



PTF

*Water for All**International Scientific and Professional Conference**Voda za sve**Međunarodni znanstveno-stručni skup*

DANUBEPARKS

network of protected areas



VODOVOD OSIJEK

HAH

HEALTH AGENCY OF CROATIA

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Faculty of Food Technology Osijek

Faculty of Agriculture in Osijek

Faculty of Civil Engineering Osijek

Department of Biology

Department of Chemistry

**European Hygienic Engineering &
Design Group (EHEDG)****WWF ADRIA****DANUBEPARKS - Danube River
Network of Protected Areas****Croatian Food Agency****Croatian Water - Water Management
Department in Osijek****Osijek-Baranja County****„Vodovod-Osijek“****Nature Park “Kopački rit”****Public Health Institute of the
Osijek-Baranja County****2nd International and 6th Croatian
Scientific and Professional Conference****WATER FOR ALL****18 March 2016****Osijek
Croatia****PROCEEDINGS**



Water for All

International Scientific and Professional Conference

Voda za sve

Međunarodni znanstveno-stručni skup



DANUBE PARKS

HAH



VODOVOD OSIJEK

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Građevinski fakultet Osijek

Odjel za biologiju

Odjel za kemiju

**Europsko udruženje za higijenski
inženjering i dizajn (EHEDG)**

WWF ADRIA

Mreža zaštićenih parkova prirode

rijeke Dunav (Danube Parks)

Hrvatska agencija za hranu

Hrvatske vode VGO Osijek

Osječko-baranjska županija

Vodovod-Osijek d.o.o.

Park prirode Kopački rit

Zavod za javno zdravstvo

Osječko-baranjske županije

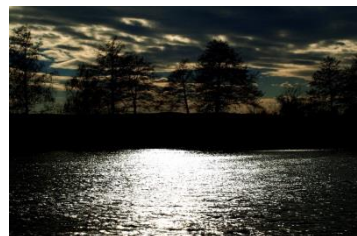
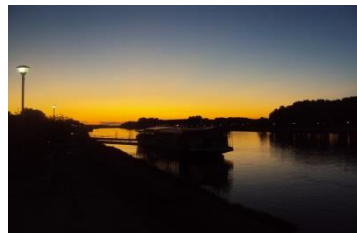
**II. međunarodni i VI. hrvatski
znanstveno-stručni skup**

VODA ZA SVE

18. ožujka 2016.

Osijek

Hrvatska



ZBORNİK RADOVA

Osijek, 2016.

ZBORNIK RADOVA	II. međunarodni i VI. hrvatski znanstveno-stručni skup Voda za sve
PROCEEDINGS	<i>2nd International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference Water for all</i>
Izdavač <i>Published by</i>	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek <i>Faculty of Food Technology Osijek</i>
Glavni urednik <i>Chief Editor</i>	Mirna Habuda-Stanić
Izvršne urednice <i>Executive Editors</i>	Mirna Habuda-Stanić Ivana Lauš
Editorial Board/Uređivački odbor	Andrea Gross-Bošković, Mirna Habuda-Stanić, Ivana Lauš, Aysegül Pala, Vera Santo, Drago Šubarić, Ivana Šuvak-Pirić, Lidija Tadić
Tehnička urednica <i>Technical Editor</i>	Ivana Lauš
Tehnička suradnica <i>Technical Assistants</i>	Ivana Šuvak-Pirić
Dizajn naslovnice i tehnička priprema <i>Cover sheet design</i> <i>and Technical preparation</i>	Ivana Lauš
Tisak i uvez <i>Printing and Binding</i>	Studio HS internet d.o.o., Osijek, Croatia
Naklada <i>Number of Copies</i>	100

Osijek, 2016.

ISBN: 978 - 953 - 7005 - 44 - 3

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu
Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 140602097
*A CIP catalogue record of this publication is available from the
City and University Library Osijek under 140602097*

Organizacijski odbor Mirna Habuda-Stanić
Organizing Committee (*predsjednica / chairperson*)
Nives Brnić-Levada, Jelena Đugum, Andrea Gross-Bošković, Vlado Guberac, Ivan Jukić, Ivana Lauš, Vlatko Rožac, Nikola Sakač, Vera Santo, Filip Stević, Mario Šiljeg, Drago Šubarić, Lidija Tadić

Znanstveni odbor Mirna Habuda-Stanić
Scientific Committee (*predsjednica / chairperson*)
Jasmina Agbaba, Željko Dadić, Jelena Đugum, Fleit Ernő, Andrea Gross-Bošković, Vlado Guberac, Nevenko Herceg, Miroslav Kukučka, Ivana Lauš, Davor Ljubas, Ayşegül Pala, Zora Pilić, Nikola Sakač, Delia Sponza, Filip Stević, Mario Šiljeg, Drago Šubarić, Lidija Tadić, Darija Vukić Lušić

All pieces of information provided in this PROCEEDINGS are the sole responsibility of the authors of the manuscripts. Publishers are not responsible for any use that might be made of the data appearing in this document. Also, publishers shall not be liable for any errors, language mistakes and the like, that are found in the works of authors.

Pokrovitelji:

Under the Auspice of:

**Pod visokim pokroviteljstvom Predsjednice Republike Hrvatske
gospode Kolinde Grabar-Kitarović**



Ministarstvo zdravlja
Republike Hrvatske

*Ministry of Health
of the Republic of Croatia*



Ministarstvo poljoprivrede
Republike Hrvatske

*Ministry of Agriculture
of the Republic of Croatia*



Ministarstvo zaštite
okoliša i prirode
Republike Hrvatske

*Ministry of Environmental and
Nature Protection
of the Republic of Croatia*



Akademija tehničkih
znanosti Hrvatske

*Croatian Academy
of Engineering*



PREFACE

The 2nd *International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference Water for all* is organized annually to honour the World Water Day by the European Hygienic Engineering & Design Group (EHEDG), WWF Adria, Danube Parks, Croatian Food Agency, Croatian Water - Water Management Department in Osijek and the Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Faculty of Agriculture in Osijek, Faculty of Civil Engineering Osijek, Department of Biology and Department of Chemistry, Nature Park "Kopački rit", Osijek-Baranja County, Public Health Institute of the Osijek-Baranja County and „Vodovod-Osijek“-water supply firm.

This year, 2016, the topic of World Water Day was "Water and Jobs" emphasizing the importance of water in our everyday life.

Scientific and professional conference WATER FOR ALL is a gathering of scientists and experts in the field of water management, including chemists, biologists, civil and agriculture engineers, with a goal to remind people about the significance of fresh water and to promote an interdisciplinary approach and sustainability for fresh water resource management. The Conference has been held since 2011.

Over 200 scientists and engineers submitted 69 abstracts to the 6th Conference Water for all, out of which 21 was presented orally and 48 as posters. 29 full papers were accepted by the Scientific Committee and became the part of the Proceedings.

On behalf of Organizing and Scientific Committee, I would like to cordially thank all authors and participants for their contribution to the quality of 2nd *International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference Water for all*.

With kind regards,

Chairperson of the Scientific and Organizing Committee



Mirna Habuda-Stanić, PhD, Associate Professor

Sadržaj / Contents

Katerina Atkovska, Stefan Kuvendziev, Kiril Lisichkov, Mirko Marinkovski, Gordana Ruseska, Anita Grozdanov REMOVAL OF Ni(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL PEANUT HUSKS.....	1
Valentina Bušić, Dajana Gašo-Sokač TOKSIČNI ORGANSKI ONEČIŠĆIVAČI U VODI TOXIC ORGANIC POLLUTANTS IN WATER	13
Mirta Čizmić, Davor Ljubas, Lidija Ćurković, Sandra Babić PHOTOLYTIC AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHARMACEUTICALS	28
Lidija Ćurković, Mirela Jukić, Juraj Šipušić, Zrinka Šokčević SORPTION KINETICS OF IONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTION ON BIOMASS FLY ASH	39
Bojan Đurin, Lucija Baić, Mirna Kuzik, Josip Matin HIDRAULIČKE, ENERGETSKE I HIDROLOŠKE KARAKTERISTIKE ODRŽIVIH SUSTAVA NAVODNJAVANJA: PRIMJER NOGOMETNOG KLUBA "OBREŠ", SVETI ILIJA, HRVATSKA HYDRAULIC, ENERGETIC AND HYDROLOGICAL CHARACTERISTICS OF SUSTAINABLE IRRIGATION SYSTEMS: AN EXAMPLE OF FOOTBALL CLUB "OBREŠ", SVETI ILIJA, CROATIA.....	51
Maja Ergović Ravančić, Mirna Habuda-Stanić DEFLUORIZACIJA VODE AKTIVNIM UGLJENOM WATER DEFLUORIDATION USING ACTIVATED CARBON	63
Mario Jakopec, Vanja Kelemen, Melita Pašić, Željka Romić, Jelena Vešligaj Turkalj, Mirna Habuda-Stanić DINAMIKA BAKTERIOPLANKTONA PODZEMNIH VODA VODOCRPILIŠTA VIHOGRADI KOD OSIJEKA BACTERIOPLANKTON DYNAMICS OF GROUNDWATER FROM THE „VIHOGRADI“ WELL FIELD NEAR TOWN OF OSIJEK.....	77

Sadržaj / Contents

Hrvoje Juretić, Hrvoje Cajner, Goran Smoljanić, Igor Ahac, Davor Ljubas OPTIMIRANJE KOAGULACIJSKE PREDOBRADE SIROVE BUNARSKE VODE BOGATE PRIRODNIM ORGANSKIM TVARIMA OPTIMIZATION OF COAGULATION PRETREATMENT OF RAW GROUNDWATER RICH IN NATURAL ORGANIC MATTER	87
Antonija Kezerle, Katarina Kolak, Tihana Marček, Damir Hasenay, Darko Velić, Natalija Velić ADSORPTIVE REMOVAL OF MALACHITE GREEN FROM AQUEOUS SOLUTION USING LIGNOCELLULOSIC WASTE MATERIAL	98
Aleksandar Kiščinal, Ivan Kovačević PROČIŠĆAVANJE TEHNOLOŠKIH OTPADNIH VODA PREHRAMBENE INDUSTRIJE: PRIMJER IZVEDENOG UPOV-a U INDUSTRIJI MLIJEKA TREATMENT OF FOOD INDUSTRY: DAIRY INDUSTRY WWTP CASE STUDY	104
Janja Kovač ŽIVOT NA VODI, UZ VODU, S VODOM – SUŽIVOT LJUDI I RIJEKA U MEĐIMURJU LIFE ON THE WATER, BY THE WATER, WITH THE WATER – COEXISTENCE OF MAN AND RIVERS IN THE MEĐIMURJE REGION	110
Marin Kovačić, Hrvoje Kušić, Ana Lončarić Božić DETEKCIJA I KVANTIFIKACIJA MEMANTINA U VODI KAO POTENCIJALNO POSTOJANOG MIKROONEČIŠĆIVALA DETECTION AND QUANTIFICATION OF MEMANTINE IN WATER AS A POTENTIALLY PERSISTENT MICROPOLLUTANT	122
Uroš Krajnc, Miha Kračun RJEŠAVANJE PROBLEMA POPLAVA U SLOVENIJI SOLVING PROBLEMS OF FLOODS IN SLOVENIA	129
Edgar Kralj, Vera Santo, Mirna Habuda-Stanić NITROGEN COMPOUNDS IN GROUNDWATERS OF EASTERN CROATIA	142

Sadržaj / Contents

Marija Kraševac, Marija Jozanović, Milan Sak-Bosnar, Maja Karnaš, Martina Medvidović-Kosanović, Zdenko Lončarić, Nikola Sakač ODREĐIVANJE KATIONA U PRIRODNIM VODAMA MIKROČIP ELEKTROFOREZOM S C⁴D DETEKTOROM DETERMINATION OF CATIONS IN NATURAL WATERS USING MICROCHIP ELECTROPHORESIS WITH C⁴D DETECTOR.....	150
Zorica Kuveždić, Mirjana Šarić Oroz, Jelena Đugum, Mirna Habuda-Stanić SEZONSKE PROMJENE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA TIJEKOM PRERADE OTPADNE VODE GRADA VINKOVACA SEASONAL VARIATION OF BIOLOGICAL OXYGEN DEMAND DURING WASTEWATER TREATMENT IN TOWN OF VINKOVCI.....	161
Tomislav Lukić, Syjetlana Stanić-Koštroman, Nevenko Herceg STANJE BIOLOŠKE RAZNOLIKOSTI RIJEKE SAVE KROZ USPOREDNU ANALIZU UTVRĐENIH VRSTA NATURA 2000 REPUBLIKE HRVATSKE I BOSNE I HERCEGOVINE THE STATE OF BIODIVERSITY OF THE SAVA RIVER THROUGH COMPARATIVE ANALYSIS NATURA 2000 SPECIES IN CROATIA AND BOSNIA AND HERZEGOVINA	175
Hamdije Memedi, Katerina Atkovska, Kiril Lisichkov, Mirko Marinkovski, Zoran Bozinovski, Stefan Kuvendziev, Arianit A. Reka INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY FOR APPLICATION OF NATURAL INORGANIC SORBENT (AKSIL) FOR HEAVY METALS REMOVAL FROM WATER RESOURCES.....	185
Palma Orlović-Leko, Kristijan Vidović, Irena Ciglencečki, Jelena Dautović, Ivan Šimunić, Nuri Al Ahmed, Vilim Filipović KVANTIFIKACIJA ORGANSKOG UGLJIKA I REDUCIRANIH SUMPORNIH VRSTA U DRENAŽNOJ VODI HIDROMELIORIRANOG TLA NA PODRUČJU SREDNJE POSAVINE CONCENTRATION OF ORGANIC CARBON AND REDUCED SULFUR SPECIES IN THE WATER FROM THE HYDROAMELIORATED SOIL IN THE SAVA RIVER VALLEY (CROATIA)	193

Sadržaj / Contents

Mario Panjičko, Gregor D. Zupančič, Gordana Šelo, Mladen Franjo ANAEROBNA OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA IZ PREHRAMBENE INDUSTRIJE: OPRAVDANOST I ISKUSTVA ANAEROBIC TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM FOOD AND BEVERAGE INDUSTRY: FEASIBILITY AND EXPERIENCE.....	206
Jelena Perić Ivanagić, Josipa Kosić-Vukšić, Sonja Tolić IONSKA KROMATOGRAFIJA U ANALIZI VODA ION CHROMATOGRAPHY IN WATER ANALYSIS.....	220
Anita Rakić, Davor Ljubas, Hrvoje Juretić DEZINFEKCIJA U SUSTAVIMA JAVNE VODOOPSKRBE DISINFECTION OF PUBLIC WATER SUPPLY	227
Anita Rakić, Lucija Foglar POVEZANOST KEMIJSKIH I MIKROBIOLOŠKIH POKAZATELJA U DEMINERALIZIRANOJ VODI RELATIONSHIP OF CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL PARAMETERS IN DEMINERALIZED WATER	238
Goran Smoljanić, Anja Čeranić, Hrvoje Juretić IZBOR MEMBRANSKIH FILTARA ZA MJERENJE OTOPLJENOG ORGANSKOG UGLJIKA SELECTION OF FILTER MEMBRANES FOR DISSOLVED ORGANIC CARBON MEASUREMENT	245
Svjjetlana Stanić-Koštroman, Dragan Škobić, Anita Dedić, Ana Šljivić, Nevenko Herceg KAKVOĆA VODE RIJEKE RADOBOLJE, BOSNA I HERCEGOVINA WATER QUALITY OF THE RADOBOLJA RIVER, BOSNIA AND HERZEGOVINA	254
Tomislav Stantić, Ksenija Kralj, Ružica Jozipović - Sudar PILOT PROJEKT SMANJENJA POTROŠNJE VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU U GRADITELJSKO – GEODETSKOJ ŠKOLI OSIJEK PILOT-PROJECT: REDUCTION OF WATER USAGE IN SCHOOL OF CIVIL ENGINEERING OSIJEK.....	270

Sadržaj / Contents

Dunja Turk, Teuta Tompić ODREĐIVANJE UGLJIKOVODIKA U VODI METODOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE DETERMINATION OF HYDROCARBONS IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY	277
Jelena Vešligaj Turkalj, Željka Romić, Mario Jakopec, Mirna Habuda-Stanić FIZIKALNO-KEMIJSKA KVALITETA PODZEMNIH VODA S VODOCRPILIŠTA VINOGRADI KOD OSIJEKA PHYSICO-CHEMICAL QUALITY OF GROUNDWATER FROM THE VINOGRADI WELL FIELD NEAR TOWN OF OSIJEK	289
Irena Žilić, Ljiljana Krpan, Vesna Šušnjara MIKROBIOLOŠKE ANALIZE VODA MICROBIOLOGICAL ANALYSIS OF WATER	300
KAZALO AUTORA AUTHOR INDEX	308
SPONZORI SPONSORS	310

REMOVAL OF Ni(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL PEANUT HUSKS

UDC: 628.16.06 : 544.723

**Katerina Atkovska*, Stefan Kuvendziev, Kiril Lisichkov, Mirko Marinkovski,
Gordana Ruseska, Anita Grozdanov**

*University "Ss. Cyril and Methodius", Faculty of Technology and Metallurgy, Rugjer Boskovic 16,
Skopje, Republic of Macedonia*

Original scientific paper

Summary

The rapid industrial development and urbanization have intensified environmental pollution and caused deterioration of eco-systems by accumulation of many pollutants, especially heavy metals. Most of the heavy metals are toxic and their ions are not biodegradable with the tendency to accumulate in the soil, water resources and the living organisms, hence they are significant environmental pollutants. Therefore, the treatment of the heavy metal ions and their elimination from water and wastewater is very important for environmental protection, and thus the public health. In this work, natural peanut husks, that represent an agricultural waste, were investigated as potential sorbent for the removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. The adsorption experiment was carried out at constant temperature and pH for different initial metal ion concentrations. Langmuir and Freundlich isotherm models were used to study the obtained equilibrium data. The maximal adsorption capacity of the peanut husks for Ni(II) was obtained and the percentage of removal was determined. The results reported that peanut husks have the potential to be used as low-cost agricultural by-product for removal of Ni(II) from contaminated waters.

Keywords: heavy metal, Ni(II) ions, peanut husks, adsorption, equilibrium study

Introduction

Rapid pace of population expansion, industrialization and unplanned urbanization have largely contributed to the severe pollution of water and surrounding soils. The tremendous increase in use of heavy metals over the past decades has inevitably resulted in an increase flux of metallic substances in the aquatic environment. Heavy metal ions are non-degradable and persistent, hence, they are significant environmental pollutants, and their toxicity is a problem of increasing significance for ecological, evolutionary, nutritional and environmental reasons (Nagajyoti et al., 2010). Most of the heavy metals such as Ni, Pb, Cr, As, Cd, Zn, Fe are toxic inorganic pollutants in soil, surface and groundwater, and by their properties, threaten all living organisms and humans in the polluted environment. Various regulatory bodies have set the maximum prescribed limits for the discharge of toxic heavy metals in the aquatic systems. However the metal ions are being added to the

*kburevska@tmf.ukim.edu.mk

water stream at a much higher concentration than the prescribed limits by industrial activities, thus leading to health hazards and environmental degradation. Therefore, the elimination of heavy metal ions from water and wastewater is important from ecological point of view and to protect public health.

The methods used for removal of heavy metals from water and wastewater include chemical precipitation, ion exchange, solvent extraction, electrolysis, membrane processes, adsorption (Fu and Wang, 2011; Vindoh et al., 2011; Bakalar et al., 2009; Rahul, 2013; Lokendra and Mukesh, 2013). Most of these methods may be extremely expensive or ineffective when the metals are dissolved in large volumes at a relatively low concentration. Among all the approaches proposed, adsorption is one of the most popular method. It is considered as an effective, efficient and economic method for wastewater purification and it is widely used in effluent treatment processes. Various materials such as biosorbents (Wan and Hanafiah, 2008; Miretzky and Cirelli, 2009), activated carbon (Kouakou et al., 2013; Bernard and Jimoh, 2013), natural and synthetic zeolites (Anielak and Schmidt 2011; Shaheen et al., 2012), clay minerals (Ghormi et al., 2013; Liu and Zhou, 2010) have been used as adsorbents for the removal of heavy metals from water and wastewater.

Recently, a great deal of interest in the research for the removal of heavy metals from aqueous solutions has been focused on the application of agricultural by-products as adsorbents. The use of agricultural by-products in bioremediation of heavy metal ions, is known as biosorption. The major advantages of biosorption over conventional treatment methods include: low cost, high efficiency, minimization of chemical or biological sludge, regeneration of biosorbents and possibility of metal recovery. New resources such as peanut shell (Xu and Zhuang, 2014; Ossman et al., 2014; Draman et al., 2015), egg shell (Park et al., 2007), citrus peels (Schiewer and Patil, 2008), carrot residues (Nasernejad et al., 2005), rice husks (Chuah et al., 2005), maize cop and husk (Igwe et al., 2005), tea waste (Thakur and Parmar, 2013), coffee wastes (Kyzas, 2012), and many others, can be use as biosorbents for heavy metal removal in their natural form or after chemical or thermal modification. These agricultural waste materials being economic and eco-friendly due to their unique chemical composition, availability in abundance, renewable, low in cost and more efficient are seem to be viable option for heavy metal remediation.

During the past few years, several research articles were published reporting the successful use of peanut husks in the removal of Ni(II) ions from aqueous solutions (Oliveira et al., 2010; Ricordel et al., 2001; Kermit et al., 2006).

Nickel is a non-biodegradable toxic heavy metal ion present in the wastewater. The main sources of nickel to the environment are nickel plating, production processes such as galvanization, smelting, mining, batteries manufacturing and metal finishing (Ankica et al., 2011). Macedonia has the ferronickel production plant, FENI Industries, that produces more than 22000 tons per year. The tolerance limit of nickel in wastewater is 0.5 mg/l. Entering in the food chain through the water channels, higher concentrations of nickel in

the wastewater can cause a lot of disease problems such as cancer of lungs, nose and bones, respiratory failure or allergic reactions.

Macedonia has a production of peanuts and thus generate considerable quantities of peanut husks which have little or no value and in fact present a disposal problem. The aim of this article is to investigate adsorption properties of natural peanut husks, agricultural waste, for removal of Ni(II) ions from aqueous solutions.

Materials and methods

Biomass preparation

The peanut husks, used as adsorbents for Ni(II) ions, were collected from local sources. The material was washed few times with distilled water to remove external dust particles and dried in an oven at 80 °C for 5h. The dried peanut husks were milled in a coffee mill and dried again in an oven at 50 °C for 3h and then stored in a desiccator prior to use.

Characterization methods

The chemical composition of natural peanut husks was conducted following the NREL standard protocol for determination of biomass composition. Scanning electron microscopy was used for high magnification of almost all biomaterials. The SEM from TESCAN, VEGA3LMU model, was used for the study of natural peanut husks structure. Thermogravimetric analysis were measured by Perkin Elmer -7 DYAMOND System, in air, in the range from 30 to 1000 °C with heating rate of 20 K/min, using ~ 15 mg of sample. For determination of the point of zero charge, PZC, of the natural peanut husks, a 0.2 g material was weighed and then transferred to a 300 ml Erlenmeyer flask to which 100 ml of distilled water, with varying pH ($\text{pH}_{\text{initial}}$) from 2 to 10, were added. The initial pH was adjusted by adding either HCl or NaOH solutions. The Erlenmeyer flasks were continuously shaken in an atomic shaker with 140 rpm for 24 hours at room temperature. Then the suspensions were filtered and pH (pH_{final}) of each filtrate was measured.

Adsorption experiment

Adsorption studies were carried out using the batch adsorption technique to obtain equilibrium data for different initial metal ion concentration. Standard solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ with concentration of 1000 mg/l was used to prepare solutions with desired initial Ni(II) concentrations of 0,3; 0,5; 0,6 and 0,7 mg/l. These solutions were placed in 2000 ml beakers and 5 g of dry peanut husks were added into each beaker. The mixture of biosorbent and Ni(II) solutions was stirred using magnetic stirrer at 400 rpm, at pH of the solution 6.5, at room temperature, for 3 h, assumed sufficient time to reach equilibrium. The samples were taken at particular time (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 and 180 minutes),

filtered and filtrates were collected for analysis and the remaining Ni(II) concentration was determined using atomic absorption spectrophotometer, AAS Perkin Elmer model AA700. Experimental data were processed by using Langmuir and Freundlich adsorption isotherm.

Results and discussion

Characterization of the biosorbent

The majority of the composition of peanut husks is fiber (60 -65%) including cellulose and lignin. The composition of the natural peanut husks is given in Table1.

Table 1. Chemical composition of natural peanut husks [wt.%]

proteins	lignin	cellulose	fiber	fat	moisture
7 - 8%	30 - 35%	35 - 40%	60 - 65%	1 - 2%	3 - 5%

Morphological analysis of the peanut husks was performed by scanning electron microscopy (SEM) and characteristic picture is presented in Fig. 1. It shows the structure with surface rough texture and large number of pores and cavities. This will contribute to the surface for adsorption of metal ions. Peanut husks have prolonged slit and slightly longitudinal shape.

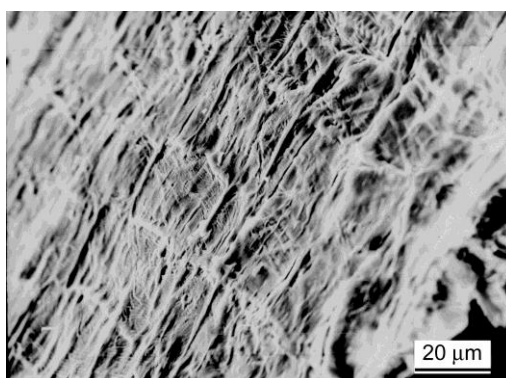


Fig. 1. SEM of natural peanut husks

Characteristic thermogram, obtained by thermogravimetric analysis (TGA), for peanut husks is presented in Fig. 2. The initial slope in the first range, starting from room temperature up to 100 °C corresponds to the water loss (drying). Generally, the main

cellulose degradation in peanut husks occurs in the range of 220 to 300 °C. In the temperature range of 350 to 450 °C the lignin components in the peanut husks decompose.

