maksimalno dopuštena koncentracija

THM - trihalometani

IC – ionska kromatografija

IEC - kromatografija ionske izmjene

GC – plinska kromatografija

LOQ- granica kvantifikacije

K_A - konstanta ravnoteže

t_0 - mrtvo vrijeme

t_R - vrijeme zadržavanja

t'_R - čisto vrijeme zadržavanja

σ_t - standardna devijacija

$\omega_{0,5}$ - širina krivulje na polovici visine

ω_b - širina bazne krivulje

T- asimetrični faktor

k - kapacitet kolone

α - selektivnost

N - broj teorijskih tavana

R_s - razlučivanje

M_r – molekulska masa

NN- narodne novine

RO - osmoza

NF – nanofiltracija

UF – ultrafiltracija

MF - mikrofiltracija

7.2. Životopis

Rođena sam 29. listopada 1990. godine u Konjicu, Bosna i Hercegovina. Završila sam Osnovnu školu Jakovlje nakon koje sam 2005. upisala srednju školu Zdravstveno učilište u Zagrebu. Maturirala sam 2009. godine i te iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Primjenjena kemija. 2013. završila sam preddiplomski studij čime sam stekla naziv prvostupnika primijenjene kemije i iste te godine upisala diplomski studij. Stručnu praksu odradila sam 2012. godine u farmaceutskoj industriji Pliva. Tijekom studija radila sam različite studentske poslove u kojima sam naučila važnost timskog rada i komunikacije. Računalno sam pismena i koristim se engleskim, njemačkim i španjolskim jezikom.