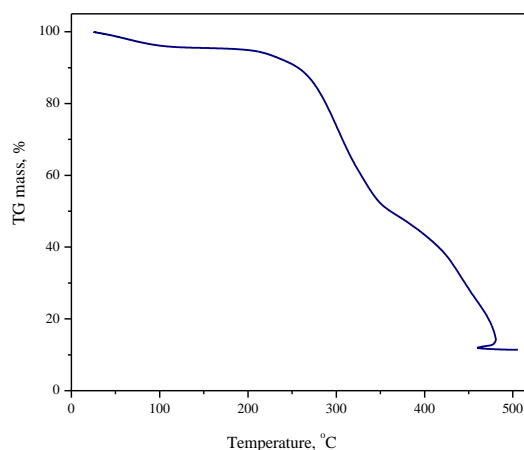


Fig. 2. TGA of natural peanut husks

The point of zero charge of an adsorbent surface corresponds to the pH (pH_{pzc}) at which the surface has a net natural charge. The point of zero charge of the sample is defined as the pH value of the plateau on the graph of dependence $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$. pH_{PZC} for natural peanut husks is obtained, Fig. 3, and has value of 6.3. The pH_{PZC} represents pH value above which the removal of cations, in our case Ni(II) ions, will be favored. Therefore the further adsorption experiments in this study were performed at pH 6.5.

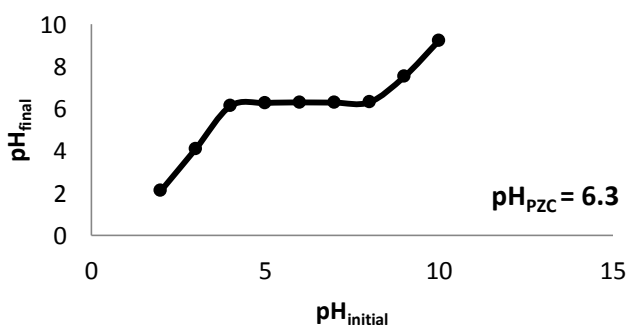


Fig. 3. Point of zero charge of natural peanut husks

Adsorption studies

The adsorption experiment was conducted at constant room temperature, pH of the solution 6.5, with an amount of peanut husks 2.5 g/l and different initial metal ion concentrations of 0.3, 0.5, 0.6 and 0.7 mg/l. The dependence of metal ion concentration from time of adsorption is given at Fig. 4. It can be seen that the adsorption equilibriums were attained after 60 - 90 min. of magnetic stirring for Ni(II) concentrations of 0.5, 0.6 and 0.7 mg/l and it took 120 min. to achieve equilibrium at the lowest initial concentration. The plots could be split in three distinct regions: (1) 0-30 min, which indicates the instantaneous adsorption of ions, suggesting rapid external diffusion and surface adsorption; (2) 30-90 min, shows a gradual equilibrium; (3) 90-180 min, indicates the equilibrium state (Kyzas, 2012).

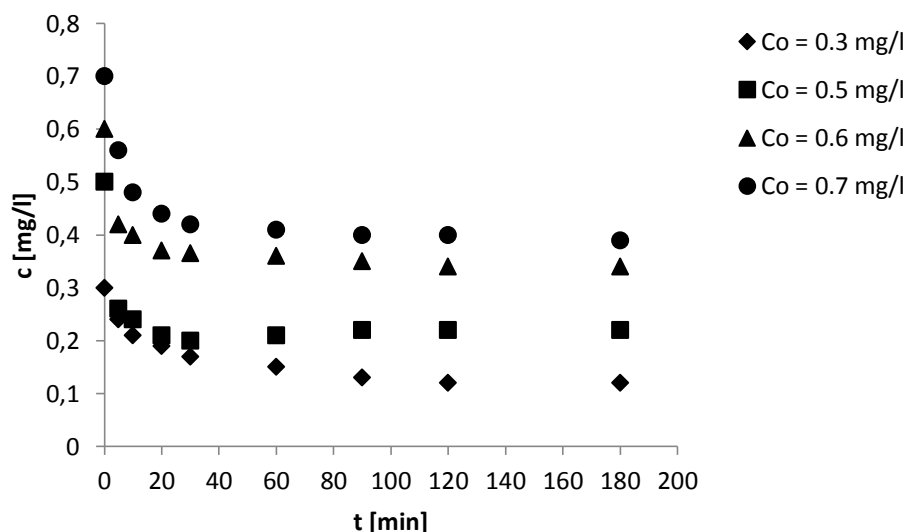


Fig. 4. Dependence of initial Ni(II) concentration from time of adsorption

The percentage of removal of Ni(II) ions was calculated using the following equation expressed as:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

where C_0 is initial concentration of the Ni(II) ions [mg/l], C_e is equilibrium concentration of Ni(II) ions [mg/l]. The effect of the initial concentration on the percentage of removal is

shown in Fig. 5. It can be seen from the figure that the removal percentage decreases with the increase in initial Ni(II) ions concentration. At lowest initial metal ion concentration of 0.3 mg/l the percentage of removal is 57% after which it decreases gradually to 53, 40 and 38% as initial concentration of Ni(II) increases at 0.5, 0.6 and 0.7 mg/l. This happens because at lower initial metal ion concentrations, sufficient adsorption sites are available for adsorption, whereas at higher concentrations, more ions are left un-adsorbed in the solution due to the saturation of the adsorption sites.

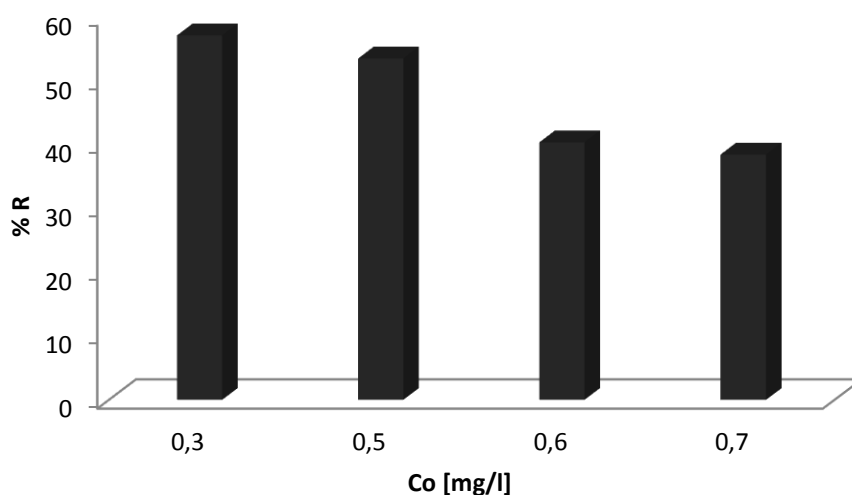


Fig. 5. Function of Ni(II) removal from initial concentration

Other researchers obtained the similar results on the impact of initial metal ion concentration on the percentage of removal, using peanut husks as biosorbents (Omar et al., 2011; Ugwekar and Lakhawat, 2012).

The adsorbed amount of metal ion at equilibrium, q [mg/g], was calculated using the Eq. 2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

where V is volume of the solution [l] and m is mass of the adsorbent [g].

Adsorption isotherms are important for adsorption processes research. Figure 6 shows the plot of amounts adsorbed versus equilibrium concentrations.

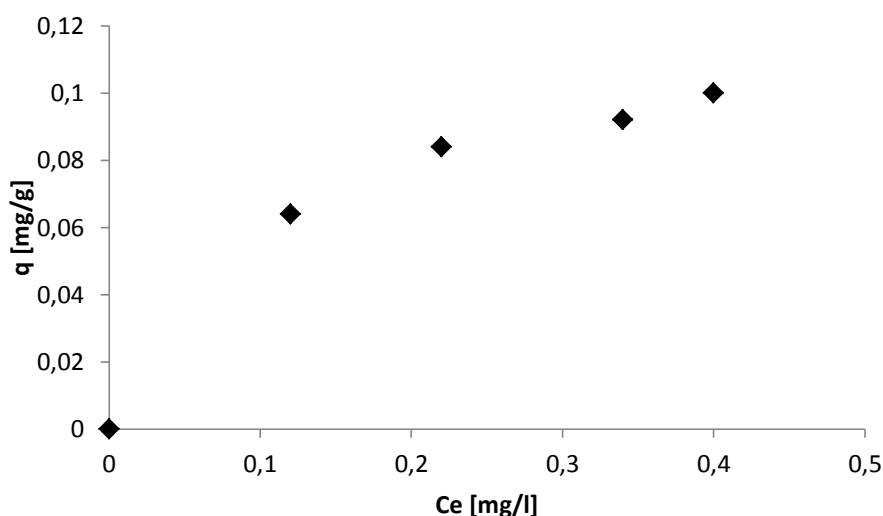


Fig. 6. Experimental adsorption isotherm of Ni(II) on natural peanut husks

Langmuir and Freundlich isotherms are the most widely used for practical applications. The Langmuir adsorption isotherm is valid for monolayer sorption onto a surface with a finite number of identical sites (Melichova and Hromada, 2013) and it can be defined according to the following linear form:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

where q_m is the adsorption capacity [mg/g] and b is the equilibrium constant related to the affinity to the binding site.

The dependence of C_e/q from C_e , obtained by using the experimental results, is shown in Fig. 7. The values of q_m and b were determined using MATLAB/Curve fitting Toolbox. The calculated results and coefficient of correlation R^2 are listed in Table 2.

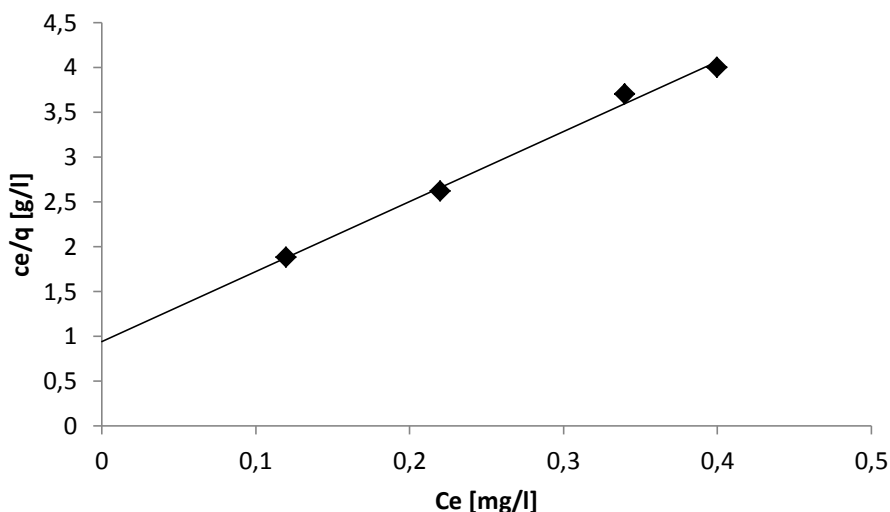


Fig. 7. Langmuir adsorption model for Ni(II) on natural peanut husks

Freundlich isotherm is used for modeling the adsorption on heterogeneous surfaces. The isotherm can be explained by the linear form:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

where K_F is the Freundlich constant [mg/g] and n is an empirical parameter related to the intensity of adsorption. The linear Freundlich plot is given in Fig. 8.

The parameters of Freundlich equation as well as the coefficient of correlation were obtained by MATLAB/Curve fitting Toolbox and are listed in Table 2.

Table 2. Equilibrium parameters of the Langmuir and Freundlich isotherms for Ni(II) adsorption on natural peanut husks

Langmuir			Freundlich		
q_m [mg/g]	b	R^2	K_F [mg/g]	n	R^2
0.13	8.2	0.997	0.14	2.9	0.980

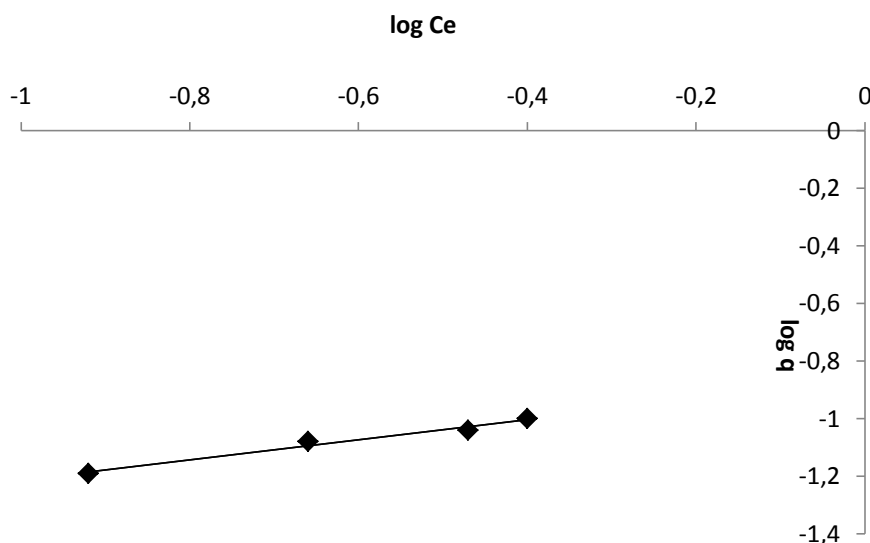


Fig. 8. Freundlich adsorption model for Ni(II) on natural peanut husks

Determined values of Langmuir adsorption capacity q_m and Freundlich constant K_F , 0.13 and 0.14 mg/g, respectively, can be compared to results from other researchers that also have applied peanut husks for Ni(II) adsorption (Ricordel et al., 2001).

The linearity of the plots, Fig.7 and Fig. 8, confirmed by high values of the coefficients of correlation reveal that experimental results are well fitted with both Langmuir and Freundlich isotherm models.

Conclusions

In this study, the bisorption of Ni(II) on natural peanut husks was investigated. The SEM image shows that natural peanut husks have fibrous structure full of pores and cavities. TG diagram indicates that carbonization of peanut husks occurs at 275 °C. The point of zero charge of the material was determined and the value is $pH_{PZC} = 6.3$. The adsorption equilibriums were attained after 60 - 90 min. of magnetic stirring for Ni(II) concentrations of 0.5, 0.6 and 0.7 mg/l and it took 120 min. to achieve equilibrium at the lowest initial concentration. The linear form of Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to study the adsorption equilibrium data and both models indicates good correspondence to the experimental results. The maximal adsorption capacity of the peanut husks for Ni(II) was 0.13 mg/g. The percentage of the removal of Ni(II) at different concentrations of 0.3, 0.5, 0.6 and 0.7 mg/l were 57, 53, 40 and 38%, respectively.

It can be concluded that natural peanut husks, an agricultural by-product biomass that can be readily obtained, could be effectively used as low-cost adsorbent for the removal of nickel ions from aqueous solutions. The process of biosorption requires further investigation in the direction of modeling, regeneration of biosorbent and recovery of metal ions and modification of the waste material for enhanced efficiency and recovery.

References

- Anielak, A. M., Schmidt, R. (2011): Sorption of lead and cadmium cations on natural and manganese-modified zeolite, *Pol. J. Environ. Stud.* 20 (1), 43.
- Ankica, R., Jadranka, M., Anita, S. (2011): Removal of Ni(II) from aqueous solutions by low-cost adsorbents, *The Holist. Appr. to Environ.* 1 (3), 109-120.
- Bakalar, T., Bugel, M., Gajdosova, L. (2009): Heavy metal removal using reverse osmosis, *Acta Mont. Slov.* 14 (3), 250-253.
- Bernard, E., Jimoh, A. (2013): Adsorption of Pb, Fe, Cu and Zn from industrial electroplating wastewater by orange peel activated carbon, *Int. J. of Engin. and Appl. Scien.* 4, 95-103.
- Chuah, T. G., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong, S. Y. (2005): Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desal.* 175 (3), 305-316.
- Draman, S. F. S., Mohd, N., Wahab, N. H. I., Zulkfli, N. S., Bakar, N. F. A.A. (2015): Adsorption of lead (II) ions in aqueous solution using selected agro-waste, *ARPN J. Engin. Appl. Scien.* 10 (1), 297-300.
- Fu, F., Wang, Q. (2011): Removal of heavy metal ions from wastewater: A review, *J. Environ. Manag.* 92 (3), 407-418.
- Ghormi, F., Lahsini, A., Laajeb, A., Addaou, A. (2013): The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite, *Larh. J.* 12, 37-54.
- Igwe, J. C., Ogunewe, D. N., Abia, A. A. (2005): Competitive adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk, *Afr. J. Biotechnol.* 4 (10), 1113-1116.
- Kermit, W., Hong, Y., Chung, W. S., Wayne, E. M. (2006): Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, *Biores. Technol.* 97, 2266-2270.
- Kouakou, U., Ello, A. S., Yapo J. A., Trokourey, A. (2013): Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon, *J. Environ. Chem. and Ecotoxic.* 5 (6), 168-171.
- Kyzas, Z. (2012): Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions, *Mater.* 5, 1826-1840.
- Liu, Z., Zhou, S. (2010): Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, *Proc. Safety and Environ. Protect.* 88 (1), 62-66.
- Lokendra, S. T., Mukesh, P. (2013): Adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from synthetic waste water by tea waste adsorbent, *Int. J. Chem. and Phys. Scien.* 2 (6), 6-19.
- Melichiva, Z., Hromada L. (2013): Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions on natural bentonite, *Pol. J. Environ. Stud.* 22 (2), 457-464.
- Miretzky, P., Cirreli, A. F. (2009): Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review, *J. Hazard. Mater.* 167, 10-23.
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Sreekanth, T. V. M. (2010): Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environ. Chem. Lett.* 8, 199-216.

Proceedings

- Nasernejad, B., Zadeh, T. E., Pour, B.B., Bygi, M. E., Zamani, A. (2005): Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Proc. Biochem.* 40 (3-4), 1319-1322.
- Oliveira, F. D., Soares, A. C., Freitas, O. M., Figueredo, S. A. (2010): Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: batch and column studies in mono, tri-component systems and with real effluent, *Glob. NEST Jour.* 12 (2), 206-214.
- Omar, A. E. S., Neama A. R., Maha M. E. (2011): A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *J. Advan. Res.* 2, 297-303.
- Ossman, M. E., Mansour, M. S., Fattah, M. A., Taha, N., Kiros, Y. (2014): Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bul. Chem. Comm.* 46 (3), 629-639.
- Rahul, K. J.(2013): Application of electro-dialysis (ED) to remove divalent metals ions from wastewater, *Int. J. Chem. Scien. and Appl.* 4 (1), 68-72.
- Park, H. J., Jeong, S. W., Yang, J. K., Kim, B. G., Lee, S. M. (2007): Removal of heavy metals using waste eggshell, *J. Environ. Scien.* 19 (12), 1436-1441.
- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G. (2001): Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, *Sep. and Purif. Techn.* 24, 389-401.
- Schiewer, S., Patil, B. (2008): Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels, *J. Hazard. Mater.* 157 (1), 8-17.
- Shaheen, S. M., Derbalah, A. S., Moghanm, F. S. Removal of heavy metals from aqueous solutions by zeolite in competitive sorption system, *Int. J. Environ. Scien. Develop.* 3 (4), 362-367.
- Thakur, L. S., Parmar, M. (2013): Adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from synthetic waste water by tea waste adsorbent, *Inter. J. Chem. and Phys. Scien.* 2 (6), 6-19.
- Ugwekar, R. P., Lakhawat G. P. (2012): Recovery of heavy metal by adsorption using peanut hull, *Int. J. Advan. Eng. Techn.* 3 (3), 39-43.
- Vindoh, R., Padmavathi, R., Sangeetha, D. (2011): Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process, *Desal.* 267 (2), 267-276.
- Wan Ngah, W. S., Hanafiah, M. A. K. M. (2008): Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Biores. Techn.* 99, 3935-3948.
- Xu, L., Zhuang, Z. (2014): Removal of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified peanut shell, *J. Chem. and Pharm. Res.* 6 (6), 649-653.

TOKSIČNI ORGANSKI ONEČIŠĆIVAČI U VODI

UDK: 628.193 : 547.1

Valentina Bušić*, Dajana Gašo-Sokač

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Pregledni rad

Sažetak

Onečišćenje voda jedan je od najvećih globalnih problema današnjice. Suočeni smo s velikim brojem novosintetiziranih organskih spojeva nastalih u različitim znanstvenim i industrijskim laboratorijima. Velik je broj sintetskih organskih spojeva za koje se zna da izazivaju toksične, karcinogene, mutagene i teratogene učinke. Još je veći broj spojeva, osobito onih koji nisu u svakodnevnoj uporabi, čiji učinci nisu poznati, a mnogi neće biti istraženi ako ne izazovu neki vidljiv i mjerljiv štetan učinak. U radu je dan pregled nekih od najtoksičnijih organskih spojeva koji mogu iz različitih izvora onečistiti vodu. Najpoznatiji organski toksikanti koji onečišćuju vodu porijeklom iz industrijskog otpada i prirodnog okoliša su organoklorovi spojevi kojima pripadaju organoklorovi pesticidi, poliklorirani bifenili te poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani benzofurani. Raspodjela i životni vijek organskih onečišćivača određeni su njihovim fizičko-kemijskim svojstvima. U radu su iznesene najveće dopuštene koncentracije pojedinih opasnih kemijskih tvari u kopnenim vodama i moru. Opisani su i mogući fizikalno-kemijski postupci koji se rabe za čišćenje podzemnih voda od navedenih organskih onečišćivača.

Ključne riječi: onečišćenje, organoklorovi spojevi, organoklorovi pesticidi, poliklorirani bifenili, poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani benzofurani

Uvod

Onečišćenje voda jedan je od najvećih globalnih problema današnjice. O intenzitetu onečišćenja dovoljno govori podatak da se dnevno u oceane, jezera i podzemne vode izlijeva oko dva milijuna tona otpadne, nepročišćene vode. Kruženje vode u prirodi stalan je proces koji omogućava život na zemlji: voda iz mora i oceana isparava, u atmosferi se kondenzira i u različitim oblicima pada na tlo. U tom procesu kruženja ona se može kontaminirati na različite načine. Glavni su izvori onečišćenja otpadne vode naselja i industrije, ispiranje poljoprivrednih površina i prometnica, procjedne vode divljih, napuštenih i polulegalnih deponija, kisele kiše, te izvanredna zagađenja uzrokovana različitim akcidentima. Stoga su neke vode postale velika smetlišta u koja se odlažu teški metali, radionuklidi, toksični organski spojevi, nitrati, fosfati, nafta i njezini derivati te druge vrlo opasne tvari (Zmčević, 2006). Razvojem industrije pojavljuje se sve veći broj spojeva koje priroda "ne prepoznaje" te ih nije moguće uključiti niti u jedan od ciklusa

* valentina.busic@ptfos.hr

Proceedings

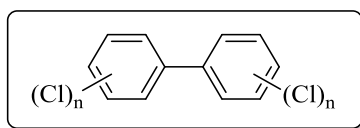
razgradnje (nebiološki, fotokemijski, kemijski i biološki). Danas smo suočeni s velikim brojem novosintetiziranih organskih spojeva pripravljenih u znanstvenim i industrijskim laboratorijima, od kojih je 70000 u svakodnevnoj uporabi. Ukupna svjetska godišnja proizvodnja sintetskih organskih spojeva prelazi 300 milijuna tona. Iako su količine tih spojeva u odnosu prema količini prirodno razgradljivih spojeva umjerene, svojim nakupljanjem izazivaju brojne štetne učinke. Upozorenja znanstvenika nisu dugo vremena nailazila na razumijevanje. Tek nakon potvrde štetnih učinaka na ljudsko zdravlje potaknuto je istraživanje o učinku kemijskih spojeva na ljude i cijelokupni ekosustav kao i načinu njihovog uklanjanja ili pretvorbe u manje toksične ili ekološki manje agresivne molekule.

Toksična organska mikrozagađivala

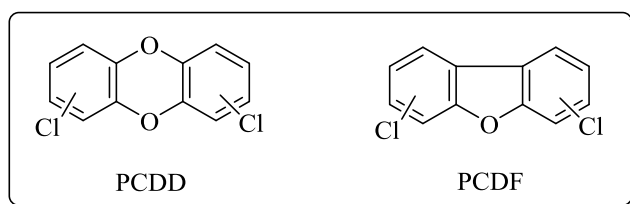
U najrasprostranjenija i najtoksičnija mikrozagađivala okoliša diljem svijeta ubrajaju se postojani organoklorovi (OC) spojevi kojima pripadaju organoklorovi pesticidi, poliklorirani bifenili (PCB) te poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF). Zajednička su im svojstva izrazita hidrofobnost, slaba topljivost u vodi i niska hlapljivost. Vrlo se brzo i jako sorbiraju u većini tala, dok se u vodenim sustavima vežu na sedimente. Zračnim se strujanjima, taloženjem čestica na kojima su sorbirani i ispiranjem iz zraka oborinama prenose na velike udaljenosti od primarnog izvora onečišćenja, stoga se tragovi ovih spojeva redovito detektiraju u različitim djelovima okoliša ne samo kao posljedica lokalnih izvora onečišćenja već i kao rezultat globalnog onečišćenja okoliša (Drevenkar & Fingler, 2000). Kako bi mogli procijeniti štetnost kemijskih spojeva u okolišu potreban je, osim količine odložene tvari, poznavati i njezine fizičke i kemijske osobine. Koncentracija i toksičnost spoja određuju njegovu štetnost za okoliš dok su njegova građa, topljivost u vodi, hlapljivost, konstanta disocijacije značajni pri određivanju njegove razgradljivosti (Rozgaj, 1994).

PCB i OC pesticidi pripadaju skupini spojeva poznatoj kao postojana organska onečišćenja (POPs – *persistent organic pollutants*) – spojevima koji su rasprostranjeni u okolišu, postojani u okolišu i koji se akumuliraju u hranidbenom lancu.

PCB su spojevi koji posjeduju aromatsku strukturu u koju su inkorporirana dva benzenska prstena u kojima vodikovi atomi mogu biti supstituirani atomima klora. Opća je formula PCB-a $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ gdje je n broj atoma klora (Slika 1). S obzirom na broj i položaj klorovih atoma moguće je ukupno 209 izomera i homologa PCB-a koji se nazivaju kongeneri. Atomi klora se mogu nalaziti u *ortho*- (2,2',6,6'), *meta*- (3,3',5,5') i *para*-položaju (4,4') na aromatskoj jezgri. Benzenski prstenovi mogu rotirati oko jednostruke veze koja ih spaja i kao posljedica toga može postojati planarna i neplanarna konfiguracija. Stupanj planarnosti ovisi o broju atoma klora u *ortho*-položaju (Kmetič i sur., 2012).

**Slika 1.** Strukturna formula PCB-a**Fig.1.** Structural formula of PCBs

PCDD i PCDF su dvije skupine tricikličnih, planarnih aromatskih spojeva sličnih kemijskih struktura i svojstava, a ukupno obuhvaćaju 210 spojeva (Slika 2).

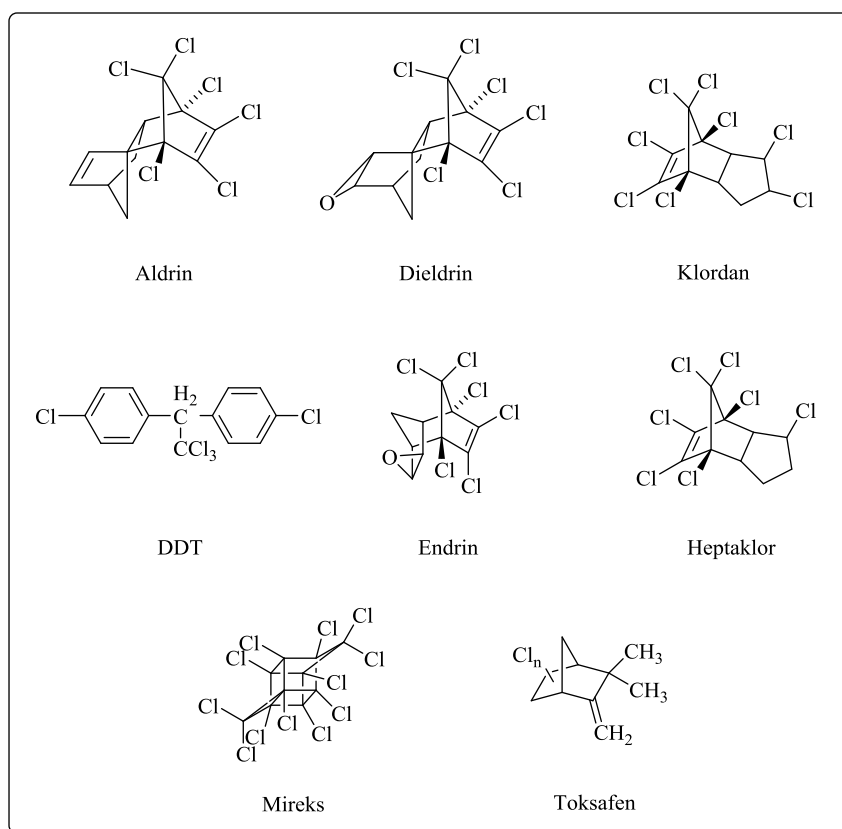
**Slika 2.** Strukturna formula PCDD i PCDF**Fig.2.** Structural formula of PCDDs and PCDFs

Njihovi različiti kongeneri nastaju u procesu spaljivanja otpada, izgaranjem benzina u automobilima i požarima, osobito izgaranjem materijala koji sadrže PCB ili polivinilklorid. Neželjeni su sporedni produkti kemijske industrije, industrije papira, metalurških procesa. Kongeneri s do tri atoma klora u molekuli smatraju se netoksičnima, a najtoksičniji je 2,3,7,8-tetraklordibenzo-*p*-dioksin (2,3,7,8-TCDD) koji se razgrađuje tek pri temperaturama višim od 750 °C (Drevenkar & Fingler, 2000).

Organoklorovi (OC) su pesticidi (Slika 3) sintetski spojevi sa širokom primjenom u poljoprivredi i javnom zdravstvu. Prema kemijskoj se strukturi dijele na spojeve ciklodienske strukture (npr. aldrin, dieldrin, heptaklor), klorirane terpene (npr. poliklorkamfenil), halogenirane aromatske spojeve (npr. bisklorfenil poput DDT-a) i cikloparafine (npr. heksaklorcikloheksan (HCH), heksaklorbenzen (HCB)) (Herceg-Romanić, 2002). OC pesticidi su se nakon Drugoga svjetskog rata intenzivno primjenjivali kao insekticidi i fungicidi u poljoprivredi, za zaštitu drvene građevine u javnom zdravstvu u prvom redu za suzbijanje malarije i tifusa. Zbog različite brzine razgradnje pesticidi se u manjoj ili većoj koncentraciji nagomilavaju u zemlji. Degradacija pojedinih pesticida može trajati od 5 do 10 godina (npr. ostaci DDT-a su pronađeni i nakon 20 godina) što ovisi o geološkom sastavu zemljišta, načinu obrade, vlažnosti i temperaturi. Kada se želi izraziti toksičnost pesticida prema čovjeku i drugim vrstama organizama koristi se pojam tzv.

Proceedings

letalna doza te se govori o srednjoj letalnoj dozi LD₅₀. Ona predstavlja količinu toksične supstancije izraženu u mg/kg tjelesne težine tretiranih organizama koja izaziva 50 % smrtnosti. Lista pesticida dozvoljenih za stavljanje u promet i uporabu utvrđuje se svakih nekoliko godina. Neki su pesticidi skinuti s liste dozvoljenih jer se tijekom godina primijene dokazalo da su kancerogeni i mutageni. Određivanje pesticida i njihova stalna kontrola je iznimno važna budući da se pesticidi razlikuju po kemijskoj strukturi, načinu djelovanja, biotransformaciji, načinu eliminacije iz organizma kao i po različitom stupnju toksičnosti.



Slika 3. Strukturna formula OCP-a

Fig.3. Structural formula of OCPs

Izvori i izloženost toksičnim mikrozađivalima

PCB su prvi put sintetizirani 1867. godine, a komercijalno su se počeli proizvoditi 1929. godine kao dielektrične tekućine i ulja za prijenos topline zbog dobrih izolacijskih svojstava i stabilnosti pri visokim temperaturama. Glavni su izvori emisije PCB-a u okoliš bili otvoreni i zatvoreni sustavi iz kojih je dolazilo do namjernih ili slučajnih ispuštanja. Stvaraju se u procesima izgaranja različitih materijala koji sadržavaju klor (npr. gradski ili bolnički otpad), zatim kao nusprodukti u kemijskoj industriji, metalurškim procesima, pri proizvodnji papira i drugi (Alcock, 1996). Danas je zabranjena uporaba otvorenih odlagališta transformatora, kondenzatora i dr. budući da su oni predstavljali glavne izvore hlapljenja te akumuliranja u okoliš (Herceg Romanić, 2002). U Republici Hrvatskoj rizik izlaganja PCB-a je još uvijek velik zbog Domovinskog rata u kojem su oštećeni ili uništeni mnogi elektroenergetski, industrijski i drugi objekti iz kojih je došlo do istjecanja PCB-a. PCB-i ispušteni u okoliš postojani su i teško se razgrađuju te kruže između zraka, vode i tla u prirodi. U tom se kružnom ciklusu kretanja zadržavaju i progresivno nagomilavaju u masnim tkivima pripadnika hranidbenog lanca.

Zbog sličnih fizikalno-kemijskih svojstva PCB-a i OC pesticida te istodobne primjene uz PCDD i PCDF prisutni su u uzorcima živog i neživog dijela okoliša. Obzirom da su PCB lipofilni akumuliraju se u prehrambenom lancu. Njihov su značajan izvor namirnice životinjskog podrijetla, naročito ribe. Ti su se toksični spojevi za ljude i okoliš pokazali iznimno opasnim. Istraživanja su pokazala da se u vodi i tlu PCB, DDT i njegovi metaboliti 2,2-di(4-klorfenil)etan (DDD) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)eten (DDE) sporo razgrađuju. Od primarnog se izvora onečišćenja prenose na velike udaljenosti zračnim strujanjima, taloženjem čestica na kojima su vezani te ispiranjem iz zraka oborinama (Herceg Romanić, 2002).

U vodenome mediju lipofilni su spojevi prisutni u niskim koncentracijama pa se čvrsto vežu na čestice suspendirane u vodi. To je razlog što se OC pesticidi i PCB-i nalaze u sedimentu, a detektirani su i u vodenim organizmima koji se stoga mogu rabiti kao markeri onečišćenja. Prosječna koncentracija PCB-a i OC pesticida je 0,1 do 0,5 ngL⁻¹ u neočišćenim slatkovodnim površinskim vodama. U zagađenim su vodama izmjerene više koncentracije oko 50 ng L⁻¹ (WHO, 1989; WHO/IPCS, 1991; WHO/IPCS, 1992; WHO/IPCS, 1997).

OC pesticidi i PCB u površinskim, podzemnim i pitkim vodama

U Republici Hrvatskoj istraživanje razina OC pesticida i PCB-a u površinskim, podzemnim i pitkim vodama (Vidaček i sur., 1995; Drevenkar i sur., 1994; Šmit i sur., 1994; Fingler i sur., 1992; Picer i sur., 1995) započelo je kasnih sedamdesetih i početkom osamdesetih godina. Ispitivanja su potom nastavljena u moru i morskim sedimentima te potom u riječnim sedimentima (Fingler i sur., 1996). Samo je mali dio istraživanja obuhvatio ispitivanja OC spojeva u tlu (Pichler i sur., 1998; Vasilić i sur., 1999), zraku, (Herceg & Krauthacker, 1999; Herceg, 1999; Krauthacker i sur., 1998) oborinama, lišću (Fingler i sur., 1994) i iglicama crnogoričnog drveća (Herceg, 1999).

Proceedings

U razdoblju od 1980. do 1983. godine određene su razine OC pesticida u podzemnim vodama koji su potencijalni izvori pitke vode u istočnoj Slavoniji, uključujući i područje grada Osijeka (Vidaček i sur., 1995). Spojevi koji su bili detektirani u najvišim koncentracijama su γ -HCH (do 28 ng L⁻¹), DDT i njegovi metaboliti (do 25 ng L⁻¹) i HCB (do 3 ng L⁻¹). Prema podacima iz godišnjih izvještaja Zavoda za javno zdravstvo Županije Istarske u razdoblju od 1980. do 1984. najviše koncentracije DDT-a dosezale su u vodi rijeka na području Istre (Boljunčica, Mirna, Raša, Pazinčica) vrijednosti od 500 do čak 8800 ng L⁻¹ da bi se u kasnijim godinama (1986. do 1994.), u skladu s ograničavanjem primjene 4,4'-DDT-a, značajno smanjile (<100 ili <50 ng L⁻¹) (Vidaček i sur., 1995).

Prema podacima iz godišnjih izvještaja Zavoda za javno zdravstvo Županije Splitsko-dalmatinske najviše koncentracije spojeva DDT tipa u dalmatinskim rijekama izmjerene od 1988. do 1993. godine bile u rasponu 20 ng L⁻¹ (rijeka Jadro 1993.) do 195 ng L⁻¹ (rijeka Krka 1988./89.). Najviša je koncentracija γ -HCH od 56 ng L⁻¹ izmjerena u rijeci Čikoli 1988./89. Najviše koncentracije spojeva tipa DDT-a određene u nekoliko rijeka u kontinentalnoj Hrvatskoj (Sava, Drava, Korana, Dobra, Kupa) u razdoblju od 1979. do 1989. godine bile su uvijek niže od 1 ng L⁻¹ (Vidaček i sur., 1995).

OC pesticidi detektirani su i u pitkim vodama. Učestalost njihovog pojavljivanja u vodovodnoj vodi u Sisku bila tijekom 1988./89. slična onoj u vodi rijeke Kupe obradom koje je pitka voda pripravljena. Koncentracije γ -HCH su bile u rasponu 1-59 ng L⁻¹. Koncentracije OC pesticida u sirovoj vodi krških izvora iz kojih se pripravljala pitka voda na području Labina 7-574 ng L⁻¹, a na području Buzeta 11-260 ng L⁻¹ te na području Pule 1-180 ng L⁻¹ (Fingler i sur., 1992).

OC pesticidi i PCB u morskoj vodi i morskim sedimentima

Najviše je ispitivanja o koncentracijama OC pesticida i PCB-a provedenou Riječkom zaljevu budući da on predstavlja zatvorenu i izdvojenu vodenu i ekološku cijelinu, a okarakteriziran je slabim morskim strujama te sporom izmjenom vodene mase. Koncentracije OC spojeva u otpadnim vodama grada Rijeke zabilježene u razdoblju 1979. do 1981. bile su u rasponu < 0,2 do 256,3 ng L⁻¹ za 4,4'-DDT, od <1 do 397,9 ng L⁻¹ za 4,4'-DDE, od <1 do 229,2 ng L⁻¹ za 4,4'-DDD i od <0,5 do 9115,5 ng L⁻¹ za ukupne PCB-e.

Najviši maseni udjeli PCB-a detektirani su u uzorcima sedimenta sakupljenim u priobalju Rovinja (medijan 37,5 μ g kg⁻¹ suhog uzorka), Pule (medijan 47,3 μ g kg⁻¹ suhog uzorka) i Dubrovnika (4,9 μ g kg⁻¹ suhog uzorka). Najviša je razina PCB-a detektirana u sedimentu iz obalnog pojasa Zadra (Picer i sur., 1991; Picer & Picer, 1992; Šilipetar-Picer, 1989).

Dopuštene koncentracije u kopnenim vodama i u moru

Uredbom o opasnim tvarima u vodama "Narodne novine" br. 78/98 propisana je najveća dopuštena masena koncentracija opasnih tvari u vodnom okolišu. Kriteriji kojima se potvrđuje opasnost tvari za okoliš su toksičnost, razgradljivost i sklonost bioakumulaciji.

Prema tim se kriterijima tvari dijele u dvije skupine. Skupinu A čine kemijske tvari rizične za vodni okoliš i čovjeka. Toj skupini pripadaju organoklorni spojevi te tvari iz kojih mogu nastati takvi spojevi u prirodnim vodama i morima te tvari koje posjeduju kancerogena, teratogena ili mutagena svojstva ili ih poprimaju u okolišu. To su 2,3,7,8-TCDD, endosulfan, endrin i drini ukupno, ukupni DDT, heksaklorbenzen, lindan i PCBi. Njihove najveće dopuštene masene koncentracije u kopnenim vodama i u moru dane su u Tablici 1. Skupinu B čine tvari koje imaju nepoželjno djelovanje na okoliš, odnosno okus i miris proizvoda dobivenih iz prirodnih voda koje služe za ljudsku ishranu te za koje treba propisati uvjete za njihovo ispuštanje i uporabu. Toj skupini pripadaju organoklorovi pesticidi čije se najviše dopuštene koncentracije prikazane u Tablici 2.

Tablica 1. Najveće dopuštene masene koncentracije ($\mu\text{g L}^{-1}$) organoklorovih pesticida i srodnih spojeva iz skupine A u kopnenim vodama I-V vrste i u moru

Table 1. Maximum mass concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) of organochlorine pesticides and related compounds from group A in the inland waters, the type I-V, and in the sea

Spoj	Kopnene vode		More	
	I i II vrsta	III-V vrsta	1 (obalno more)	2
2,3,7,8-TCDD	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$
Endosulfan	0,03	0,03	0,03	0,03
Endrin	0,001	0,005	0,001	0,005
Drini (ukupni)	0,03	0,03	0,03	0,03
DDT (ukupni)	<0,001-0,005	<0,005-0,05	<0,001-0,005	<0,005-0,05
Heksaklorbenzen	0,1	0,03	0,1	0,03
Lindan	<0,01-0,02	<0,01-0,02	<0,01-0,02	<0,01-0,02
PCB	<0,01-0,02	<0,01-0,02	<0,01-0,02	<0,01-0,02

(*Vrsta I* – podzemne i površinske vode koje se mogu koristiti za piće; *Vrsta II* – vode koje se mogu koristiti za sportove na vodi; *Vrsta III* – vode koje se mogu koristiti u industrijama i poljoprivredi; *Vrsta IV* – vode koje se mogu koristiti isključivo uz pročišćavanje u područjima gdje je veliko pomanjkanje vode; *Vrsta V* – vode koje se ne mogu koristiti ni za kakve namjene jer ne zadovoljavaju kriterije za namijene po ovoj Uredbi.

Tablica 2. Najveće dopuštene masene koncentracije ($\mu\text{g L}^{-1}$) organoklorovih pesticida i iz skupine B u kopnenim vodama I-V vrste i u moru

Table 2. Maximum mass concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) of organochlorine pesticides from group B in inland waters, the type I-V, and in the sea

Spoj	Kopnene vode		More	
	I i II vrsta	III-V vrsta	1 (obalno more)	2
Heptaklor	0,001	0,001	0,001	0,001
Klordan	0,01	0,1	0,01	0,004
Metoksiklor	0,03	0,3	0,03	0,3
Toksafen	0,005	0,05	0,005	0,05
Ostali organoklorovi pesticidi*	0,001	0,01	0,001	0,01

*osim onih koji su navedeni u Tablici 1

Proceedings

Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće propisani su pokazatelji zdravstvene ispravnosti vode za javnu vodoopskrbu pučanstva, a koja služi kao voda za piće ili proizvodnju namirnica te pripremu hrane. Tim je pravilnikom propisana najveća dopuštena koncentracija pojedinih organoklorovih pesticida, PCB-a i polikloriranih terfenila koja iznosi $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Koncentracija ukupnih spojeva ne smije biti viša od $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Narodne novine, 1994).

Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih drugih tvari u otpadnim vodama propisuje granične vrijednosti pokazatelja i dopuštene koncentracije opasnih i drugih tvari za tehnološke otpadne vode prije ispuštanja u sustav javne odvodnje otpadnih voda ili u drugi prijemnik i vode koje se nakon pročišćavanja ispuštaju u sustave javne odvodnje otpadnih voda u vodni prijemnik (vodotoke, jezera i mora). Najviša dopuštena masena koncentracija ukupnih OC pesticida je $0,025 \text{ mg L}^{-1}$, a u vode vrste IV i V $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Pri ispuštanju otpadnih voda u sustav javne odvodnje najviša dopuštena masena koncentracija ukupnih OC pesticida je $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (Narodne novine, 1999).

Stockholmskom konvencijom provodi se monitoring 12 postojećih organskih onečišćujućih tvari u okolišu među kojima su i organoklorovi spojevi. Konvencija se prvotno odnosila na uklanjanje, ograničavanje i nenamjernu proizvodnju 12 postojećih organskih onečišćujućih tvari. Republika Hrvatska je ratificirala Stockholmsku konvenciju o postojećim organskim onečišćujućim tvarima u studenom 2006. godine Zakonom o potvrđivanju Stockholmske konvencije o postojećim organskim onečišćujućim tvarima ("Narodne novine-Međunarodni ugovori", 11/2006). Na osnovu dostupnih podataka u Hrvatskoj nema njihove proizvodnje niti korištenja. Konvencija je sada dopunjena sa još 11 novih POP-sova (alfa i beta heksaklorocikloheksan, klordekon, heksabromdifetil, lindan, pentaklorbenzen, perfluoroktansulfonska kiselina (PFOS) i njezine soli i perfluoroktansulfonil-fluorid (PFOSF), tetrabromodifenil-eter i pentabromodifenil-eter, tehnički endosulfan i heksabromciklododekan (HBCD)) te je potrebno napraviti detaljnu analizu proizvodnje i uporabe na nacionalnoj razini.

Toksikokinetika - Apsorpcija i raspodjela

Načini na koji se PCB mogu apsorbirati su udisanjem i kroz kožu. Pasivnom difuzijom prolaze kroz stanične membrane te se akumuliraju u tkivima s visokom koncentracijom masnoća. Identificirani su i u bubrežima, jetrima, mozgu te u nešto nižim koncentracijama u mišićima i plazmi. Dokazano je kako je gastrointestinalna apsorpcija u štakora varirala između 66 i 96 % (Bergman i sur., 1982). Nekoliko je istraživanja potvrdilo i apsorpciju dermalnim putem u životinja i ljudi (Benthe i sur., 1972; Wester i sur., 1983; Shmidt i sur., 1992).

Raspodjela PCB-a u tijelu ovisi o strukturi i fizikalno-kemijskim svojstvima pojedinog spoja spoja te o koncentraciji u kojoj je prisutan u organizmu. Spojevi s većim stupnjem kloriranja uglavnom preraspodijeljuju u masno tkivo i kožu, odražavajući pri tome visoki afinitet za tkiva s visokim postotkom masti. PCB-i bez supstituiranog klora na *ortho*

položaju pokazuju viši afinitet za jetra nego za masna tkiva u usporedbi s PCB spojevima koji imaju atom klora u *ortho* položaju (Van Birgeln i sur., 1994a; Van Birgeln i sur., 1994b; Yoshimura i sur., 1985). Metabolizam PCB-a je složen i ima utjecaj na toksičnost i time procjenu PCB rizika. Veliki broj reaktivnih i stabilnih metabolita nastaju u procesu biotransformacije općenito, a kod ljudi posebno (Grim i sur., 2015). Različiti međuprodukti mogu nastati spontano ili enzimskim putem te se pregraditi u druge spojeve (fenole, dihidrodiole, konjugate glutationa) koji se mogu izlučiti iz organizma. Međutim, mogu nastati potencijalno toksični i kancerogeni hidroksilirani produkti, deklorirani metaboliti te metaboliti koji sadrže sumporov atom (Kato i sur., 2000).

Procesi razgradnje organskih spojeva u prirodi

Procesi razgradnje organskih spojeva u prirodnim sredinama odvijaju se na više načina koji se međusobno izprepliću i dopunjuju pa ih nije moguće promatrati odvojeno. Nebiološki razgradni procesi, fotokemijski i kemijski, obično ne mineraliziraju spoj u potpunosti. Produkti razgradnje su uglavnom spojevi nepoznate toksičnosti i postojanosti. Biološka razgradnja organskih spojeva koja se provodi posredstvom živih organizama je dominantan razgradni proces u vodi i tlu (Rozgaj, 1994). Nemogućnost razgradnje organskih kemijskih spojeva te njihovo nakupljanje u prirodi posljedica je njihovih kemijskih svojstva. Mikroorganizmi tijekom svoje evolucije nisu bili izloženi tim novosintetiziranim kemijskim strukturama – ksenobiotcima (grčki: *xenos* – stranac, *bios* – život) kojima pripadaju upravo i PCB-i, OC-pesticidi te drugi sintetski aromatski spojevi. Većina ksenobiotika je ipak u prirodi podvrgnuta razgradnji. Čak je i za TCDD, izrazito postojan OC spoj dokazanavrla spora razgradnja pomoću mikrobnih kultura (Philippi i sur., 1982).

Postoji nekoliko različitih pretvorbi ksenobiotika koji nemaju uvijek povoljan ishod za čovjeka. To su *mineralizacija* koja je najpotpuniji i najpoželjniji proces biološke razgradnje budući da se organski spojevi razgrađuju do anorganskih molekula poput ugljičnog dioksida, oksida dušika, amonijevih iona i sulfata kojima se osigurava ugljik i energija za mikrobn rast. Međutim, ovaj je proces u prirodi dugotrajan te se njime razgrađuje samo oko dvije trećine ukupne količine spoja, a ostatak se ugrađuje u stanični materijal.

Kometabolizam je proces u kojem mikroorganizmi uz obveznu prisutnost hranjive podloge mijenjaju kemijski spoj te kao takav ima važnu ulogu u razgradnji ksenobiotika u prirodi. Nedostatak je nakupljanje međuprodukata.

Polimerizacija i vezanje ksenobiotika za čestice humusa u tlu manje je poželjan način pretvorbe organskog spoja jer veza humus-ksenobiotik nije stabilna pa možedoći do ponovnog oslobađanja istih u tlo.

Biodegradacija je proces razgradnje koji se odvija uz pomoć prokariotskih i eukariotskih organizama. Većina mikroorganizama izdvojenih u područjima onečišćenim PCB-ima i OC pesticidima su heterotrofne bakterije iz rodova *Pseudomonas*, *Achromobacter*,

Proceedings

Arthrobacter, *Micrococcus*, *Vibrio*, *Acinetobacter* i *Flavobacterium* (Bopp, 1986; Kaschabek i sur., 2002; Obinna i sur., 2010). U biološkoj su razgradnji važne i fotosintetske alge (*Chlorella*, *Dunaliella*), cijanobakterije i fotosintetske bakterije iz porodice *Chromatiaceae* i *Rhodospirillaceae* (Zhang i sur., 2015; Subashchandrabose i sur., 2013). Eukarioti su vrlo uspješni u razgradnji ksenobiotika. Osobito visoku sposobnost pretvorbe ksenobiotika pokazale su gljive *Neurospora crassa*, *Trichosporon cutaneum* i *Cunninghamella elegans* (Akar i sur., 2006; Dodge i sur., 1979). I neke više biljke i životinje mogu djelomično, mijenjati organske tvari prevodeći ih do manje toksičnog i neškodljivog oblika.

Čišćenje (remedijacija) podzemnih voda onečišćenih organskim spojevima

Procesi čišćenja otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke, uključujući “*in situ*” postupke, a obuhvaćaju biološku obradu, adsorpciju na aktivnom ugljenu, centrifugalnu separaciju, kemijsku oksidaciju, kristalizaciju, elektrodijalizu, isparavanje, filtraciju, flotaciju, gravitacijsku separaciju, ionsku izmjenu, membransku separaciju, precipitaciju, solidifikaciju, stabilizaciju, ekstrakciju, stripiranje i termičku obradu. Kombiniranjem navedenih postupaka koncentracija onečišćenja se smanjuje do granice koja postaje neopasna za život i ljudsko zdravlje te ne uzrokuje neželjene promjene u okolišu. Tim se kemijskim postupcima razara ili modificira onečišćujuća tvar tako da se smanji njezina toksičnost ili mobilnost ili dodatkom reagensa nastane inertna tvar.

Jedan od fizikalno-kemijskih postupaka za uklanjanje toksičnih organskih spojeva provodi se postupak *stripiranja*. Postupak se obično rabi za čišćenje podzemnih voda zagađenih velikim brojem hlapljivih organskih spojeva. Spojevi koji se vrlo uspješno uklanjaju iz vode su benzen, toluen *o*- i *m*- i *p*-ksilen, klorirani ugljikovodici te OC pesticidi.

Adsorpcija na aktivnom ugljenu postupak je koji se često rabi za pročišćavanje otpadnih voda naselja, industrije, te podzemnih voda. Onečišćena voda s vrha adsorbensa prolazi kroz sloj aktivnog ugljena na kojem se u vodi otopljene nečistoće fizikalno (van der Walsove veze) ili kemijski (kovalentne) adsorbiraju pri normalnom ili povišenom tlaku. Djelotvornost postupka ovisi o površinskom afinitetu adsorbensa (aktivni ugljen) i adsorptiva (nečistoća u vodi), o pH, i temperaturi vode, visini sloja te vremenu zadržavanja u koloni.

Kemijska oksidacija djelomična je ili potpuna konverzija organskih spojeva do ugljičnog dioksida i vode. Organski se spojevi djelomičnom oksidacijom oksidiraju do lakše biorazgradljivijih spojeva tipa alkohola, aldehida i ketona te karboksilnih kiselina. Često, u vodi prisutni klorirani ugljikovodici koji su otporni na biodegradaciju mogu se djelotvorno obraditi UV/oksidacijom. Mokra oksidacija zrakom alternativni je i ekološki siguran tehnološki proces za obradu otpadnih voda koja sadrže visoke koncentracije otrovnih i teško biorazgradljivih organskih tvari. Temelji se na oksidaciji organskih tvari koje su otopljene ili suspendirane u vodi sa zrakom ili kisikom. Katalitička mokra oksidacija zrakom proces je u kojem se zrak rabi kao oksidacijsko sredstvo, a krajnji produkti

oksidacije organskih spojeva jesu ugljični dioksid i voda. Posljednjih se godina velika pozornost posvećuje razvoju katalitičkih procesa za pročišćavanje voda, koji su s ekološkog i/ili ekonomskog gledišta znatno prihvatljiviji (Zinkus i sur., 1998; Long, 1993; Heilshorn, 1991; Hayman & Bagaasen, 1997).

Zaključci

U cilju očuvanja okoliša potrebno je koncentracije toksičnih organskih tvari uskladiti s standardima Europske Unije koji su usvojeni 23. svibnja 2001. godine Stockholmskom konvencijom te spriječiti ispuštanje 12 postojanih organskih polutanata u okoliš među kojima su aldrin, klordan, DDT, dieldrin, eldrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mireks i toksafen, zatim PCB-i, HCB, PCDD/PCDF. Konvencija teži potpunom ukidanju proizvodnje, uporabe, uvoza i izvoza postojanih organskih spojeva na globalnoj razini čime bi se postiglo značajno smanjenje ili potpuno uklanjanje ispuštanja tih spojeva u okoliš. Rezultati mjerenja pokazuju da su koncentracije OC pesticida, uključujući i najčešće i u najvišim koncentracijama detektirane spojeve u većini uzoraka voda u okviru ekotoksikološki prihvatljivih i zakonom propisanih granica. Međutim, i dalje postoji opasnost od onečišćavanja površinskih i podzemnih voda nepročišćenim industrijskim i otpadnim vodama naselja, nekontroliranim i neprikladnim odlaganjem otpada i ispiranjem onečišćenog zemljišta. Zadaća znanstvenika je izolirati organizme koji bi uspješno, pojedinačno ili u zajednici s drugim organizmima mogli razgrađivati toksične organske spojeve. Za to je potrebno bolje razumijevanje njihovih razgradnih putova kao i upoznavanje složenih odnosa koji su se kroz dugu evoluciju života na zemlji stvarali s jedne strane između pojedinih organizama, a s druge strane između organizama i njihove životne sredine. Primjena procesa biološke razgradnje bit će omogućena sinergijom napora znanstvenika različitih profila, ponajprije kemičara, mikrobiologa i fizičara.

Literatura

- Akar, T., Demir, T.A., Kiran, I., Ozcan, A., Ozca, A.S., Tunali, S. (2006): Biosorption potential of *Neurospora crassa* cells for decolorization of acid red 57 (AR57) dye, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1100-1106.
- Alcock, R.E., Jones, K.C. (1996): Dioxines in the enviroment: A review of trend data, *Environ. Sci. Technol.* 30, 3133-3143.
- Benthe, H.F., Knop, J., Schmoldt, A. (1972): Aufnahme und verteilung nach inhalation polychlorierter biphenyle (PCB), *Arch. Toxicol.* 29, 85-95.
- Bergman, A., Larsen, G.L., Bakke, J.E. (1982): Biliary secretion, retention and excretion of five ¹⁴C-labelled polychlorinated biphenyls in the rat, *Chemosphere* 11, 249-253.
- Bopp, L.H. (1986): Degradation of highly chlorinated PCBs by *Pseudomonas* strain LB400, *J. Ind. Microbiol.* 1, 23-29.
- Dodge, R.H., Cerniglia, C.E., Gibson, D.T. (1979): Fungal metabolism of biphenyl, *Biochem. J.* 178, 223-230.

Proceedings

- Drevenkar, V., Fingler, S. (2000): Pesticidi i drugi perzistentni organoklorovi spojevi u okolišu, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* 51, 59-73.
- Drevenkar, V., Fingler, S., Fröbe, Z. (1994): Some organochlorine pollutants in the water environment and their influence on drinking water quality. Chemical Safety. International Reference Manual, VCH Verlagsgesellschaft, Richardson, M. (ur.), Weinheim, Germany, pp. 297-310.
- Fingler, S. (1998): Klorfenoli u vodama okoliša i njihova sorpcija na prirodnim sorbensima (disertacija), Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, pp 1-190.
- Fingler, S., Drevenkar, V., Fröbe, Z., Vasilčić, Ž. (1996): Persistent organochlorine compounds in water and soil environments, *Environ. Manage Health* 7, 5-8.
- Fingler, S., Tkalčević, B., Fröbe, Z., Drevenkar, V. (1994): Analysis of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in rain and snow, *Analyst* 119, 1135-40.
- Fingler, S., Drevenkar, V., Tkalčević, B., Šmit, Z. (1992): Levels of Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and chlorophenols in the Kupa river and in drinking waters from different areas in Croatia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 49, 805-12.
- Grimm, F.A., Hu, D., Kania-Korwel, I., Lehmler, H.J., Ludewig, G., Hornbuckle, K.C., Duffel, M.W., Bergman, A., Robertson, L.W. (2015): Metabolism and metabolites of polychlorinated biphenyls (PCBs), *Crit. Rev. Toxicol.* 45 (3), 245–272.
- Hayman, M., Bagaasen, L. (1997): Select a Site Cleanup Technology, *Chem. Eng. Prog.* 8, 22.
- Heilshorn, E.D. (1991): Removing VOCs from Contaminated Water, *Chem. Eng.* 3, 152.
- Herceg Romanić, S. (2002): Poliklorirani bifenili i organoklorovi pesticidi s posebnim osvrtom na njihovu prisutnost u iglicama crnogoričnog drveća, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* 53, 21-30.
- Herceg Romanić, S., Krauthacker, B. (1999): Raspodjela organoklorovih pesticida i polikloriranih bifenila (PCB) u zraku sakupljenom u Zagrebu. Zbornik radova Drugog hrvatsko znanstveno-stručnog skupa "Zaštita zraka '99", Valić, F., Šega K. (ur.), Šibenik i Zagreb, HR, pp 499-503.
- Herceg, S. (1999): Određivanje organoklorovih spojeva u lišću drveća i zraku (magistarski rad) Zagreb: Prirodoslovno –matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1-111.
- Kaschabek, S.R., Kuhn, B., Müller, D., Schmidt, E., Reineke, W. (2002): Degradation of Aromatics and Chloroaromatics by *Pseudomonas* sp. Strain B13: Purification and Characterization of 3-Oxoadipate:Succinyl-Coenzyme A (CoA) Transferase and 3-Oxoadipyl-CoA Thiolase, *J. Bacteriol.* 184 (1), 207–215.
- Kato, Y., Haraguchi, K., Shibahara, T., Shinmura, Y., Masuda, Y., Kimura, R. (2000): The induction of hepatic microsomal UDP-glucuronosyltransferase by the methylsulfonyl metabolites of polychlorinated biphenyl congeners in rats, *Chem-biol. Interact.* 125, 107-115.
- Kmetić, I., Murati, T., Kvakun, K., Ivanjko, M., Šimić, B. (2012): Poliklorirani bifenili – toksičnost i rizici, *Croat. J. Food Sci. Technol.* 4 (1), 71-80.
- Krauthacker, B., Wilken, M., Milanović, Z., Herceg, S. (1998): Ambient air measurements for determination of PCDD and PCDF in Zagreb. *Gospodarstvo i okoliš* 35, 5671-4.
- Long, G.M. (1993): Clean Up Hydrocarbon Contamination Effectively, *Chem. Eng. Prog.* 5, 58.
- Narodne novine (2006): Zakon o potvrđivanju Stockholmske konvencije o postojanim organskim onečišćujućim tvarima. Zagreb: Narodne novine d.d. 138.
- Narodne novine (1999): Zakon o vodama. Zagreb: Narodne novine d.d.
- Narodne novine (1998): Zakon o vodama. Zagreb: Narodne novine d.d.
- Narodne novine (1994): Zakona o zdravstvenoj ispravnosti i zdravstvenom nadzoru nad namirnicama i predmetima opće uporabe Zagreb: Narodne novine d.d.

- Obinna, C.N. (2010): Degradation of Askarel (PCB Blend) by Indigenous Aerobic Bacteria Isolates from Dumpsites in Ore, Ondo State. Nigeria, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 4 (8), 3938-3948.
- Philippi, M., Schmid, J., Wipf, H.K., Hütter, R. (1982): A microbial metabolite of TCDD, *Experientia* 38, 659-61.
- Picer, M., Picer, N. (1998): Ratna razaranja i ugrožavanje vode na krškom području Hrvatske. Istraživanje razina polikloriranih bifenila na tlu i u otpadnom ulju ratom oštećenih trafostanica krškog područja Hrvatske, *Hrvatska vodoprivreda*. 73, 10-14.
- Picer, M., Perkov, P., Picer, N. (1995): Contamination of Bela Krajina, Slovenia, with polychlorinated biphenyls. 1. Level of some high molecular chlorinated hydrocarbons in the water and fish of the Kupa river in Croatia. *Wat. Air. Soil Pollut.* 82, 559-81.
- Picer, M., Picer, N. (1992): Inflow, levels and the fate of some persistent hydrocarbons in the Rijeka Bay area of the Adriatic Sea. *Wat. Res.* 26, 899-909.
- Picer, M., Picer, N., Nazansky, B. (1981): Persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay, *Thal. Jugosl.* 17, 225-36.
- Rozgaj, R. (1994): Mikrobna razgradnja ksenobiotika u okolišu, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* 45, 189-198.
- Schmid, P., Bühler, F., Schlatter, C. (1992): Dermal absorption of PCB in man, *Chemosphere* 24 (9), 1283-1292.
- Subashchandrabose, S.R., Ramakrishnan, B., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naid, R. (2013): Mixotrophic cyanobacteria and microalgae as distinctive biological agents for organic pollutant degradation, *Environ. Int.* 51, 59-72.
- Šmit, Z., Drevenkar, V., Kordić-Šmit M. (1987): Polychlorinated biphenyls in the Kupa river, Croatia, Yugoslavia, *Chemosphere* 16, 2351-8.
- Šilipetar-Picer N. (1989): Klorirani insekticidi i poliklorirani bifenili u akvatoriju Riječkog zaljeva (disertacija) Zagreb: Institut Ruđer Bošković, Sveučilište u Zagrebu, 1-160.
- Van Birgelen, A.P.J.M., Van der Kolk, J., Fase, K.M., Bol, I., Poiger, H., Brouwer A., Van Den Berg, M. (1994a): Toxic potency of 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl relative to and in combination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in a subchronic feeding study in the rat, *Toxicol. Appl. Pharm.* 127, 209-211.
- Van Birgelen, A.P.J.M., Van der Kolk, J., Fase, K.M., Bol, I., Poiger, H., Brouwer A., Van Den Berg, M. (1994b): Toxic potency of 2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl relative to and in combination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in a subchronic feeding study in the rat, *Toxicol. Appl. Pharm.* 126, 202-213.
- Vasilić, Ž., Drevenkar, V. (1999): Polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxines and dibenzofurans in soil samples from selected industrial and airport areas in Croatia. Book of Abstract of the SECOTOX 6th Meeting of the Central and Eastern European Regional Section in Conjunction with the Annual Meeting of the Union of Hungarian Toxicologists "Organochlorine Pollution in Central and Eastern Europe-Hazard and Risk for Humans and the Environment", Balatonföldvár, Hungary. 86.
- Vidaček, Ž., Drevenkar, V., Prpić, M., Raspor, B., Urumović, K., Dadić, Ž. (1995): Quality of surface and ground water in Croatia, *Hrvatske vode*, 12, 215-35.
- WHO/IPCS, Environmental Health Criteria 83 – DDT and its derivatives – environmental aspects. Ženeva: WHO; 1989.
- WHO/IPCS, Environmental Health Criteria 124 – Lindane, Ženeva: WHO; 1991.
- WHO/IPCS, Environmental Health Criteria 123 – Alpha and Beta-hexachlorocyclohexanes, Ženeva: WHO; 1992.

Proceedings

- WHO/IPCS, Environmental Health Criteria 23 – PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and control of accidental and environmental Exposures. Copenhagen: WHO; 1987.
- Wester, R.C., Bucks, D.A., Maibach, H.I., Anderson, J. (1983): Polychlorinated biphenyls (PCBs): dermal absorption, systemic elimination, and dermal wash efficiency, *J. Toxicol. Environ. Health* 12 (4-6), 511-9.
- Zhang, H., Jiang, X., Lu, L., Xiao, W. (2015): Biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by the novel identified cyanobacterium *Anabaena* PD-1, *PLoS One*. 10 (7).
- Zinkus, G.A., Byers, W.D., Doerr, W.W. (1998): Identify Appropriate Water Reclamation Technologies, *Chem. Eng. Prog.* 5, 19.
- Zrnčević, S. (2006): Čišćenje (remedijacija) podzemnih voda zagađenih organskim spojevima 2. Fizikalno-kemijski “ex situ” postupci, *Hrvatske vode* 15, 17-24.
- Yoshimura, H., Yoshihara, S., Koga, N., Nagata, K., Wada, I., Kuroki, J., Hokama, Y. (1985): Inductive effect on hepatic enzymes and toxicity of congeners of PCBs and PCDFs, *Environ. Health Persp.* 59, 113-119.

TOXIC ORGANIC POLLUTANTS IN WATER

Valentina Bušić*, Dajana Gašo-Sokač

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Review paper

Summary

Water pollution is today one of the biggest global problems. We are faced with a large number of newly synthesized organic compounds generated in a variety of scientific and industrial laboratories. A large number of synthetic organic compounds that are known cause toxic, carcinogenic, mutagenic and teratogenic effects. An even greater number of compounds, especially those that are not in everyday use, the effects of which are not known, but many will not be investigated if not cause visible and measurable detrimental effect. This paper presents an overview of some of the most toxic organic compounds which from different sources can contaminate the water. The best known organic pollutants originating from industrial waste and the natural environment are organochlorine compounds which belong to organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated benzofurans. Distribution and lifetime of organic micropollutants are determined their physical-chemical properties. The paper presents the maximum permitted concentrations of certain hazardous chemicals in inland waters and the sea. It describes also possible physical and chemical processes that are used to clean the ground water of these organic contaminants.

Keywords: organochlorine compounds, pollution, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated benzofurans

PHOTOLYTIC AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHARAMCEUTICALS

UDC: 628.3 : 544.526

628.3 : 615

Mirta Čizmić^{1*}, Davor Ljubas², Lidija Ćurković³, Sandra Babić¹

¹University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Analytical Chemistry, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

²University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Department of Energy, Power Engineering and Environment, I. Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

³University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Department of Materials, I. Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Summary

Pharmaceuticals are highly diverse group of compounds used for treating and preventing diseases in humans and animals. They are designed to be biologically active and therefore they might negatively affect non-target living organisms. Owing to the advances of different analytical methodologies during the last decade, the widespread occurrence of these compounds in the environment was demonstrated. Although they are present in the environment in ng/L concentrations the proof of their existence in the environment lead to an arising social and scientific awareness. Many studies showed that the main point of collection and subsequent release of pharmaceuticals into the environment are wastewater treatment plants, suggesting that their upgrade and implementation of advanced treatment technologies are required.

This work presents the results of use of some AOPs - photolytic and photocatalytic degradation of three pharmaceuticals (sulfamethazin, febantel and praziquantel) from different groups. In the experiments with UV-C radiation both photolytic and photocatalytic degradation processes occur, whereas with UV-A radiation only photocatalytic treatment was driven. Although photocatalytic experiments with UV-A are not as efficient as those with UV-C, they have a potential for practical use since natural UV-A solar radiation, which lowers the overall cost of the treatment, can be used.

Keywords: photolysis, photocatalysis, TiO₂ film, pharmaceuticals

Introduction

One of the major challenges faced around the world is the limited quantity of unpolluted water available for future use as a resource for drinking water supply. Until recently the impact of chemical pollution has focused on the conventional “priority” pollutants (pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), persistent organic pollutants (POPs), heavy metals...). However, the growing use of pharmaceuticals worldwide, the so-called emerging contaminants, has become a new environmental problem, which has great

*mzrmic@fkit.hr

concern among scientists in the last decade (Glassmeyer et al., 2008). Pharmaceuticals are complex molecules with different physicochemical and biological properties and functionalities. They have an important role in the treatment and prevention of disease in both humans and animals. Because of their nature they can also have unintended effects on animals and micro-organisms in the environment. As these compounds are frequently transformed in the body, a combination of unchanged pharmaceuticals and metabolites are excreted by humans. Human-use pharmaceuticals enter raw sewage via urine and feces and by improper disposal. These pharmaceuticals are discharged from private households and from hospitals and eventually reach municipal wastewater treatment plants (WWTPs). If pharmaceuticals are only partially eliminated, residual quantities enter surface or groundwater. However, direct inputs into natural waters are also possible through veterinary practice when manure is spread on fields. If not degraded, pharmaceuticals may end up in soil or groundwater.

Although pharmaceuticals concentration is too low to pose an acute risk, it is not known whether other receptors in non-target organisms are sensitive to individual residues, or the pharmaceuticals that share a common mechanism of action exhibit synergetic effects. However, due to the widespread usage of pharmaceuticals in everyday life and because their purpose is to produce specific biological effects on organisms or living tissue, unwanted environmental effects are to be expected. Since pharmaceuticals are continually being introduced into the environment, they do not need to be persistent to cause negative effects.

So far, strategies for wastewater treatment have not been focused on the elimination of organic micropollutants. The precautionary principle with regard to drinking water supply and wastewater treatment implies an efficient removal of all potential harmful constituents. However, pharmaceuticals recently detected in surface water and drinking water are not included in the regulatory list of environmental pollutants. As a consequence the indirect potable water reuse of municipal WWTP discharges leads to an exposure of the environment and ultimately of drinking water to these chemicals. Therefore, the removal efficiency of existing wastewater treatment must be optimized and new technologies need to be developed (Petrović et al., 2013).

AOPs are generally defined as aqueous phase oxidation methods based on the generation of highly reactive oxidative species such as hydroxyl radicals (OH^\bullet) and the reducing hydrated electrons (e^-_{aq}), that are capable to degrade/destroy the target pollutant(s). Key AOPs include heterogeneous and homogeneous photocatalysis based on ultraviolet (UV), solar or visible irradiation; electrolysis; ozonation; the Fenton's reagent; high-power ultrasound and wet air oxidation, (Oppenländer, 2003; Comninellis et al., 2008; Klavariotti et al., 2009).

The main objective of this research work was to study the applicability of different AOPs for the degradation of three pharmaceuticals in model water: photochemical (UV-C, UV-A) and photocatalytic (UV-C or UV-A with TiO_2) degradation process.

Proceedings

The semiconductor photocatalyst TiO₂ can photocatalytically degrade and mineralize a large variety of environmental contaminations, including organic and inorganic materials, to CO₂, H₂O, and harmless inorganic anions (Mills and Le Hunte, 1997; Hoffmann et al., 1995). As TiO₂ is illuminated by UV radiation with wavelengths below 400 nm, the photons excite valence band electrons across the band gap into conduction band, leaving holes in the valence band (Linsebigler, 1995). The holes in TiO₂ will react with water molecules or OH⁻ ions and then produce hydroxyl radicals or directly oxidize adsorbed organics, so the natural solar radiation could be activator (it consists of 3-5% of UV radiation) of the process (Ljubas, 2005). TiO₂ can be applied in the form of a suspension (slurry) or it can be immobilised by different techniques on different substrates, i.e. reactor walls (Šegota et al., 2011; Ćurković et al., 2014). The use of a slurry TiO₂ system requires an additional process step to be entailed for postseparation of the catalyst. This separation process is crucial to avoid the loss of catalyst particles and to avoid the introduction of TiO₂ in the treated water as the new pollutant (Chong et al., 2010). The catalyst recovery can be achieved nowadays through membrane filtration (Chong, 2010) or through a magnetic separation, if the TiO₂ particles were coupled to a magnetic material (Zhao et al., 2002). Nevertheless, several important operating issues with slurry TiO₂ still remain even with a membrane integration process (types of membrane, pore size, regeneration or backwashing, and fouling (Chong et al., 2010)) or with the magnetic separation process (Beydoun et al., 2000; Ljubas et al., 2014). Coupling with magnetic material causes loosing of the activity of the TiO₂ due to the recombination process between magnetic material and TiO₂, or, if insulation layer is used, the particles dimensions increase and the overall photocatalytic surface area decreases. The main problems with regard to this process relate to the efficiency due to the limited mass transfer and/or technical effort leading to high operational cost.

The photocatalytic oxidation processes in this research will be performed with the immobilized photocatalysts in a form of thin ceramic film using a new approach that has been developed with the aim to avoid the above mentioned problems within catalyst separation step (Šegota et al., 2011).

The effectiveness of each AOP and their combinations are examined on the basis of conversion of targeted pharmaceutical(s), which was monitored by HPLC coupled to mass spectrometry.

Materials and methods***Chemicals***

Analytical standards (Fig. 1) of febantel (FBT), praziquantel (PZQ) and sulfamethazine (SMT) were obtained from Veterina Animal Health (Kalinovica, Croatia). For chromatographic analysis methanol (J. T. Baker, Deventer, Netherlands), acetonitril (J. T. Baker, Deventer, Netherlands) and formic acid (Merck, Darmstadt, Germany) were used. All solvents used were HPLC-grade. Ultra pure water was prepared by a Millipore

Simplicity UV system (Millipore Corporation, Billerica, MA, USA) and was used for all experiments. Investigated pharmaceuticals were prepared in aqueous solutions in the concentrations of 1 mg/L and 10 mg/L. For FBT and PZQ in the standard solutions 0,01% of organic solvent was added for enhancement of solubility.

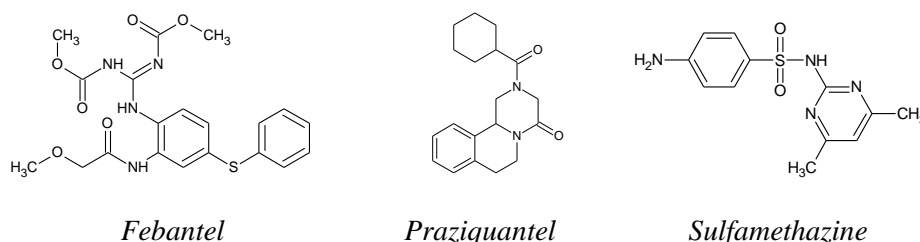


Fig. 1. Chemical structures of the investigated pharmaceuticals

Photocatalytic experiments

All experiments were carried out in 0.11 L borosilicate glass cylinders as the reactors (Fig. 2): A - Reactor - a borosilicate glass with a sol-gel TiO₂ film (with the addition of PEG), and B - Reactor - a borosilicate glass cylinder without coating.

Details about the preparation of the TiO₂ film, with the addition of PEG, can be found elsewhere (Šegota et al., 2011; Ćurković et al., 2014).

Two UV-radiation lamps were used: model Pen-Ray CPQ 7427, with $\lambda_{\max} = 365$ nm (UV-A) and model Pen Ray 90-0004-07 with $\lambda_{\max} = 254$ nm (UV-C), both lamps are manufactured by UVP (Upland, CA, USA).

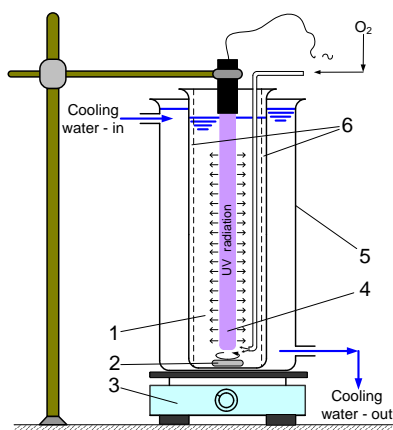


Fig. 2. A scheme of the photoreactor system: 1 – reactor with a solution of the pharmaceuticals, 2 – PTFE magnetic stir bar, 3 – magnetic stirrer, 4 – UV-A or UV-C lamp, 5 – thermostatic bath, 6 – TiO₂ film (in photocatalytic experiments)

Proceedings

The removal/degradation of the pharmaceuticals was ensured with continuous purging with air (O₂) to the solution, using three different conditions, as in (Ljubas, 2015):

- (a) under UV illumination in the absence of TiO₂ film (photolysis),
- (b) “in the dark” (without UV radiation) with TiO₂ film (adsorption),
- (c) under UV illumination in the presence of TiO₂ film (photocatalysis).

The sample aliquots (2 mL) were taken from the reactor, shown in Fig. 2, at certain reaction intervals: usually in 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes, but in some experiments more often in first 15 minutes.

Analytical procedures

In order to monitor the degradation of all three pharmaceuticals and the formation of their degradation products, sample aliquots were analyzed using LC-MS/MS. Liquid chromatography analysis was performed using Agilent (Santa Clara, CA, USA) series 1200 coupled to an Agilent 6410 triple-quadrupole mass spectrometer equipped with an ESI interface.

Chromatographic separation was achieved using a Synergy Fusion C18 embedded column for SMT and PZQ (150 mm×2.0 mm, particle size 4 µm) supplied by Phenomenex Co. and the column used for chromatographic separation of the degradation products for FBT was Synergy Polar C18 (100 mm x 2.0 mm, particle size 2.5 µm) supplied by Phenomenex Co, too. The mobile phase consisted of 0.1% formic acid in MilliQ water as eluent A and 0.1% formic acid in acetonitrile as eluent B in gradient elution mode.

For FBT analysis the gradient elution was started with 8% of B which was held for 3 min. During the next 12 min the percentage of B was increased linearly to 95% and was held for 5 min. During 0.01 min it was set to 0% of B and was held for 10 min for equilibration of column.

The flow rate for SMT and PZQ analysis was 0.2 mL/min and the injection volume was 5 µL for all analyses. The gradient elution started with 0% of B, during 2.30 min it rose to 8% of B followed with a rise to 10% of B in the 6th min, to 30% in the 11th min, to 60% in the 15th min and to 95% in the 18th min. During a 10-min period that followed, the content of B was constant at 95%. In the 29th minute (28.10 min), the content of B dropped to 0% and remained that way until the 40th min, which was the end of the run.

Parameters for the mass spectrometer for all the pharmaceuticals were the following: drying gas temperature - 350 °C; capillary voltage - 4.0 kV; drying gas flow - 11 Lmin⁻¹, and nebulizer pressure - 35 psi. Positive-mode electrospray ionization (ESI) was used for ionization. Fragmentor voltages were optimized to obtain precursor ions of best abundance for the SMT and degradation products. After the selection of precursor ions, product ions were obtained based on optimized collision energies. Instrument control, data acquisition and evaluation were done using the Agilent MassHunter 2003–2007 Data Acquisition for Triple Quad B.01.04 (B84) software.

Results and discussion

As can be seen on the Fig. 3, for all investigated pharmaceuticals using only UV-A radiation as a degradation mean did not result in degradation.

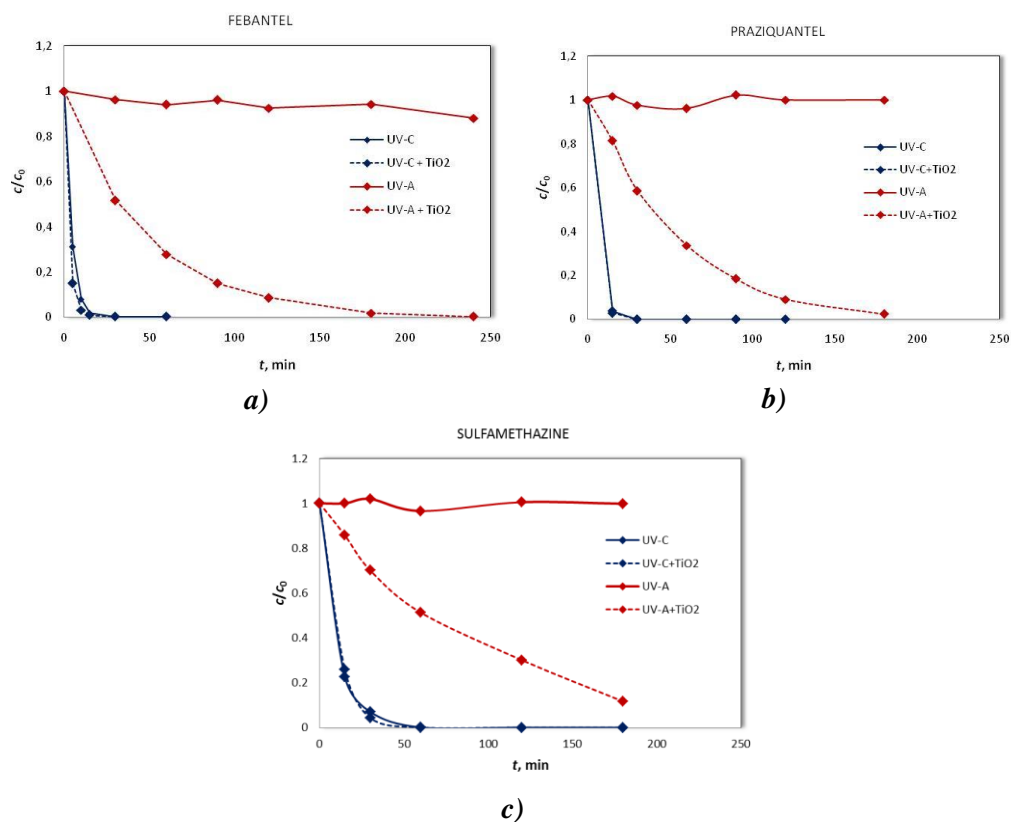


Fig. 3. Degradation of pharmaceuticals: a) febantel, b) praziquantel, c) sulfamethazine

However, adding TiO₂ film as the catalyst enhanced degradation, so FBT and PZQ were degraded within investigated time (240 min). SMT did not degrade completely during the investigated time of 180 min but 90% of the compound was degraded with the trend of complete degradation. More successful degradation was achieved when the UV-C light was used with and without the catalyst (Čizmić et al., 2016; Babić et al., 2015).

Proceedings

All investigated degradations followed the first order kinetics model which is confirmed with R^2 higher than 0.97 (Table 1). Higher efficiency of UV-C radiation for degradation can be seen when comparing the degradation rates of investigated degradations.

Table 1. Parameters of the first order kinetic models

		k (min ⁻¹)	R^2	$t_{1/2}$ (min)
PRAZIQUANTEL	UV-C	0.22	1.0000	3.13
	UV-C + TiO ₂	0.24	1.0000	2.90
	UV-A + TiO ₂	0.02	0.9949	34.48
SULFAMETHAZINE	UV-C	0.11	0.9762	6.24
	UV-C + TiO ₂	0.10	0.9927	6.86
	UV-A + TiO ₂	0.01	0.9991	63.01
FEBANTEL	UV-C	0.26	0.9970	2.67
	UV-C + TiO ₂	0.32	0.9836	2.15
	UV-A + TiO ₂	0.02	0.9900	30.27

From the kinetic model parameters it is obvious that the degradation of all pharmaceuticals is significantly faster when UV-C radiation was applied - almost ten times faster degradation than in the case when UV-A radiation was applied. But, it should be mentioned that the UV-A radiation source for the process of SMT degradation (and of other organic pollutants) could be the UV-A part of solar radiation that reaches the Earth's surface and if solar radiation is used, then the costs of ensuring UV-A radiation could be significantly lowered (it should be considered in future experiments and in the real-scale reactor design) (Babić et al., 2015).

Five photodegradation products of PZQ were identified using MS/MS analysis. Photoproducts reached their maximum concentration after 60 min and none of them was completely degraded in the investigated period of 120 min. Similar formation/degradation profiles were obtained in both processes, i.e. photolysis and photocatalysis (Fig. 4).

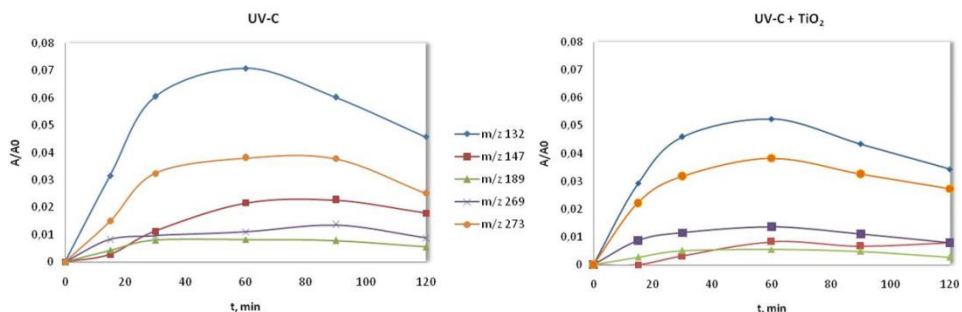


Fig. 4. Formation and degradation of praziquantel degradation products

The formation and degradation profiles of FBT photodegradation products are shown on Fig. 5. In total, five photodegradation products were identified; two of them are present in the reaction solution even after 60 min of degradation and complete degradation of parent compound.

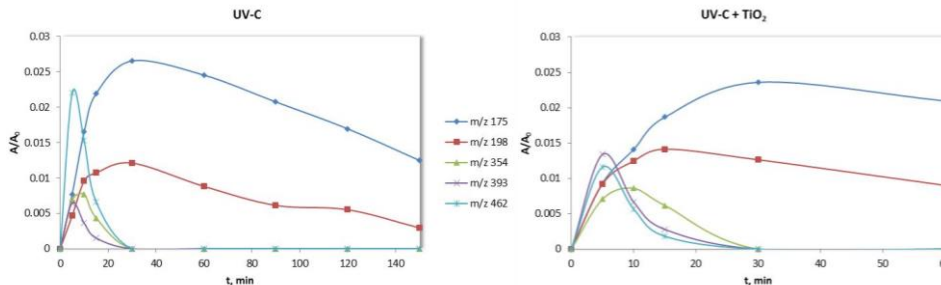


Fig. 5. Evolution and degradation of febantel degradation products

As can be seen on Fig. 6, evolution and degradation of SMT photodegradation products under UV-C radiation are enhanced by presence of TiO₂. In total, five photodegradation products were identified. They reached their maximum concentration after 30 min and 20 min during photolytic and photocatalytic degradation, respectively.

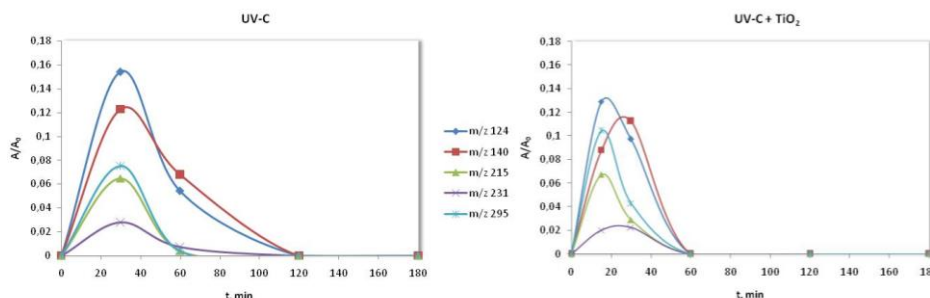


Fig. 6. Evolution and degradation of sulfamethazine degradation products

Conclusions

Based on the experimental results, the following conclusions can be drawn:

- with UV-C radiation both photolytic and photocatalytic degradation processes occur for all three investigated compounds
- for sulfamethazine degradation - presence of the TiO_2 film in the UV-C/ TiO_2 photocatalysis system had a positive influence in terms of faster degradation of photoproducts while in the case of degradation of praziquantel and febantel it was not observed
- degradation of all three pharmaceuticals is in average ten times faster when UV-C radiation was applied instead of UV-A radiation
- with UV-A radiation only photocatalytic treatment was driven, photolytic degradation did not occur
- although UV-A photocatalytic experiments need more time than UV-C experiments, they have a potential for practical use since natural UV-A solar radiation could be used here, which lowers the overall cost of the treatment
- for each of the three investigated pharmaceuticals, using HPLC-MS/MS, five degradation products were identified during the degradation process.

Acknowledgments

This work has been supported in part by Croatian Science Foundation under the project IP-2014-09-2353.

References

- Babić, S., Zrnčić, M., Ljubas, D., Ćurković, L., Škorić, I. (2015): Photolytic and thin TiO₂ film assisted photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous solution, *Environmental science and pollution research* 22 (15), 11372-11386.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G.K.C., McEvoy, S., (2000): Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution, *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 4387-4396.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W., Saint, C. (2010): Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44, 2997-3027.
- Comminellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D (2008): Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 769-776.
- Čizmić, M., Ljubas, D., Ćurković, L., Škorić, I., Babić, S. (2016): Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel, *doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.065*.
- Ćurković, L., Ljubas, D., Šegota, S., Bačić, I. (2014): Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films, *Journal of Alloys and Compounds* 604, 309-316.
- Glassmeyer, S.T., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Focazio, M.J. (2008): *Environmental Presence and Persistence of Pharmaceuticals-An Overview*, In: Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems (Aga, D.S., ed.), CRC Press, Boca Raton.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995): Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69-96.
- Kim, W., Tachikawa, T., Kim, H., Lakshminarasimhan, N., Murugan, P., Park, H., Majima, T., Choi, W. (2014): Visible light photocatalytic activities of nitrogen and platinum-doped TiO₂: Synergistic effects of co-dopants, *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 642-650.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D (2009): Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International* 35, 402-417.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates Jr, J.T. (1995): Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms and selected results, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- Ljubas, D. (2005): Solar photocatalysis - a possible step in drinking water treatment, *Energy* 30, 1699-1710.
- Ljubas, D., Franzreb, M., Bruun Hansen, H.C., Weidler, P.G. (2014): Magnetizing of nano-materials on example of Degussa's P-25 TiO₂ photocatalyst : Synthesis of magnetic aggregates, characterization and possible use, *Separation and purification technology* 136, 274-285.
- Ljubas, D., Ćurković, L., Marinović, V., Bačić, I., Tavčar, B. (2015): Photocatalytic degradation of azo-dyes by sol- gel TiO₂ films: effects of polyethylene glycol addition, reaction temperatures and irradiation wavelengths, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 116 (2), 563-576.
- Miao, Y., Zhai, Z., Jiang, L., Shi, Y., Yan, Z., Duan, D., Zhen, K., Wang, J (2014): Facile and new synthesis of cobalt doped mesoporous TiO₂ with high visible-light performance, *Powder Technology* 266, 365-371.
- Mills, A., Le Hunte, S (1997): An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 108, 1-35.

Proceedings

- Oppenländer, T. (2003): Photochemical Purification of Water and Air, WILEY-VCH Verlag, Weinheim.
- Petrović, M., Perez, S., Barcelo, D. (eds), (2013): Analysis, removal, effects and risk of pharmaceuticals in the water cycle, Elsevier, Amsterdam.
- Šegota, S., Ćurković, L., Ljubas, D., Svetličić, V., Fiamengo Houra, I., Tomašić, N. (2011): Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films, *Ceramics International* 37, 1153-1160.
- Zhao, Y, Zhong, J., Li, H., Xu, N., Shi, J. (2002): Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO₂ particles, *Journal of Membrane Science* 208, 331-341.

SORPTION KINETICS OF IONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTION ON BIOMASS FLY ASH

UDC: 628.316.12 : 544.723

Lidija Ćurković^{1*}, Mirela Jukić², Juraj Šipušić³, Zrinka Šokčević¹

¹University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Department of Materials, I. Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

²Teaching Institute of Public Health „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska cesta 16, HR-10000 Zagreb, Croatia

³University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Inorganic Chemical Technology and Nonmetals, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Summary

The objective of this work was to examine possible application of biomass fly ash (BFA) for removal of ionic, toxic and carcinogenic diazo dye (Congo red) from aqueous solutions. Biomass fly ash is a by-product generated during mixed wood biomass combustion in 1 MW electric power facility in Udbina, Croatia. Batch sorption experiments were carried out to evaluate the influence of experimental parameters such as initial dye concentration (10–80 mg/L) and contact time (0–240 min) on the sorption process. The kinetic experimental data at different initial Congo red (CR) concentrations (20, 40 and 60 mg/L) were fitted by Lagergren's pseudo-first order and Ho's pseudo-second order model. The mechanism of the adsorption process was determined from the intraparticle Weber–Morris diffusion model. Results of the kinetic studies showed that sorption of CR dye onto biomass fly ash was best described by the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: sorption kinetics, Congo red, biomass fly ash

Introduction

Wastewater effluents from many industries such as textile, plastic, packed food, pulp and paper, paint, tannery, electroplating, cosmetic, printing etc., contain several kinds of synthetic dyestuffs (Rafatullah et al., 2009). According to an estimate, approximately 10 000 different dyes and pigments are produced commercially worldwide, with an annual production of more than 700 000 tonnes; among them nearly 60%-70% are azo dyes (Shinde and Thorat, 2013). About 5-10% of the dyestuffs are lost in the industrial effluents (Nasuha et al., 2011). There are numerous kinds of dyes with 25 structural classes. The most important of them are azo dyes. Azo dyes are characterized by the presence of one or more chromophoric azo ($R_1-N=N-R_2$) groups and aromatic rings, mostly substituted by sulfonate groups. Azo dyes are highly stable to light, heat, water, detergents, bleach and perspiration due to their resonance and π -conjugated azo bond characteristics. Azo dyes are

*lidija.curkovic@fsb.hr

diazotized amines coupled to an amine or phenol, with one or more azo bonds ($-\text{N}=\text{N}-$). Many of these dyes are extremely toxic, carcinogenic, poisonous and have been known to cause allergic reactions or pose other dangerous threats to human and animal health (Crini, 2006). Therefore, the removal of synthetic dyes with azo aromatic groups from waste effluents is of significant importance for the environment. The dyes have low biodegradability and conventional biological wastewater treatment processes are not efficient in treating dyes present in wastewater (Mondal, 2008). Therefore, dye-wastewater is usually treated by physical and chemical methods, including electrochemical removal (Gupta et al., 2007), electrochemical degradation (Fan et al., 2008), coagulation and flocculation (Zonoozi et al., 2009), membrane separation (Sachdeva et al., 2009), sonochemical degradation (Abbasi and Asl, 2008), photochemical degradation (Sohrabi and Ghavami, 2008), photo-Fenton processes (Gupta et al., 2007), oxidation or ozonation (Malik and Saha, 2003).

The sorption process provides an attractive alternative treatment, especially if the sorbent is inexpensive and readily available (Gupta and Suhas, 2009). Activated carbon is the most popular sorbent, which has been used with great success. However, activated carbon is expensive and its regeneration and reuse make it more costly. In view of the high cost and associated problems of regeneration, there is a constant search for alternate low cost sorbents. According to Bailey et al. 1999 a sorbent can be considered low-cost if it requires little processing, is abundant in nature or is a by-product or waste material from another industry. Certain waste products from industrial and agricultural operations, natural materials and biosorbents represent potentially economical alternative sorbents. Many of them have been tested and proposed for dye removal. Such types of sorbents include orange and lemon peels (Rožič et al., 2014), pine tree leaves (Deniz and Karaman, 2011), clays (Auta and Hameed, 2012), rice hull ash (Chou et al., 2001), sugarcane bagasse lignin (Silva et al., 2011), fly ash (Rastogi et al., 2008) etc., which have all been used for the removal of various dyes from wastewaters. However, some of these sorbents do not have good adsorption capacities for anionic dyes because most have hydrophobic or anionic surfaces. Hence, there is a need to find more effective sorbents. In the present study, biomass fly ash was used as sorbent for the removal of CR from its aqueous solutions. The influence of experimental parameters such as contact time and initial CR concentrations was studied. Kinetics of sorption process was evaluated at different initial CR dye concentrations.

Materials and methods

Sorbent - biomass fly ash

All sorption experiments were performed on biomass fly ash (BFA), by-product generated during mixed wood biomass combustion in 1 MW electric power facility in Udbina, Croatia. The amount (wt. %) of main and minor elements in biomass fly ash was

determined by Energy Dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF), EDX-800 HS, Shimadzu, Japan. Concentration (mg/kg) of trace elements in the biomass fly ash was determined, after microwave digestion, by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, ELAN DRC) and atomic absorption spectrometry (AAS AANALYST 600, PERKIN ELMER, SAD). The results of chemical analysis of investigated biomass fly ash are presented in Table 1 and Table 2.

Table 1. Main and minor elements in biomass fly ash (BFA) sample (wt. %)

Sample	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO
BFA	0.415	3.90	2.05	4.60	2.33	19.1	2.06	1.54	10.2	45.9

Table 2. Concentration (mg/kg) of trace elements in biomass fly ash sample

Sample	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	As	Hg
BFA	76.4	89.6	102	28.0	13.1	2.38	3.34	0.031

Particle size distribution of biomass fly ash was determined by sieving the sample on an automatic sieve shaker (model AS200 basic, manufacturer Retsch, Germany) through stainless steel sieves using a stack of nested sieves (DIN/ISO 3310-1) with the following aperture size: 32, 50, 63, 125, 212 and 250 µm. The weight of each size fraction was recorded and the percent distribution of weight in each fraction was calculated.

The particle sizes of biomass fly ash were < 32 µm (2.22 wt. %), 32-50 µm (9.52 wt. %), 50-63 µm (2.66 wt. %), 63-125 µm (22.0 wt. %), 125-212 µm (37.9 wt. %), 212-250 µm (8.20 wt. %), and > 250 µm (17.5 wt. %).

Sorbate - Congo red

Congo red contains an azo (-N=N-) chromophore and an acidic auxochrome (-SO₃H) associated with the benzene structure (Fig. 1). The acidic diazo dye Congo red is a sodium salt of 3,3'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(4-aminonaphthalene-1-sulfonic acid) (C.I. No. 22120, Direct red 28, formula: C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂; molecular weight: 696.66 g/mol).

A stock solution of CR dye was prepared (100 mg/L) by dissolving a required amount of dye powder in deionized water. Experimental solutions of different dye concentrations were prepared by diluting the stock solution with suitable volume of deionized water to obtain desired concentration, ranging from 10 to 80 mg/L.

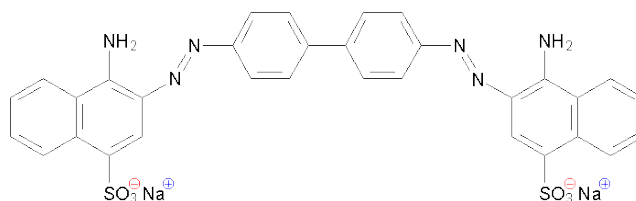


Fig. 1. Molecular structure of Congo red dyestuff

Batch sorption experiments

The sorption of CR on biomass fly ash was investigated in batch mode sorption equilibrium experiments. All batch experiments were carried out in 50 mL flasks containing a fixed amount of sorbent (200 mg) with 50 mL dye solution at a known initial concentration. The flasks were agitated at a constant speed of 300 rpm in an incubator shaker at 25 °C. The influence of contact time (15, 30, 60, 90, 120, 180 and 240 min) and initial dye concentration (10, 20, 40, 50, 60 and 100 mg/L) was evaluated during the present study. Samples were collected from the flasks at predetermined time intervals for analysing the residual dye concentration in the solution. Experiments were performed at 25 °C and quantity of CR remaining in the liquid phase after equilibration has been measured by means of UV/VIS spectrophotometer at $\lambda = 498$ nm. All experiments were conducted in triplicate.

In batch equilibrium tests, the difference between the initial and equilibrium mass concentrations of CR is used for calculation of the quantity of CR adsorbed on unit mass of biomass fly ash (BFA) (q , mg CR/g BFA), taking into consideration the data related to the BFA weight, volume and mass concentration of the solution. The amount of CR sorbed onto the biomass fly ash was calculated from the following expression:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

where q_e is the equilibrium CR concentration sorbed on the biomass fly ash (mg/g), V is the initial volume of the CR solution used (L), m is the mass of biomass fly ash used (g), γ_0 is the initial concentration of CR in the solution (mg/L) and γ_e is the concentration of CR in the solution at equilibrium (mg/L).

The procedure of kinetic sorption tests was identical to that of batch equilibrium tests, however the aqueous samples were taken at preset time intervals. The Congo red (CR) dye sorption at any time, q_t (mg/g), was calculated from the following equation:

$$q_t = \frac{(\gamma_i - \gamma_t)}{m} \cdot V \quad (2)$$

where γ_i (mg/L) is the initial concentration of CR, γ_t (mg/L) is the concentration of CR after period of time t (min); V (L) is the volume of the solution and m (g) is the mass of sorbent.

Results and discussion

Effect of contact time and initial dye concentration

In order to establish the optimal time for maximal removal of Congo red dye by biomass fly ash sorbent, the removal process was studied as a function of contact time. The effect of contact time on the removal of Congo red dye from aqueous solutions was investigated at different initial dye concentration onto BFA sorbent and results are presented in Fig. 2. The process of sorption over time can be described as following two different steps. The first step lasts 15-120 min and is characterised by the gradual increase in the amount of CR removed with increasing reaction time, until an equilibrium is reached. The second step is referring to the complete saturation of the BFA sorbent by the sorbed CR dye molecules: the plots of the three evaluated dye concentrations reached the maximum removal values at 120 min of shaking time.

The results show that sorption process reached equilibrium within 120 minutes. The amount of removed Congo red dye increased from 4.77 mg/g to 10.1 mg/g with increasing initial concentration of CR dye from 20 to 60 mg/L (Fig. 2).

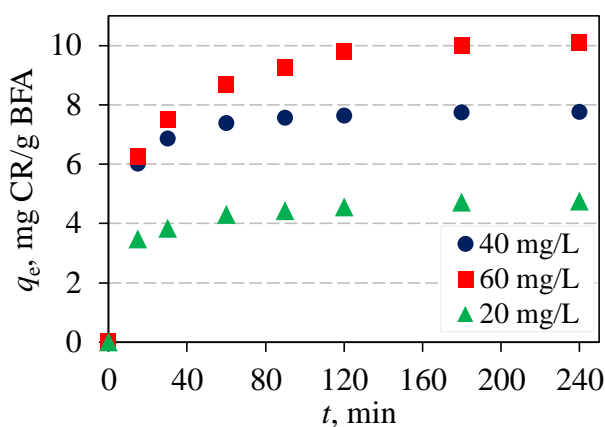


Fig. 2. Effect of contact time on Congo red dye removal by biomass fly ash (BFA) at various initial concentrations. Condition: m (BFA) = 200 mg, V (CR) = 50 mL, agitation speed = 300 rpm, T = 25 °C)

The effect of different initial dye concentrations on adsorption of CR is shown in Fig. 3. It can be seen from the plots of q_e versus γ_e that an increase in initial CR concentration leads to an increase in the adsorption capacity, q_e .

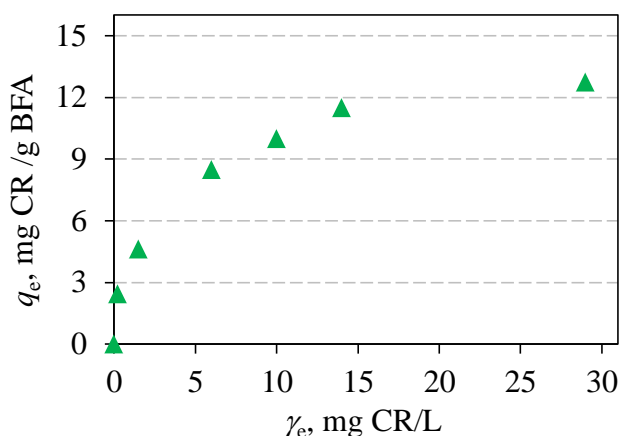


Fig. 3. Effect of initial dye concentration on sorption of Congo red by biomass fly ash (BFA).

Condition: $m(\text{BFA}) = 200$ mg, $V(\text{CR}) = 50$ mL, $t = 120$ min, $T = 25$ °C)

Sorption kinetic studies

Information on the kinetics of CR sorption is required to select the optimal condition for full scale batch CR removal processes. Sorption kinetics depends on the sorbate–sorbent interactions and experimental conditions. The kinetics of CR sorption was investigated by applying pseudo-first order and pseudo-second order model. The pseudo-first order model of Lagergren is described by the following equation (Lagergren and Svenska, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

where q_e and q_t are the amounts of CR, (mg/g) sorbed on sorbent at equilibrium and at time t , respectively and k_1 (min^{-1}) is the rate constant of the pseudo-first order sorption. Integrating Eq. (3) with the boundary conditions of $q_t = 0$ at $t = 0$ and $q_t = q_t$ at $t = t$, yields:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

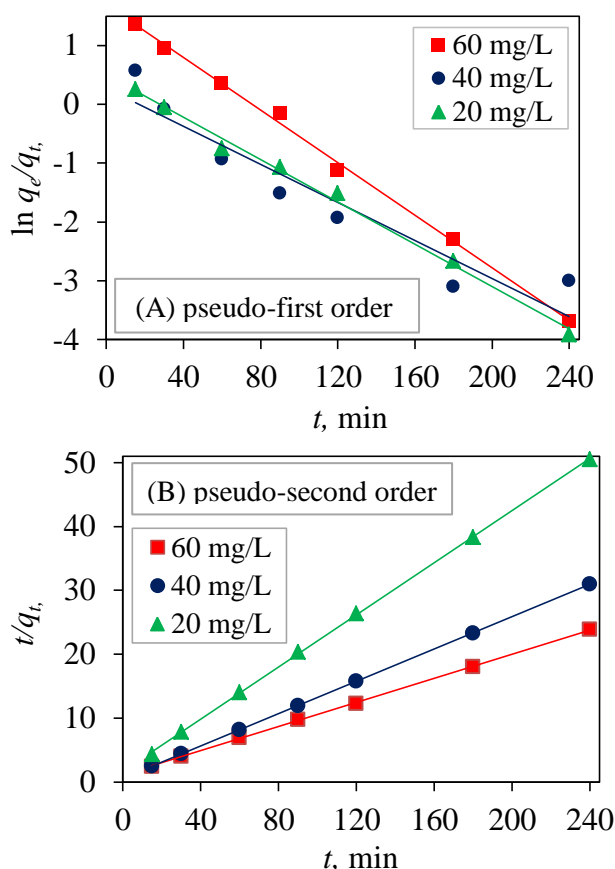


Fig. 4. Sorption of Congo red dye on biomass fly ash (A) pseudo-first order plots and (B) pseudo-second order plots

The kinetic data were further analyzed using Ho's pseudo-second order kinetic model. The pseudo-second order equation is represented as (Ho and McKay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

where q_e and q_t are the amounts of CR (mg/g) sorbed on sorbent at equilibrium and at time t , respectively and k_2 is the rate constant of pseudo-second order adsorption (mg/g min).

Integrating Eq. (5) for the boundary conditions $q_t = 0$ to $q_t = q_t$ and $t = 0$ to $t = t$, the following equation is obtained:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

A plot (Fig. 4 B) of t/q_t against t gives $1/q_e$ as the slope and $1/(k_2 q_e^2)$ as the intercept. The values of q_e , k_1 and R^2 obtained from the linear plots of Eq. (4) and q_e , k_2 and R^2 from the plots of Eq. (6) for the CR sorption on the biomass fly ash are reported in Table 3. It can be seen (Table 3) that for a pseudo-first order model, the linear correlation coefficient (R^2) is less than the pseudo-second order correlation coefficient (R^2). The correlation coefficients for the pseudo-second order kinetic model were very high ($R^2 > 0.99$) and the theoretical $q_{e,cal}$ values were closer to the experimental $q_{e,exp}$ values at all studied initial CR concentrations. This suggests that the sorption of Congo red on biomass fly ash might be controlled by a mechanism corresponding to the second-order model.

Table 3. The pseudo-first order and pseudo-second order sorption models' constants for Congo red sorption on biomass fly ash.

q_0 (mg CR/L)	$q_{e, exp}$ (μ g/g)	Kinetic model					
		Pseudo-first order			Pseudo- second order		
		k_1 (1/min)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	R^2
20	4.77	0.018	1.65	0.9945	0.025	4.89	0.9998
40	7.77	0.020	1.47	0.9426	0.029	7.91	0.9999
60	10.1	0.023	5.39	0.9979	0.008	10.6	0.9997

Sorption mechanism - intraparticle diffusion model

As the above two kinetic models could not definitely reveal the sorption mechanism as well as the rate controlling steps of the sorption process, intraparticle diffusion model according to Weber and Morris (Weber and Morris, 1963) was also applied in the present study. The intraparticle diffusion equation is expressed as:

$$q_t = k_{pi} \sqrt{t} + C_i \quad (7)$$

where k_{pi} (mg/g min^{1/2}), the rate parameter of stage i , is obtained from the slope of the straight line of q_t versus $t^{1/2}$. C_i , the intercept of stage i , gives an idea about the thickness of boundary layer, i.e., the larger the intercept, the greater the boundary layer effect. If

intraparticle diffusion occurs, then q_t versus $t^{1/2}$ will be linear and if the plot passes through the origin, then the rate limiting process is only due to the intraparticle diffusion. Otherwise, some other mechanism along with intraparticle diffusion is also involved. For a sorbate/sorbent sorption process, the sorbate transfer may include the step of either external mass transfer (film diffusion) or intraparticle diffusion, or both. The intraparticle diffusion plots of q_t against $t^{1/2}$ (Fig. 5) are multi-linear including three linear sections, which indicates that multiple steps take place during adsorption process (Janoš and Šmídová, 2005).

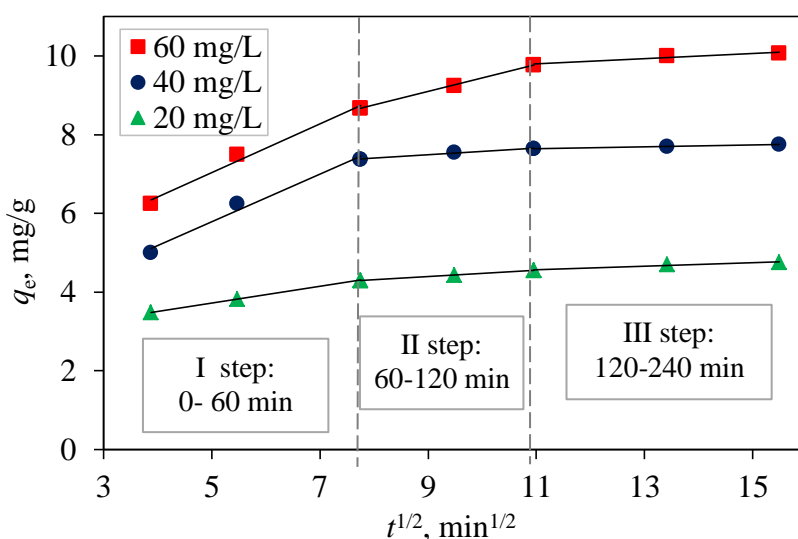


Fig. 5. Plot of intra-particle diffusion model for sorption of Congo red dye onto biomass fly ash at 25 °C

The first stage of sorption (section of the curve with a large slope) corresponds to transport of sorbate from the bulk solution to the external surface of sorbent by film diffusion, which is also called outer diffusion (or boundary layer diffusion). The second stage of sorption describes the gradual adsorption stage, corresponding to the diffusion of the sorbate from the external surface into the pores of the sorbent. This is called intraparticle diffusion or inner diffusion.

The third stage with a small slope indicates the final equilibrium stage: this step is considered to be very fast and thus cannot be treated as the rate-controlling step. Generally, the adsorption rate is controlled by outer diffusion or intra-particle diffusion or both.

Proceedings

It is clear from Fig. 5 that the rate controlling step of Congo red dye sorption on biomass fly ash involves complex processes, including outer diffusion (film diffusion) and intraparticle diffusion.

The model parameters obtained from the three stages of plots are listed in Table 4.

Table 4. Intraparticle diffusion model constants and correlation coefficients for sorption of Congo red dye on biomass fly ash

q_0 (mg/L)	Intraparticle diffusion								
	First stage of sorption			Second stage of sorption			Third stage of sorption		
	k_{p1} (mg/g min ^{1/2})	C_1	R^2	k_{p2} (mg/g min ^{1/2})	C_2	R^2	k_{p3} (mg/g min ^{1/2})	C_3	R^2
20	0.213	2.65	0.9999	0.078	3.69	0.9976	0.045	4.07	0.9472
40	0.605	2.76	0.9834	0.086	6.72	0.9886	0.022	7.41	0.9970
60	0.619	3.95	0.9865	0.343	9.06	0.9995	0.067	9.06	0.9472

According to intraparticle diffusion model, if the value of C is zero, it means that the rate of sorption is controlled by intraparticle diffusion for the whole sorption period. For all initial concentrations of CR dye, the values of C for each linear stage are not zero (Table 4), indicating that intraparticle diffusion was present as a part of diffusion process, but it is not the only rate-controlling step in all the stages (Toor and Jin, 2012). Additionally, q_t versus $t^{1/2}$ should be linear if intraparticle diffusion was involved in the sorption process.

Conclusions

- The investigation showed that biomass fly ash was a promising low cost sorbent for the removal of ionic, toxic and carcinogenic diazo dye (Congo red) from aqueous solutions over a wide range of concentrations.
- Congo red dye uptake was found to increase with increase in agitation time and CR initial concentration.
- Kinetic results of sorption CR on biomass fly ash were best described by the pseudo-second order kinetic model.
- The sorption of Congo red dye on biomass fly ash occurs through a combination of film and intraparticle mechanism.

References

- Abbasi, M.N., Asl, R. (2008): Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂, *J. Hazard. Mater.* 153, 942-947.
- Auta, M., Hameed, B.H. (2012): Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 198-199, 219-227.

-
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D. (1999): A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, 2469-2479.
- Chou, K.S., Tsai, J.C., Lo, C.T. (2001): The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash, *Bioresour. Technol.* 78, 217-219.
- Crini, G. (2006): Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97, 1061-1085.
- Deniz, F., Karaman, S. (2011): Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, *Chem. Eng. J.* 170 (1), 67-74.
- Fan, L., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G., Yang, F. (2008): Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model, *Dyes Pigments* 76, 440-446.
- Gupta, V.K., Jain, R., Varshney, S. (2007): Electrochemical removal of hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents, *J. Colloid Interface Sci.* 312, 292-296.
- Gupta, V.K., Suhas. (2009): Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review, *J. Environ. Manage.* 90 (8), 2313-2342.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998): The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.* 76, 822-826.
- Janoš, P., Šmídová, V. (2005): Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organomineral sorbent-iron humate, *J. Colloid Interface Sci.* 291, 19-27.
- Langergren, S., Svenska, B.K. (1898): Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Veternskapsakad Handlingar* 24 (4), 1-39.
- Malik, P.K., Saha, S.K. (2003): Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Sep. Purif. Technol.* 31, 241-250.
- Mondal, S. (2008): Methods of dye removal from dye house effluent-an overview, *Environ. Eng. Sci.* 25, 383-396.
- Nasuha, N., Hameed, B.H. (2011): Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chem. Eng. J.* 166, 783-786.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. (2009): Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents; a review, *J. Hazard. Mater.* 177 (1-3), 70-80.
- Rastogi, K., Sahu, J.N., Meikap, B.C., Biswas, M.N. (2008): Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone, *J. Hazard. Mater.* 158 (2-3), 531-540.
- Rožič, M., Senji, I., Miljanić, S. (2014): Methylene blue sorption characterisation onto orange and lemon peels, *The Holistic Approach to Environment* 4 (3), 97-110.
- Sachdeva, S., Kumar, A. (2009): Preparation of nonporous composite carbon membrane for separation of Rhodamine B dye, *J. Membr. Sci.* 329, 2-10.
- Shinde K.P., Thorat, P.R. (2013): Biodecolorization of diazo direct dye congo red by *Fusarium* sp. TSF-01, *Rev Res.* 2, 1-7.
- Silva, L.G., Ruggiero, R., Gontijo, P.M., Pinto, R.B., Royer, B., Lima, E.C., Fernandes, T.H.M., Calvete, T. (2011): Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, *Chem. Eng. J.* 168 (2), 620-628.
- Sohrabi, M.R., Ghavami, M. (2008): Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* 153, 1235-1239.
- Toor, M., Jin, B. (2012): Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.* 187, 79-88.
- Weber, W. J., Moris, J. C. (1963): Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (2), 31-60.

Proceedings

Zonoozi, M.H., Moghaddam, M.R.A., Arami, M. (2009): Coagulation/flocculation of dye containing solutions using polyaluminium chloride and alum, *Water Sci. Technol.* 59, 1343-1351.

HIDRAULIČKE, ENERGETSKE I HIDROLOŠKE KARAKTERISTIKE ODRŽIVIH SUSTAVA NAVODNJAVANJA: PRIMJER NOGOMETNOG KLUBA "OBREŠ", SVETI ILIJA, HRVATSKA

UDK: 626.811 : 796.028(038.94)

502.171:546.212(038.94)

Bojan Đurin*, Lucija Baić, Mirna Kuzik, Josip Matin

Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska

Originalni znanstveni rad

Sažetak

Problematika održivosti svakog modernog vodoopskrbnog sustava koji isporučuje vodu krajnjem korisniku podrazumijeva postizanje hidrauličke, energetske i hidrološke održivosti svih ulaznih i izlaznih pokazatelja toga sustava. Na primjeru budućeg projekta navodnjavanja lokalnog nogometnog kluba "Obreš" iz Svetog Ilije pored Varaždina prikazat će se nova, znanstveno inovativna i inženjerski primjenjiva metoda dimenzioniranja vodoopskrbnih sustava, a samim time i sustava navodnjavanja. Prikazani sustav navodnjavanja sastoji se od solarnog fotonaponskog sustava, crpki za vodu i od vodosprema, kao i od svih potrebnih cjevovoda te uređaja za navodnjavanje. Sustav navodnjavanja koristit će solarnu fotonaponsku energiju kao izvor električne energije za rad crpki. Crpke imaju funkciju precrcpljivanja vode u vodospremu, koja služi kao spremnik vode za navodnjavanje nogometnog terena. Za potrebe navodnjavanja koristit će se podzemna voda u kombinaciji s kišnicom. Spomenuti izvori energije i vode, kao i spomenuta metodologija dimenzioniranja doprinose ostvarenju sustavne održivosti sustava za navodnjavanje. Budući da se izgradnjom ovakvog sustava zadovoljavaju određeni ekonomski, društveni, kao i ekološki kriteriji održivosti, potrebno je dati i smjernice za višekriterijsku analizu jednog ovakvog sustava.

Ključne riječi: navodnjavanje, voda, energija, sustavna održivost, višekriterijska analiza

Uvod

Svaki vodoopskrbni sustav, ali i sustav za navodnjavanje ne može biti održiv bez održive opskrbe energijom i vodom. Šire gledajući, održiva opskrba energijom i vodom, a samim time i održivi urbani vodni sustavi najvažniji su za dugogodišnju nacionalnu sigurnost, učinkovitu klimatsku politiku, održivost prirodnih resursa i socijalnu dobrobit (Đurin, 2014). S obzirom na negativne klimatske promjene, povećanje i sve češće onečišćenje podzemnih i površinskih voda kao i smanjenje dostupnih izvora fosilnih goriva, koja se danas intenzivno koriste kao izvor energije, održivo korištenje vode i energije po sebi postaje imperativ (Đurin, 2015). Isto tako niti jedan sustav u svijetu ne može funkcionirati

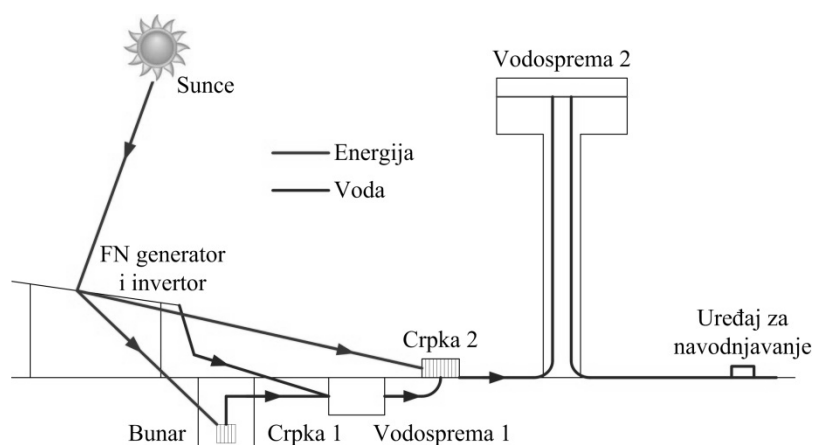
*bojan.djurin@gfv.hr

bez vode i energije, što podrazumijeva zadovoljenje hidrauličkih, energetske i hidroloških kriterija koji se mogu pojaviti tijekom rada takvih sustava.

U usporedbi sa svim ostalim obnovljivim izvorima energija, solarna fotonaponska (FN) energija je najpogodniji oblik za razne namjene u opskrbi vodom (Boizidi, 2013; Đurin & Margeta, 2014; Chandel et al., 2015; Bakelli et al., 2011; Ebaid et al., 2013; Ghoneim, 2006; Hamidat & Benyoucef, 2009; Đurin, 2014 i mnogi drugi). Stoga je primjena energije iz FN ćelija prikladna i za potrebe navodnjavanja (Đurin, 2015; Kelley et al., 2010), (Campana et al., 2015). Ovaj rad će na primjeru budućeg projekta navodnjavanja terena lokalnog nogometnog kluba "Obreš" iz Svetog Ilije pored Varaždina u Hrvatskoj prikazati novu metodologiju dimenzioniranja spomenutih sustava za navodnjavanje. Ta metoda, pod nazivom Metoda Kritičnog Perioda, predstavljena je i detaljno opisana u (Đurin & Margeta, 2014; Đurin, 2014) pri čemu je u ovom radu doručena za primjenu u navodnjavanju. Osim toga, u ovome radu bit će prikazane i smjernice za primjenu višekriterijskih metoda, koje daju nove poglede i mogućnosti odabira konačnog rješenja. Naime, uobičajene metode uspoređivanja dobivenih varijanti rješenja u pravilu se svode na njihovu ekonomsku usporedbu. Međutim, osim ekonomskih, u obzir je potrebno uključiti i ostale kriterije kao što su: društveni, ekološki te mnogi drugi (Behzadian et al., 2010).

Teorija i metodologija

U razmatranom primjeru (Slika 1) FN ćelije, koje tvore FN generator, koriste se za pretvorbu Sunčevog zračenja u odgovarajući oblik energije (istosmjernu struju), koja se pretvara pomoću invertora u izmjeničnu struju potrebnu za pokretanje crpke. Dostupna insolacija E_s , tj. električna energija $P_{el, FN}$ određuje period rada crpne stanice s jednakom brzinom za vrijeme dnevnog rada. Potrebno je postaviti minimalno dvije crpke iz sigurnosnih i tehnoloških razloga. Prva crpka 1 (bunarska crpka) koristi se za crpljenje vode iz bunara koja se nakon toga crpi u vodospremu 1. U toj vodospremi skuplja se i kišnica (oborinska voda) s postojećih krovova i FN ćelija preko utora za ispuštanje vode u spremniku 1. Ako su krov ili FN ćelije na dovoljnoj visini, skupljanje kišnice provesti će se djelovanjem gravitacije (slobodni pad).

**Slika 1.** Shematski prikaz analiziranog sustava za navodnjavanje**Fig. 1.** Schematic view of the analyzed irrigation system

U slučaju da takav dotok vode nije moguć, treba postaviti crpku koja će imati funkciju precrcpljivanja. Bitno je napomenuti kako se vodosprema 1 ne koristi kao crpni bazen ili vodosprema s uobičajenom funkcijom ujednačavanja dotoka i potrošnje iz razloga što obje crpke rade kada je intenzitet sunčevog zračenja na svojoj optimalnoj operativnoj razini. To znači da su u toj vodospremi satni odnosno dnevni dotoci vode jednaki satnima odnosno dnevnim izlazima vode i ne postoji potreba za osiguranjem volumena vodospreme za izjednačenje dotoka i izlaza vode iz vodospreme. Drugim riječima, vodosprema 1 je većim dijelom protočna. Dakle, voda se površinski crpi crpkom 2 iz spremnika 1 u spremnik 2 gdje se prikuplja i kasnije distribuira na područje koja se navodnjava. Distribucija vode iz vodospreme do mjesta navodnjavanja u Varijanti 1 odvija se djelovanjem slobodnog tečenja (gravitacije) jer se vodosprema nalazi na određenoj visini iznad površine tla čime se postiže potreban tlak vode. U svakom slučaju, bitno je osigurati potreban volumen vodospreme 2, odnosno volumen vode koji je potreban da bi se zadovoljile potrebe navodnjavanja. Ova količina može biti zadovoljena crpljenjem podzemne vode uz dodatak određene količine kišnice. Međutim, smatra se kako će dodatna količina kišnice biti znatno manja od planirane količine vode koja se crpi iz bunara stoga se ona ne predviđa za prikupljanje u spremniku 2. Kišnica ima poboljšavajuću funkciju prilikom miješanja s podzemnom vodom, a to ju u konačnici čini pogodnijom za navodnjavanje. Osim toga, ta količina vode u određenoj mjeri rasterećuje i vodonosni sloj. Posljednji dio promatranog sustava uključuje izlazne cjevovode iz spremnika s vodom koji se spajaju s uređajem za navodnjavanje ili s cijevnim sustavom navodnjavanja. Metoda Kritičnog Perioda (Đurin & Margeta, 2014; Đurin, 2014) uključuje postupak dimenzioniranja svih dijelova analiziranog sustava za navodnjavanje: FN sustava, crpki i vodospreme. Pri tome je dimenzioniranje svakog navedenog dijela zasnovano na kritičnom

periodu rada svakoga od njih. Period bilanciranja t_b za crpljenje (ulazak) vode u vodospremu i izlazak vode iz vodospreme je u pravilu jedan dan, a može biti do nekoliko dana, obično ne više od pet dana, ($t_b = 1$ do 5 dana). Dulji period bilanciranja smanjuje stohastičnost Sunčevog zračenja i povećava pouzdanost dobivenog rješenja.

Na početku analize treba se definirati dnevna količina vode za potrebe navodnjavanja V_{dnevno} (m^3/dan), u skladu s karakteristikama vegetacije, odnosno režima potrošnje vode tijekom analiziranih mjeseci planiranog razdoblja. Nakon toga određen je režim dnevne potrošnje vode $V_{samo,t}$ (m^3/h) u periodu od $t = 1, 2, \dots, 24$ sati (dnevni režim potrošnje vode). Usvojeno je da se isti režim koristi za svaki dan tijekom perioda potrošnje vode kroz godinu.

Na temelju dobivenih vrijednosti, određena je minimalna potrebna veličina odnosno snaga FN sustava $P_{el, FN}$, koja omogućuje potreban dotok vode u kritičnom periodu. Zbog samog opsega i svrhe ovoga rada, izrazi nužni za proračunavanje svih potrebnih veličina neće se navoditi i objašnjavati, već se mogu pronaći u (Đurin & Margeta, 2014; Đurin, 2014). Na temelju odabranih/izračunatih početnih vrijednosti, $P_{el, PV}$ i V_{CS} , koje zadovoljavaju potrošnju vode V_{dnevno} u planiranom razdoblju, minimalna potrebna veličina $P_{el, FN}^*$ određena je iz utvrđenih razlika $\Delta V_{tb,i}$:

$$\Delta V_{tb,i} = V_{CS,tb,i} - V_{dnevno,tb,i} \quad (1)$$

određeni period bilanciranja t_b .

Kritični dan/period za dimenzioniranje FN generatora utvrđen je minimizacijom iz minimalnih dnevnih razlika:

$$\min \Delta V_{tb,i} = t_{Pel, FN, tb,i}^* \quad (2)$$

gdje je $\Delta V_{tb,i}$ za praktične svrhe jednak 0.

Potreban volumen vodospreme 2, V , dobiven je uobičajenim postupkom dimenzioniranja vodospreme, odnosno korištenjem Ripleyeve metode (Đurin, 2014). Općenito, kritičan dan/razdoblje za dimenzioniranje volumena spremnika $t_{V, tb,i}^*$ je dan s maksimalnim zahtjevima za vodom i najkraćim trajanjem Sunčevog zračenja potrebnog za rad crpne stanice, pod uvjetom da je insolacija toga dana $E_{s(i)}$ dovoljno visoka. Kritični dan/razdoblje za dimenzioniranje crpne stanice $t_{CS, tb,i}^*$ također se poklapa s istim kritičnim danom. Na temelju navedenoga, potrebni volumen V^* za svaki period bilanciranja t_b dobiven je maksimizacijom s obzirom na pripadni kritični dan:

$$V^* \geq \max V_{tb,i} \Rightarrow t_{V, tb,i}^* \quad (3)$$

U pravilu, kritičan dan $t_{V, tb,i}^*$ odnosi se na dan u kojem je dnevno trajanje Sunčevog zračenja T_s , koje je pogodno za crpljenje, kraće tijekom analizirane godine. Ista situacija vrijedi i za kapacitet crpnih stanica:

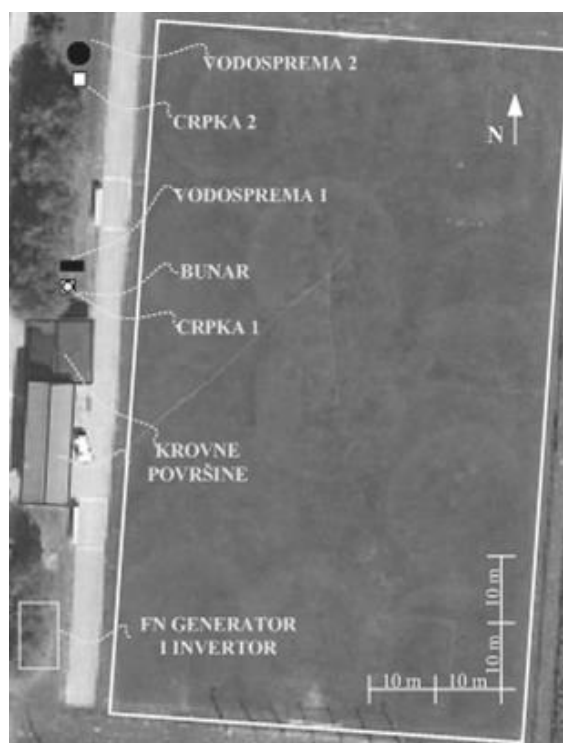
$$Q_{CS}^* \geq \max Q_{CS} \Rightarrow t_{PS, tb,i}^* \quad (4)$$

Dnevna količina vode potrebna za navodnjavanje V_{dnevno} (m³/dan) dobiva se najvećim dijelom crpljenjem podzemne vode i u manjoj mjeri prikupljanjem oborinske vode.

Rezultati i rasprava

Lokacija

Projekt održivog navodnjavanja za lokalni nogometni klub "Obreš", planira se ostvariti na teritoriju općine Sveti Ilija, u blizini grada Varaždina, Hrvatska. Slika 2 pokazuje položaj svih elemenata analiziranog sustava za navodnjavanje. Prema preporukama iz literature (Ghoneim, 2006) i položaju promatranog područja, azimut (kut pružanja) FN generatora je u smjeru juga, dok kut nagiba iznosi 15°. Podzemna voda, koja će se koristiti za navodnjavanje, nalazi se u plitkim slojevima na dubini od 5 m. Korištenje postojećeg bunara iz kojega se crpila voda za navodnjavanje pokazalo je da vodonosni sloj može zadovoljiti sve potrebe za vodom.

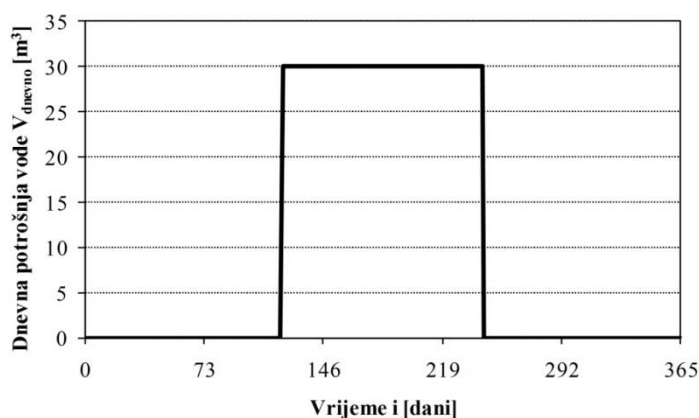


Slika 2. Tlocrtni shematski prikaz nogometnog terena sa svim dijelovima sustava za navodnjavanje (preoblikovano iz Google maps, 2016)

Fig. 2. The ground plan schematic view of a football pitch with all parts of the irrigation system (modified from Google maps, 2016)

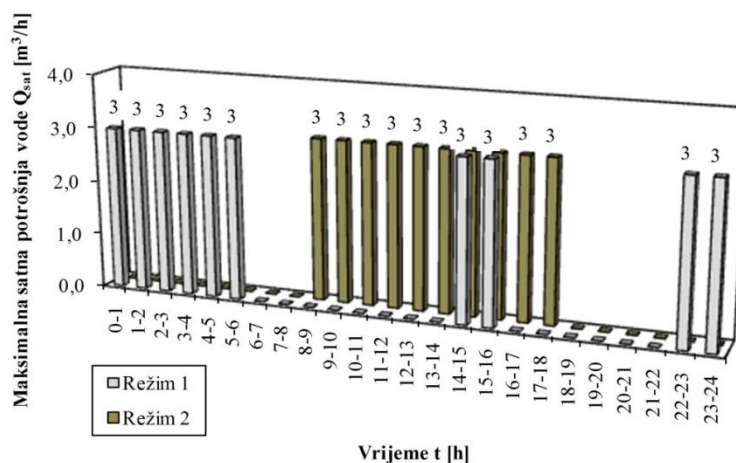
Proceedings*Ulazni podaci*

Prema preporukama iz literature (Buy Irrigation, 2015) i stvarnim potrebama, usvojena dnevna potreba za vodom (potrošnja) V_{dnevno} od svibnja do kolovoza, i unutar tih 4 mjeseca iznosi 30 m^3 (Slika 3). Nogometni teren se ne navodnjava tijekom ostalog razdoblja u godini. Postoje dva dnevna režima potrošnje vode, to jest režima izlaza vode iz vodospreme, Slika 4.



Slika 3. Godišnji režim navodnjavanja nogometnog terena

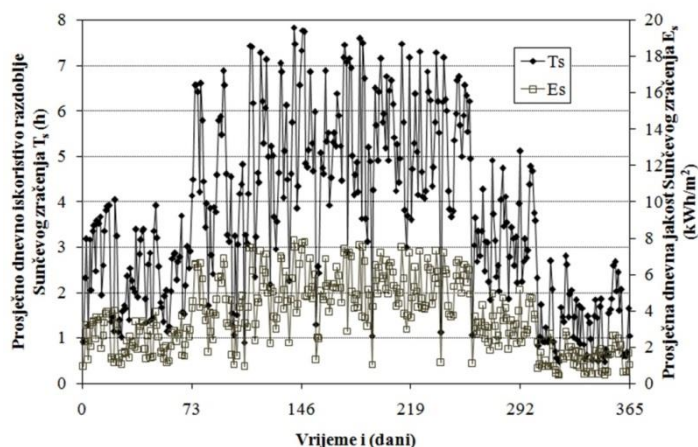
Fig. 3. Yearly regime of irrigation of football pitch



Slika 4. Dnevni režimi navodnjavanja nogometnog terena

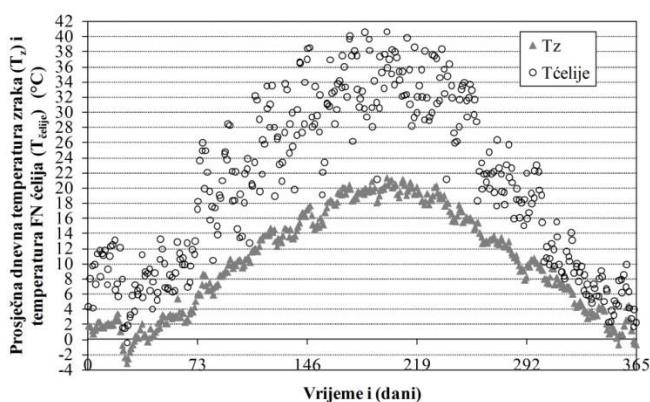
Fig. 4. Daily regimes of irrigation of football pitch

Režim 1 je povoljniji ako je teren korišten tijekom dana, a u konačnici navodnjavanje noću pogodnije je i za zelene površine igrališta. Režim 2 je praktičniji ukoliko se uzme u obzir opasnost krađe opreme za navodnjavanje kao i potreba da se uspostave sigurnosne mjere za sprječavanje takvih događaja (alarmi, fizička zaštita). Slika 5 prikazuje prosječnu dnevnu jakost Sunčevog zračenja i iskoristivo razdoblje (trajanje) Sunčevog zračenja, dok Slika 6 pokazuje prosječnu dnevnu temperaturu zraka i solarnih ćelija za promatrano područje (DHMZ, 2015; SODA, 2016).



Slika 5. Prosječna dnevna jakost Sunčevog zračenja i iskoristivo dnevno razdoblje (trajanje) Sunčevog zračenja

Fig. 5. Average daily insolation intensity and usable daily period (duration) of insolation



Slika 6. Prosječna dnevna temperatura zraka i FN ćelija

Fig. 6. Average daily temperature of air and PV cells

Dobiveni rezultati i rasprava

S obzirom na namjenu i opseg ovoga znanstvenoga rada, postupak dimenzioniranja provest će se korištenjem Metode Kritičnog Perioda za razdoblje uravnoteženja od samo jednog dana ($t_b = 1$ dan). Kritični dani za dimenzioniranje svih dijelova podsustava dobiveni su prema jednadžbama (2 - 4) i oni su jednaki za sve podsustave; za podsustav FN: $t_{Pel, FN, tb, i}^* = 239$. dan, za podsustav V $t_{V, tb, i}^* = 239$. dan i za podsustav CS $t_{CS, tb, i}^* = 239$. dan. U pravilu, kritični dani se razlikuju, (Đurin & Margeta, 2014). Međutim, u ovom primjeru utvrđeno je da se kritični periodi poklapaju, što se opravdava konstantnim režimom potrošnje vode. Uzimajući u obzir proračunate/usvojene gubitke tlaka u svim cjevovodima, osiguranu visinu za sprječavanje kavitacija, kao i potreban tlak od 3.5 bara za rad uređaja za navodnjavanje (Buy Irrigation, 2015), usvojena visina nosivog stupa vodospreme je 50 m, dok za cijevi usvojeni/proračunati promjeri iznose 5 cm. Cijevi su od lijevanog željeza, pogonski koeficijent hrapavosti iznosi 0.11 mm. Ukupna izračunata manometarska visina potopne crpke za zdenac (s uključenim ukupnim gubicima tlaka, kao i sa sigurnosnom visinom za sprječavanje kavitacije) iznosi 10 m. Minimalna, odnosno maksimalna brzina tečenja vode u ulaznim cjevovodima u oba rezervoara kreće se u rasponu od 0.5 m/s do 2 m/s s obzirom na minimalne (3.75 m³/h) i maksimalne (15 m³/h) satne vrijednosti protoka vode u vodospremi 1 i 2. To znači da je usvojeni kapacitet za obje crpke 15 m³/h. Veličine potrebnih snaga podsustava "FN generator + inverter", "Vodosprema" i "Crpna stanica" prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Veličine dijelova sustava navodnjavanja

Table 1. Sizes of the parts of irrigation system

Podsustav	Veličina
FN generator	7800 (W)
FN inverter	7800 (W)
Crpka 1	700 (W)
Crpka 2	3500 (W)
Vodosprema 1	11 (m ³)
Vodosprema 2	24 (m ³)
Nosivi stup za vodospremu	50 m
Bunar	5 m
Uređaj za navodnjavanje sa opremom	-
Cijevi	100 m

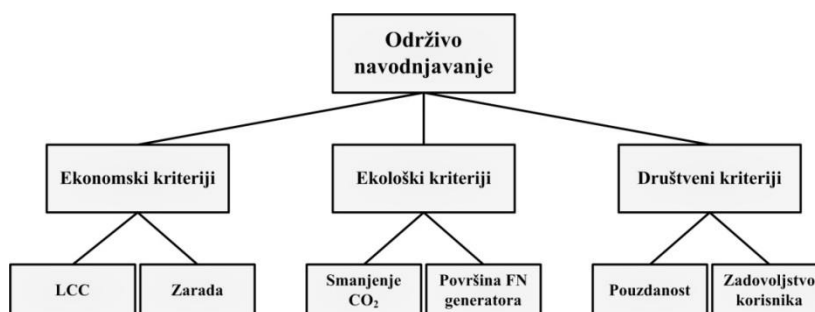
Potrebno je napomenuti kako je veličina vodospreme 1 usvojena s obzirom na srednje maksimalne mjesečne vrijednosti mjerenih visina oborina od svibnja do kolovoza unutar promatranog razdoblja od 10 godina (od 2004. do 2013.), koje u prosjeku iznose i iznosi 28 mm (DHMZ, 2015). Uzevši u obzir i proračun maksimalne visine oborina, koristeći Gumbelovu raspodjelu i povratni period od 10 godina, pri čemu dobivena visina iznosi 22

mm, usvojilo se 28 mm. Budući da se oborinska voda sakuplja s raspoloživih površina krovova (350 m²), kao i s površine FN čelija (52 m²), proračunata količina oborinske vode koja se može pojaviti iznosi 11 m³. Iz tih razloga potrebno je osigurati određeni kapacitet rezervoara 1 koji je jednak upravo toj količini ekstremnih oborina.

Također, treba uzeti u obzir da je sustav u radu u periodu od 5. do 8. mjeseca, tako da tijekom tog perioda postoji višak električne energije koja se može distribuirati u elektroenergetsku mrežu ili koristiti u neke druge svrhe. Ta količina energije iznosi godišnje 4214 kWh. U razdoblju kada sustav navodnjavanja nije u pogonu (od studenog do travnja slijedeće godine) FN sustav proizvodi električnu energiju koja se može koristiti u prethodno navedene svrhe (4550 kWh godišnje). Prema tome, ukupni godišnji višak proizvedene električne energije iznosi 8764 kWh odnosno njezina godišnja prodajna cijena iznosi 613 € (s PDV-om), (Đurin & Margeta, 2014). Ako bi se višak proizvedene električne energije koristio za crpljenje vode u druge svrhe (navodnjavanje drugih površina, voćnjaka, staklenika i sl.), tada bi se na godišnjoj razini moglo precrpiti 34 928 m³ vode, što znači 16 142 m³ tijekom perioda navodnjavanja (od svibnja do kolovoz) i 18 786 m³ u preostalom dijelu godine.

Smjernice za višekriterijsku analizu

Postizanje sustavne održivosti svakog vodoopskrbnog sustava pa tako i sustava za navodnjavanje podrazumijeva zadovoljenje ne samo ekonomskih kriterija, već i društvenih, ekoloških, pravnih, političkih i ostalih kriterija (Slika 7). Budući da bi višekriterijska analiza izašla iz opsega i namjene ovog rada, prikazati će se samo predložena hijerarhijska struktura ciljeva i kriterija koji definiraju višekriterijsku analizu rangiranja i konačne odluke između više dobivenih varijanti rješenja. Pri tome se prvenstveno misli na dobivene varijante rješenja za dulje periode bilanciranja, ali i na slučaj usporedbe i odabira optimalne varijante ukoliko bi se radila usporedba s klasičnim sustavom za navodnjavanje, kao i u slučaju usporedbe varijanti koje koriste različite obnovljive izvore energije, itd.



Slika 7. Hijerarhijska struktura analiziranog problema
Fig. 7. The hierarchical structure of the analyzed problem

Ekonomski kriteriji definiraju se preko troškova životnog ciklusa sustava za navodnjavanje (*LCC-Life Cycle Costs*) i preko zarade od prodaje viška proizvedene energije. Ekološki kriteriji definirani su količinom CO₂, koja se ne bi ispustila u atmosferu u slučaju korištenja FN energije umjesto konvencionalne energije. Kao jedan od ekoloških kriterija uzima se i veličina površine koju zauzima FN generator (FN ćelije). To je naročito važno ukoliko se radi o urbanim površinama gdje navedeno predstavlja uzurpaciju prostora ukoliko se FN ćelije ne mogu postaviti na krovove objekata radi nedovoljne površine ili zauzetosti prostora. Za ovaj rad, usvojeni društveni kriteriji podrazumijevaju pouzdanost rada sustava navodnjavanja te vizualni izgled sustava za navodnjavanje, što podrazumijeva da će se ti kriteriji definirati opisno (kvalitativno).

Zaključci

Provedena analiza, odnosno prikazani koncept mogućnosti sustavnog korištenja vode i energije u ruralnom području, daju stvaran i ostvariv uvid u mogućnosti primjene FN energije za potrebe navodnjavanja. Pokazalo se da opisana i primijenjena metodologija projektiranja sustava za navodnjavanje, odnosno Metoda kritičnog perioda zadovoljava hidrauličke, energetske i hidrološke kriterije. Ovo rješenje može se primijeniti i za navodnjavanja u području urbanih sredina, kao i za rješenja vodoopskrbe urbanih i ruralnih područja. Pri tome su moguće kombinacije sa korištenjem energije iz klasične elektroenergetske mreže, kao i kombinacije sa ostalim obnovljivim izvorima energije koji su na raspolaganju. Također se omogućuje korištenje viška proizvedene električne energije u druge svrhe, kao što je rasvjeta, rad različitih električnih uređaja ili se višak može distribuirati/prodavati u klasičnu elektroenergetsku mrežu. Primjena metodologije opisane u radu rezultira racionalnijim dimenzioniranjem cijelog sustava navodnjavanja s ciljem postizanja održivosti sistematskog korištenja vode i energije. Prikazano rješenje je u skladu s aktualnom legislativom i smjernicama vezanim uz klimatske promjene, kao što je primjerice Target 20-20-20 (European Commission, 2009) i dr. (European Commission, 2014).

Literatura

- Bakelli, Y., Hady, A. A., Azoui, B. (2011): Optimal sizing of photovoltaic pumping system with water tank storage using LPSP concept, *Solar Energy* 85 (2), 288-294.
- Behzadian, M., Kazemzadeh, R.B., Albadvi, A., Aghdasi, M. (2010): PROMETHEE: A comprehensive literature review on methodologies and applications. *European Journal of Operational Research* 200 (1), 198-215.
- Boizidi, B. (2013): New sizing method of PV water pumping systems, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 4, 1-10.
- Buy Irrigation, <https://buyirrigation.wordpress.com/tag/football-pitch-irrigation/> (Datum pristupa: 28.7.2015).

- Campana, P. E., Li, H., Zhang, J., Zhang, R., Li, J., Yan, J. (2015): Economic optimization of photovoltaic water pumping systems for irrigation, *Energy Conversion and Management* 95, 32-41.
- Chandel, S. S., Nagaraju, Naik, M., Chandel R. (2015): Review of solar photovoltaic water pumping system technology for irrigation and community drinking water supplies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49, 1084-1099.
- Državni hidrometeorološki zavod Hrvatske (DHMZ), meteorološki i hidrološki podaci za Varaždin od 2004. do 2014., DHMZ: Zagreb, Hrvatska, 2015.
- Đurin, B. (2014): Održivost rada urbanog vodoopskrbnog sustava, Doktorska disertacija, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Sveučilište u Splitu, Split, Hrvatska.
- Đurin, B. (2015): Sustainable Water and Energy Use for Irrigation Demands. U: WCST-2015 - Proceedings of World Congress on Sustainable Technologies (WCST-2015), Shoniregun, C., Akmayeva, G. (ur.), London, Velika Britanija, pp. 116-122.
- Đurin, B., Margeta, J. (2014): Analysis of the possible use of solar photovoltaic energy in urban water supply systems, *Water* 6 (6), 1546-1561.
- Ebaid, M., S. Y., Qandil, H., Hammad, M. (2013): A unified approach for designing a photovoltaic solar system for the underground water pumping well-34 at Disi aquifer, *Energy Conversion and Management* 75, 780-795.
- European Commission, (2009.): Directive 2009/29/EC, Brisel, Belgija.
- European Commission, (2014.): 2030 framework for climate and energy policies, Brisel, Belgija.
- Ghoneim, A. A. (2006): Design optimization of photovoltaic powered water pumping system, *Energy Conversion and Management* 47 (11-12), 1449-1463.
- Google maps, location of Sveti Ilija and football field F.C. Obreš, <https://www.google.hr/maps/>, (Datum pristupa: 20.7.2015).
- Hamidat, A., Benyoucef, B. (2009): Systematic procedures for sizing photovoltaic pumping system, using water tank storage, *Energy Policy* 37 (4), 1489-1501.
- Kelley, L.C., Gilbertson, E., Anwar Sheikh, E., Eppinger, A., Dubowsky, S.D. (2010): On the feasibility of solar-powered irrigation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 14 (9), 2669-2682.
- SODA-Solar Radiation Data-Solar Energy Services for Professionals, http://www.soda-is.com/eng/services/services_radiation_free_eng.php (Datum pristupa: 2.8.2015).

HYDRAULIC, ENERGETIC AND HYDROLOGICAL CHARACTERISTICS OF SUSTAINABLE IRRIGATION SYSTEMS: AN EXAMPLE OF FOOTBALL CLUB "OBREŠ", SVETI ILIJA, CROATIA

Bojan Đurin^{*}, Lucija Baić, Mirna Kuzik, Josip Matin

University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering, Hallerova aleja 7, HR-42000 Varaždin, Croatia

Original scientific paper

Summary

The issue of sustainability of any modern water supply system that supplies water to the end user implies achieving hydraulic, energetic and hydrological sustainability of all input and output parameters of the system. A new, scientifically innovative and, in terms of engineering, applicable method for dimensioning of water supply systems, and therefore the irrigation system, will be shown on the example of the future irrigation project of the local football club "Obreš" from Sveti Ilija near Varaždin. The presented irrigation system consists of a solar photovoltaic system, water pumps and water reservoirs, including all pipelines and machines for irrigation. The irrigation system will use solar photovoltaic energy as the source of electric energy for pump operation. The pumps have the function of re-pumping water into the water reservoir which serves as water storage for watering the football field. Groundwater in conjunction with rainwater will be used for this purpose. The previously mentioned sources of energy and water, as well as the sizing methodology, contribute to a systematic sustainability of the irrigation system. Given that the construction of such system meets certain economic, social and ecological sustainability criteria, it is necessary to give guidelines for the multi-criteria analysis of such system.

Keywords: irrigation, water, energy, systematic sustainability, multi-criteria analysis

DEFLUORIZACIJA VODE AKTIVNIM UGLJENOM

UDK: 628.161.2 : 661.482

628.356

Maja Ergović Ravančić^{1*}, Mirna Habuda-Stanić²

¹Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, 34000 Požega, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Pregledni rad

Sažetak

Povišene koncentracije fluorida u vodi za piće predstavljaju globalni zdravstveni problem budući da više od 250 milijuna ljudi diljem svijeta konzumira vodu u kojoj koncentracija fluorida prelazi 1,5 mg/L što je prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije te Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u vodi za piće. Navedeni problem posebno je izražen u nerazvijenim zemljama, međutim ne zaobilazi ni industrijski razvijene zemlje.

Aktivni ugljen je najčešće korišten adsorbens za pročišćavanje voda zbog mogućnosti učinkovitog uklanjanja različitih organskih i anorganskih onečišćenja iz vode, a mnoga istraživanja pokazuju da se adsorpcijski kapaciteti pojedinih aktivnih ugljena dodatno mogu povećati provedbom različitih modifikacija kojima se mijenja struktura aktivne površine čime se povećava njegov adsorpcijski kapacitet.

Cilj ovoga rada je detaljno prikazati mogućnost i učinkovitost upotrebe pojedinih vrsta aktivnog ugljena kao adsorbensa za uklanjanje povišenih koncentracija fluorida iz vode za piće.

Ključne riječi: fluoridi, voda, aktivni ugljen, defluorizacija, adsorpcija

Uvod

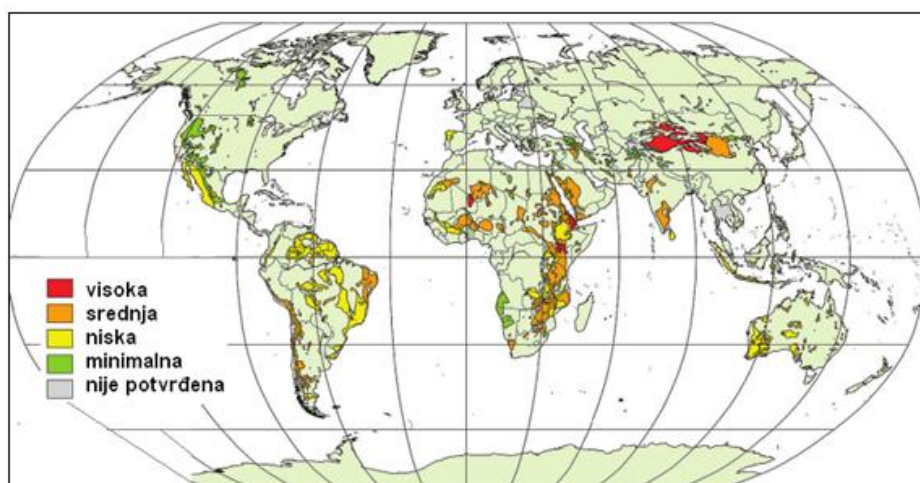
U prirodi se fluor pojavljuje isključivo u spojevima s obzirom da je najreaktivniji halogeni element. U zemljinoj kori se uglavnom nalazi u obliku fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), fluorita (CaF_2) te kriolita (Na_3AlF_6) s udjelom od 0,065 % (Rajković i Novaković, 2007; Patil i Ingole, 2012).

Koncentracija fluorida u površinskim i podzemnim vodama stoga ovisi upravo o dostupnosti i topljivosti minerala bogatih fluoridima s kojima voda dolazi u doticaj kao i poroznosti stijena, brzini protjecanja vode, temperaturi i pH vrijednosti vode te koncentraciji kalcijevih iona prisutnih u vodi (Patil i Ingole, 2012).

Fluoridi su prisutni u svim vodama u različitim koncentracijama. Morska voda obično sadržava oko 1 mg/L, dok riječna i jezerska voda sadrže manje od 0,5 mg/L fluorida. U podzemnim vodama koncentracija fluorida može biti vrlo različita budući da ovisi o prirodi stijena i minerala koji sadrže fluoride, a s kojima voda dolazi u doticaj.

* mergovic@vup.hr

Podzemne vode s povišenim koncentracijama fluorida uglavnom se pojavljuju u geografskim pojasevima koji obuhvaćaju sedimente morskog podrijetla u planinskim područjima te vulkanske i granitne stijene (Slika 1) gdje su zabilježene maksimalne koncentracije fluorida koje dosežu do 2800 mg/L (WHO, 2006).



Slika 1. Rasprostranjenost fluorida u podzemnim vodama (Margat i Gun, 2013)

Fig. 1. World map showing distribution of fluoride in groundwaters (Margat and Gun, 2013)

Pored navedenog, značajan doprinos pojavi povećanih koncentracija fluorida u vodnim resursima svakako su i područja s intenzivnim industrijskim aktivnostima te primjena različitih sredstava za zaštitu bilja (Birkle i Merkel, 2000).

Globalni zdravstveni problem koji pogađa više od 250 milijuna ljudi diljem svijeta uzrokovan je upravo povišenim koncentracijama fluorida u vodi za piće. Prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006) te Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013) maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u vodi za piće 1,5 mg/L.

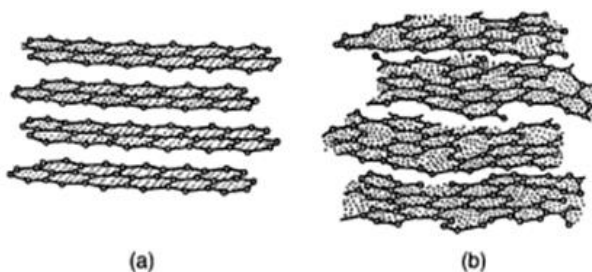
Unos prekomjerne koncentracije fluorida u organizam uzrokuje brojne zdravstvene probleme koji se u većoj ili manjoj mjeri manifestiraju različitim pojavama. Od ukupne količine fluorida koji se unesu u organizam čak se 75 do 90 % apsorbira. Dokazana je značajna ovisnost između unosa fluorida iz vode i rasprostranjenosti zubne fluorozе za koju su karakteristične promjene na zubnoj caklini (Mandinić i sur., 2010). Koštana fluorozа je bolest je koja također nastaje prekomjernim unosom fluorida u organizam, a manifestira se otežanim hodaњem budući da zahvaća uglavnom kosti vrata, koljena i ramena. U kasnoj fazi uzrokuje propadanje kostiju, paralizu, karcinom kostiju te izrazito oštećenje mišićnog i živčanog sustava (Meenakshi i Meheshwari, 2006). Također

izloženost povećanim koncentracijama fluorida u vodi za piće čak i u embrionalnoj dobi dovodi do poremećaja centralnog živčanog sustava te kasnijeg manjka inteligencije kod takve djece (Valdez-Jiménez i sur., 2011). Endemske fluoroze poprimile su globalne razmjere, događaju se diljem svijeta i pogađaju milijune ljudi. Smatra se da na svjetskoj razini ima oko 70 milijuna ljudi pogođenih fluorozom uzrokovanom prekomjernom koncentracijom fluorida u vodi. Samo u Kini je zabilježeno 38 milijuna ljudi pogođeno dentalnom i približno 1,7 milijuna koštanom fluorozom, dok se u Indiji kod približno 20 milijuna ljudi pojavio neki oblik fluoroze (WHO, 2006).

S ciljem uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode i postizanja maksimalno dopuštene te po zdravlje prihvatljive koncentracije primjenjuju se pojedine metode kao što su ionska izmjena (Castel i sur., 2000), membranski procesi (Tahaikta i sur., 2007; Pontié i sur., 2013), elektrokoagulacija (Shen i sur., 2003; Ghosh i sur., 2008), koagulacija i precipitacija (Reardon i Wang, 2000) te adsorpcija koja se smatra vrlo prihvatljivom metodom zbog niskih troškova te jednostavnosti provedbe što omogućuje njenu primjenu u krajevima niskog tehnološkog razvitka (Tchomgui-Kamga i sur., 2010; Wang i sur., 2013; Habuda-Stanić i sur., 2014; He i Chen, 2014).

Aktivni ugljen

Aktivni ugljen, ovisno o sastavu početne sirovine sadrži oko 88 % ugljika, 0,5 % vodika, 0,5 % dušika, 1 % sumpora te 6 do 7 % kisika. Njegova mikrokristalična struktura sastavljena je od slojeva kondenziranih heksagonalnih ugljikovih prstenova tzv. grafenskih slojeva sličnih kao u strukturi grafita. Razmak između grafenskih slojeva u grafitu iznosi 0,335 nm, dok je u aktivnom ugljenu promjenjiv te može iznositi od 0,34 do 0,35 nm. Kako je prikazano na Slici 2, struktura grafita i aktivnog ugljena razlikuje se osim po razmaku grafenskih slojeva i po orijentaciji slojeva u mikrokristaličnoj strukturi koja je manje uređena u strukturi aktivnog ugljena u odnosu na grafit (Bansal i Goyal, 2005).



Slika 2. Trodimenzionalna struktura: (a) grafita i (b) aktivnog ugljena (Bansal i Goyal, 2005)
Fig. 2. Three-dimensional structure of: (a) graphite and (b) activated carbon (Bansal and Goyal, 2005)

Mikrokristali su debljine od 2 do 5 nm, a sastoje se od 5 do 15 grafenskih slojeva. Unutar mikrokristalične strukture prisutne su šupljine koje ovise o nečistoćama u sirovini od koje će se proizvesti aktivni ugljen, kao i samoj metodi proizvodnje, dok veličina mikrokristala ovisi najviše o temperaturi karbonizacije (Faust i Aly, 1998).

Adsorpcijski kapacitet pojedinog aktivnog ugljena, a time i njegova kvaliteta i mogućnost upotrebe, određen je u prvom redu poroznošću strukture, brojem pora kao i brojem te vrstom površinskih aktivnih skupina. Naime, tijekom proizvodnje aktivnog ugljena procesom karbonizacije kao posljedica raskidanja veza nastaju slobodni radikali i nespareni elektroni na rubnim dijelovima grafenskih slojeva koji brzo reagiraju s kisikom, vodikom, sumporom i dušikom pri čemu nastaju karakteristične organske funkcionalne skupine koje karakteriziraju način i vrstu adsorpcije fluorida.

Porozna struktura je glavno fizikalno svojstvo koje najbolje karakterizira aktivni ugljen, a načinjena je od pora različitih veličina koje su prema IUPAC-u klasificirane u tri glavne skupine: mikropore, mezopore i makropore (Bandosz, 2006).

S obzirom da se gotovo bilo koji čvrsti materijal s visokim sadržajem ugljika može prevesti u aktivni ugljen, brojna istraživanja mogućih modifikacija strukture aktivnog ugljena napravljena su s ciljem poboljšanja i unapređenja njegovih adsorpcijskih svojstava. Modifikacija površine aktivnog ugljena obuhvaća promjenu postojećih ili stvaranje novih funkcionalnih skupina radi poboljšanja adsorpcijskog kapaciteta i njegove što šire primjene. Brojni autori u svojim istraživanjima navode kako djelovanje različitih oksidirajućih agensa poput HNO_3 , NH_3 , H_2O_2 i HClO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ utječe na povećanje adsorpcijskog kapaciteta zbog različitih promjena strukture i funkcionalnih skupina na površini aktivnog ugljena pri čemu struktura oksidirane površine aktivnog ugljena ovisi o vrsti oksidirajućeg agensa kao i uvjetima oksidacije (Pradhan i Sandle, 1999; Moreno-Castilla i sur., 2000; Chingombe i sur., 2005; Bhatnagar i Minocha, 2006; Yin i sur., 2007; Mahalakshmy i sur., 2009).

Također zbog visokog elektronskog afiniteta kationa poput La^{3+} , Ce^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} te Ca^{2+} prema fluoridnim ionima, utvrđen je značaj utjecaj impregnacije aktivnog ugljena na adsorpcijska afinitet prema fluoridnim ionima (Zhang i sur., 2014).

Proizvodnja aktivnog ugljena

Najraniji pisani tragovi o upotrebi aktivnog ugljena u svrhu pročišćavanja vode za piće zabilježeni su 420. godine prije Krista u cilju prevencije prenošenja zaraznih bolesti putem vode dok se ekspanzija široke primjene aktivnog ugljena dogodila tijekom 20. stoljeća uslijed sve veće svijesti o važnosti kakvoće vode i zaštiti vodnih resursa, pročišćavanju ispušnih plinova kao i utjecaju pojedinih kemijskih spojeva na okoliš (Bandosz, 2006; Cecen i Aktas, 2012).

Gotovo bilo koji čvrsti materijal s visokim sadržajem ugljika može se prevesti u aktivni ugljen. Proizvodnja aktivnog ugljena započinje pripremanjem sirovine nakon koje slijedi faza karbonizacije tj. termičke obrade na visokim temperaturama pri čemu se počinje

stvarati mikroporozna struktura aktivnog ugljena. Istraživanjem je utvrđeno kako žarenje na nižim temperaturama, sa sporijim režimom zagrijavanja i dužim vremenom zadržavanja na definiranoj temperaturi, daje najoptimalnije uvjete za dobivanje aktivnog ugljena zadovoljavajuće poroznosti, gustoće i tvrdoće. U industrijskoj proizvodnji aktivnih ugljena najčešće se koriste velike peći s direktnom oksidacijskom atmosferom za aktivaciju na temperaturi od 600 °C i režimom zagrijavanja od 100 – 300 °C/h (Bandosz, 2006).

Nakon faze karbonizacije, materijal još uvijek nema razvijenu poroznu strukturu zbog čega se ne može upotrebljavati kao adsorbens osim ako se poroznost ne poboljša ili aktivira nekim od sredstava za aktivaciju. U fazi aktivacije se stvaraju kanali u grafenskom području i među mikrokristalima kao i pukotine unutar i paralelno s grafenskim slojevima čija je posljedica nastanak porozne strukture visoke specifične površine. Aktivacija može biti fizikalna pomoću vodene pare, ugljikova dioksida, kisika ili zraka te kemijska koja obuhvaća primjenu aktivirajućih sredstva poput cinkovog klorida, fosfatne, nitratne, sumporne i klorovodične kiseline te kalijevog i natrijevog hidroksida (Martínez i sur., 2003; Bandosz, 2006; Ioannidou i Zabaniotou, 2007; Hiremath i sur., 2012; Kwaghger i Ibrahim, 2013; Thajeel i sur., 2013).

U industrijskoj proizvodnji, aktivni ugljen se najčešće proizvodi aktivacijom vodenom parom. Specifična površina i volumen mikropora raste sa stupnjem konverzije koji se može definirati kao odnos mase ugljika koji je izreagirao i početne mase ugljika u sirovini. Većina sirovina sadrži mineralne soli koje djeluju kao katalizatori prilikom aktivacije vodenom parom te na taj način djeluju na razvijanje mikropora. Utvrđeno je kako je aktivni ugljen dobiven iz kokosove ljuske izuzetne tvrdoće i visoko razvijene mikroporoznosti upravo zato jer sirovina sadrži značajnu količinu kalija. Aktivni ugljeni koji su dobiveni aktivacijom pomoću vodene pare imaju specifičnu površinu preko 1000 m²/g (Kim i Hong, 1998).

Vrste aktivnog ugljena

Aktivni ugljen prema granulaciji dijeli se na praškasti (Slika 3a) i granulirani (Slike 3b, 3c). Praškasti aktivni ugljen, čija se veličina čestica kreće od 0,015 do 0,1 mm, najčešće se u procesu obrade vode dodaje u čvrstom ili suspendiranom obliku u prosječnoj dozi od 10 do 15 mg/L, a nakon reakcije i adsorpcije određenog polutanta se izdvaja iz vode filtracijom ili taloženjem. Prednosti upotrebe praškastih aktivnih ugljena nad granuliranim su niži investicijski troškovi i mogućnost mijenjanja doze ovisno o kvaliteti vode. S druge strane, upotreba praškastih aktivnih ugljena uzrokuje određene probleme kao nemogućnost potpune separacije iz vode te ekonomsku neisplativost regeneracije (Bhatnagar i Minocha, 2006).



Slika 3. Vrste aktivnog ugljena: (a) praškasti, (b) peletirani, (c) granulirani (www.norit.com)

Fig. 3. Types of activated carbon: (a) powdered, (b) pelletized (c) granulat (www.norit.com)

Granulirani aktivni ugljeni obično ima veličine čestica od 1 do 5 mm, a dijele se na neoblikovane (lomljene) i oblikovane čiji se specifični oblik može dobiti pelatizacijom ili ekstruzijom praškastog aktivnog ugljena s određenim vezivnim sredstvima, najčešće katranom. Proizvodnja aktivnog ugljena se temelji na preoksidaciji pri nižim temperaturama radi stabilizacije katrana uslijed čega dolazi do uspostavljanja veza između grafenskih slojeva kako bi došlo do kristalizacije i kako bi se spriječila kompletna piroliza katrana. Nakon stabilizacije ekstrudata slijedi visokotemperaturna aktivacija vodenom parom kojom se razvija porozna struktura. Lomljeni je aktivni ugljen sačinjen od nepravilnih čestica čija se granulacija određuje jednostavnim metodama prosijavanja (Wang i sur., 2005).

Određene vrste komercijalnih aktivnih ugljena, u praškastom ili granuliranom obliku, opsežno se upotrebljavaju u postupcima obrade vode za piće. Kako bi se postigla odgovarajuća čistoća vode za piće, potrebno je primijeniti aktivni ugljen pogodan za tu namjenu. To uključuje odgovarajuću poroznost za uklanjanje onečišćenja različitih dimenzija molekula kao što su pesticidi i određene toksične tvari (Sing, 2014).

Adsorpcija fluorida na aktivni ugljen

Adsorpcija je proces koji se zasniva na kontaktu tekuće ili plinovite faze s čvrstom površinom pri čemu dolazi do migracije komponenti adsorbanta na površinu ili u unutrašnjost adsorbensa, a podrazumijeva promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava.

Mehanizam adsorpcije važno je poznavati radi mogućnosti kontrole kapaciteta, energije vezanja i kinetike adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens, optimizacije procesa pročišćavanja vode te regeneracije adsorbensa radi što ekonomski isplativijeg procesa (Loganathan i sur., 2013).

Objašnjenje mehanizama adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens predložili su Loganathan i suradnici (2013). Autori smatraju da se fluoridni ion može adsorbirati na adsorbens Van der Waalsovim silama (vanjsko vezanje), ionskom izmjenom (vanjsko vezanje), vodikovim vezama (unutarnje vezanje), izmjenom liganda (unutarnje vezanje) te kemijskom modifikacijom površine adsorbensa. Prva dva mehanizma karakterizira slaba fizikalna adsorpcija nespecifična za

fluoridne ione, dok su treći i četvrti regulirani jakom kemijskom adsorpcijom specifičnom za fluoridne ione. Peti mehanizam adsorpcije ima karakteristike fizikalne i kemijske adsorpcije.

Učinkovitost uklanjanja fluorida iz vode adsorpcijom ovisi o brojnim čimbenicima kao što su početna koncentracija fluorida, pH, prisutnost drugih iona, temperatura, vrijeme provođenja adsorpcije, granulacija i količina adsorbensa kao i njegov način aktivacije i modifikacije. Svi čimbenici su međusobno ovisni jedni o drugima, stoga je neophodno prvo provesti ispitivanja u cilju definiranja najpogodnijih uvjeta i pravilne optimizacije procesa adsorpcije u praksi, a time i njegove ekonomske isplativosti.

Utjecaj koncentracije adsorbanta je važan čimbenik kojeg je potrebno poznavati radi pravilne i učinkovite provedbe procesa adsorpcije. Brojni su autori svojim istraživanjima dokazali kako se porastom koncentracije fluoridnih iona povećava adsorpcijski učinak adsorbensa, ali se smanjuje postotak ukupno uklonjenih fluoridnih iona (Tripathy i sur., 2006; Ma i sur., 2007; Sun i sur., 2011; Sivasankar i sur., 2012a).

Početna koncentracija ima značajan utjecaj na učinak uklanjanja fluorida. Povećanjem koncentracije adsorbensa dolazi do porasta specifične aktivne površine, a time i do porasta aktivnih mjesta zbog čega može adsorbirati veću količinu fluoridnih iona. Međutim, povećanjem koncentracije adsorbensa dolazi do smanjenja aktivnih mjesta na površini s velikom energijom i stvaranja velikog broja mjesta s nižom energijom vezanja što dovodi do smanjenja cjelokupne energije vezanja na površini adsorbensa čime proces vezanja fluorida postaje reverzibilan (Sepehr i sur., 2013).

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na mehanizam i brzinu adsorpcije je pH. Istraživanja su pokazala kako vrlo niske i vrlo visoke pH vrijednosti nepovoljno utječu na proces adsorpcije fluorida na različite adsorbense, a kao optimalnu pH vrijednost mnoga istraživanja navode pH u rasponu između 4 i 8, ovisno o karakteristikama adsorbenasa. Pri pH vrijednostima manjim od 4 smanjuje se adsorpcijski kapacitet adsorbensa uslijed slabe ionizacije fluoridnih spojeva te se oni uglavnom nalaze u obliku fluorovodika. Pri pH vrijednostima iznad 7 učinak uklanjanja fluorida se smanjuje uslijed prisutnosti negativno nabijenih funkcionalnih skupina na površini adsorbensa te povećanja hidroksidnih, karbonatnih i silikatnih iona koji se natječu s fluoridnim ionima za aktivna mjesta na površini adsorbensa (Loganathan i sur., 2013; Sepehr i sur., 2013).

Još jedan važan čimbenik koji utječe na učinak adsorpcije fluorida je prisutnost drugih iona. Naime, u prirodnim vodama su često pored fluoridnih istodobno prisutni i drugi anioni kao što su PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- te NO_3^- , a koji se natječu s fluoridnim ionima za mjesto na adsorbensu. Stupanj kompetencije ostalih aniona s fluoridnim ovisi o njihovoj koncentraciji, ali i o afinitetu adsorbensa za određeni anion (Loganathan i sur., 2013). Sivasankar je sa suradnicima (2012b) ispitao utjecaj u podzemnoj vodi uobičajeno prisutnih aniona na adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena pripremljenog od tamarida. Najveću inhibiciju adsorpcije fluoridnih iona uzrokovali su HCO_3^- i SO_4^{2-} ioni koji su smanjili učinak adsorpcije za 7,5 %.

Temperatura, iako najčešće ubrzava adsorpciju, nema specifičan utjecaj na učinak adsorpcije budući da su istraživanja pokazala kako porast temperature može adsorpcijski kapacitet pojedinog adsorbensa povećati, smanjiti ili ga ne promijeniti (Loganathan i sur., 2013).

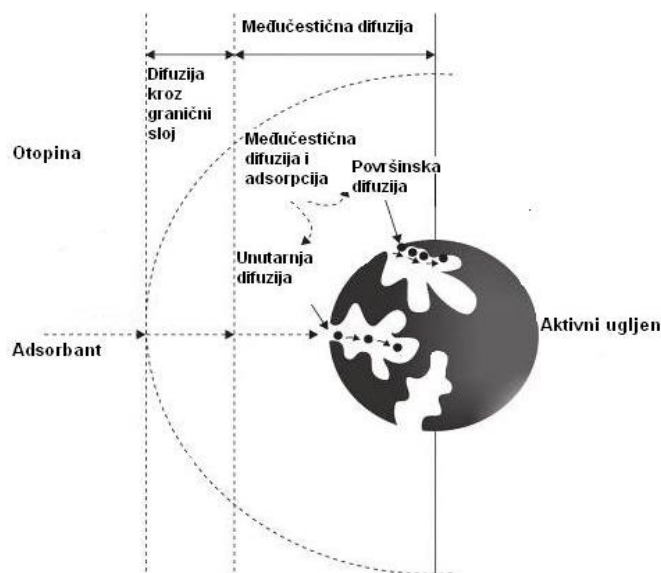
Istraživanja su, također, pokazala kako primjenom gotovo svih vrsta adsorbenasa učinak uklanjanja fluoridnih iona raste s vremenom provođenja adsorpcije. Porast adsorbiranih iona je proporcionalan s vremenom do nekog određenog maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta primijenjenog adsorbensa, odnosno faze u kojoj se popune sva raspoloživa adsorpcijska mjesta pri određenim uvjetima, nakon čega vrijeme više gotovo i ne utječe na adsorpciju (Sun i sur., 2011; Babaeiveli i Khodadoust, 2013).

Učinkovitost uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode adsorpcijom posljednjih godina pronalazi sve veću primjenu budući da je metoda krajnje ekonomski isplativa i učinkovita. Prilikom pročišćavanja voda s različitim koncentracijama fluorida, najučinkovitija se pokazala adsorpcija fluorida na čvrste adsorbense čijom se upotrebom voda dodatno ne opterećuje doziranjem kemikalija kao u slučaju drugih konvencionalnih metoda obrade voda.

Aktivni ugljen je jedan od najstarijih i najprimjenjivanih adsorbenasa za uklanjanje štetnih tvari iz vode različitog stupnja onečišćenja upravo zbog svoje iznimno velike aktivne površine s razvijenom mikroporoznošću i prisutnosti različitih funkcionalnih skupina, niske cijene i lake dostupnosti.

Mehanizam vezanja fluoridnih iona na aktivni ugljen odvija se u tri koraka (Fan, 2003) kako je prikazano na Slici 4 (Çeçen i Aktaş, 2012):

- fluoridni ioni difuzijom ili drugim oblikom transporta dopijevaju iz otopine kroz granični sloj do vanjske površine adsorbensa,
- fluoridni ioni se adsorbiraju na površinu adsorbensa,
- fluoridni ioni, ovisno o strukturi adsorbensa, prelaze u unutrašnjost adsorbensa mehanizmom ionske izmjene ili jednostavnim procesom difuzije (međučestična difuzija).



Slika 4. Vanjski i unutarnji prijenos adsorbanta na aktivni ugljen (Çeçen i Aktaş, 2012)

Fig. 4. The external and internal adsorbate transfer onto activated carbon (Çeçen and Aktaş, 2012)

Posljednjih godina sve veći broj istraživanja ide u smjeru ispitivanja mogućnosti proizvodnje aktivnog ugljena iz biomase različitih biljnih vrsta. Sivasankar je sa skupinom autora (2010; 2012a; 2012b) ispitao mogućnost adsorpcije fluoridnih iona na aktivni ugljen dobiven iz ljuske ploda tamarida. Navedena sirovina je vrlo bogata komponentama koje sadržavaju kalcij, a koje se tijekom procesa karbonizacije ugrađuju u strukturu adsorbensa i pospješuju adsorpciji fluoridnih iona. Uspoređujući adsorpcijska svojstva adsorbensa prije i nakon karbonizacije, kao i prije i nakon impregnacije manganovim oksidom i amonijevim karbonatom, autori ističu kako neimpregnirani karbonizirani adsorbens ima 8,4 puta bolji adsorpcijski učinak. Slična ispitivanja proveo je Ramírez-Montoya sa suradnicima (2014) uspoređujući adsorpcijska svojstva ljuske tzv. pekan oraha i koštice šljive u nativnom obliku (bez karbonizacije), nakon karbonizacije na 800 °C te nakon impregnacije kalcijevim acetatom i karbonizacije. Najveći adsorpcijski kapacitet pokazuje aktivni ugljen dobiven impregnacijom i karbonizacijom s tendencijom danjeg povećanja s povećanjem koncentracije kalcijevog acetata pri čemu ljuska pekan oraha ima nešto bolja svojstva od koštice šljive kao sirovina za dobivanje primijenjenog adsorbensa. Autori su također usporedili navedene adsorbense s komercijalnim aktivnim ugljenima pripremljenim od različitih lignoceluloznih materijala, bituminiziranog ugljena te kostiju pri čemu je ponovno impregnirani i karbonizirani aktivni ugljen ljuske pekan oraha imao bolja adsorpcijska svojstva od većine ispitanih adsorbensa. Adsorpcijski afinitet četiri komercijalna aktivna ugljena prema fluoridnim ionima ispitali su Ergović Ravančić i Habuda-Stanić (2015). Istraživanje je pokazalo kako je učinkovitost uklanjanja fluoridnih iona iz vode najznačajnija pri temperaturi adsorpcije 45 °C, pH 5 te početnoj koncentraciji fluorida većoj od 10 mg/l.

Sinha je sa suradnicima (2003) na karboniziranoj i nekarboniziranoj biomasi biljke *Eichhornia crassipes* ispitao mogućnost adsorpcije fluorida, nakon čega je utvrdio da karbonizacija pogoduje adsorpcijskom kapacitetu adsorbensa jer se na taj način povećava udio anorganskih tvari te omogućava lakši pristup fluoridnih iona aktivnoj površini ugljena. Kemijsku i termalnu aktivaciju kore i vlakana kokosa te ljuske riže, poljoprivrednih nusproizvoda u Indiji koji predstavljaju znatan problem okolišu proveli su Mohan i sur. (2008) s ciljem proizvodnje aktivnog ugljena. Adsorpciji je pogodovala viša temperatura, a najpogodnijim adsorbensom pri adsorpciji fluorida se pokazao aktivni ugljen pripremljen iz vlakana kore kokosa kada je uklonjeno više od četvrtine fluorida iz otopine. U nedostatku određenih funkcionalnih skupina na površini aktivnog ugljena dobivenog iz materijala biljnog porijekla, a s ciljem povećanja adsorpcijskog kapaciteta, primjenjuju se metode impregnacije s različitim kemijskim agensima. Tako su Alagumuthu i suradnici (2010) aktivnim ugljenom na bazi ljuske indijskog oraščića impregniranog s cirkonijem uklonili 80,33 % fluoridnih iona iz vodene otopine, dok su s neimpregniranim oblikom uklonili najviše 72,67 % fluoridnih iona. Slična ispitivanja proveli su Ramos i suradnici (1999) impregnacijom aktivnog ugljena kore kokosa aluminijevim ionima čime su povećali adsorpcijski kapacitet adsorbensa četiri puta.

Zaključci

Vode koje sadrže povišene koncentracije fluorida predstavljaju javnozdravstveni problem i prijetnja su za okoliš. Konzumacija takve vode uzrokuje brojne zdravstvene probleme poput dentalne i skeletne fluoroze, neuroloških poremećaja te brojnih vrsta karcinoma.

Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje povišenih koncentracija fluorida iz vode zbog niskih investicijskih troškova te jednostavnosti provedbe.

Aktivni ugljen je vrlo često primjenjivan adsorbens u procesu defluorizacije vode zbog razvijene mikroporozne strukture te iznimnog broja različitih funkcionalnih skupina na površini, niske cijene proizvodnje te velike dostupnosti.

Literatura

- Alagumuthu, G., Rajan, M. (2010): Kinetic and equilibrium studies on fluoride removal by zirconium (IV)-impregnated groundnut shell carbon, *Hem. Ind.* 64(4), 295–304.
- Babaeiveli, K., Khodadoust, A. P. (2013): Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength and co-existing ions, *J. Colloid. Interface Sci.* 394, 419-427.
- Bandosz, T. J. (2006): Activated carbon surfaces in environmental remediation 7th Edition: Oxford, UK: Academic Press, Elsevier Ltd, pp. 2 - 38.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (2005): Activated carbon adsorption: London, UK: Taylor and Francis Group LCC, pp.12 – 43.
- Bhatnagar, A., Minocha, A. K. (2006): Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water-A review, *Indian J. Chem. Technol.* 13, 2013-2017.
- Birkle, P., Merkel, B. (2000): Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, *Water Air Soil Pollut.* 124, 371-410.
- Castel, C., Schweizer, M., Simonnot, M. O., Sardin, M. (2000): Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process, *Chem. Eng. Sci.* 55 (17), 3341-3352.
- Çeçen, F., Aktaş, Ö. (2012): Activated carbon for water and wastewater treatment: Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 18-42.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. (2005): Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon, *Carbon* 43, 3132-3143.
- Ergović Ravančić, M., Habuda-Stanić, M. (2015): Equilibrium and Kinetics Studies for the Adsorption of Fluoride onto Commercial Activated Carbons Using Fluoride Ion-Selective Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 8137-8149.
- Faust, S. D., Aly, O. M. (1998): Chemistry of water treatment, 2nd Edition: London, UK: Taylor and Francis Group LCC, 1-48.
- Ghosh, D., Medhi, C. R., Purkait, M. K. (2008): Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere* 73, 1393-1400.
- Habuda-Stanić, M., Ergović Ravančić, M., Flanagan, A. (2014): A review on adsorption of fluoride from aqueous solution, *Materials* 7 (9), 6317-6366.
- He, J., Chen, J. P. (2014): A zirconium – based nanoparticle: Essential factors for sustainable application in treatment of fluoride containing water, *J. Colloid Interface Sci.* 416, 227-234.

-
- Hiremath, M. N., Shivayogimath, C. B., Shivalingappa, S. N. (2012): Preparation and characterization of granular carbon from corn cob by KOH activation, *Int. J. Res. Chem. Environ.* 2 (3), 84-87.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A. (2007): Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11 (9), 1966-2005.
- Kim, S. C., Hong, I. K. (1998): Pore development of the activated carbon prepared by steam activation process, *J. Ind. Eng. Chem.* 4 (3), 177-184.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R. (2013): Defluoridation of drinking water using adsorption processes, *J. Hazard. Mater.* 248-249, 1-19.
- Ma, Y., Shi F., Zheng, X., Ma, J., Gao, C. (2011): Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 185 (2-3), 1073-1080.
- Mahalakshmy, R., Indraneel, P., Viswanathan, B. (2009): Surface functionalities of nitric acid treated carbon – A density functional theory based vibrational analysis, *Indian J. Chem.* 48 (3), 352-356.
- Mandinić, Z., Curčić, M., Antonijević, B., Carević, M., Mandić, J., Djukić-Ćosić, D., Lekić, C. P. (2010): Fluoride in drinking water and dental fluorosis, *Sci. Total Environ.* 408 (17), 3507-3512.
- Margat, J., Gun, J. (2013): Groundwater around the world. A geographic synopsis: London, UK: CRC Press, 76 – 78.
- Martínez, M. L., Moiraghi, L., Agnese, M., Guzman, C. (2003): Making and some properties of activated carbon produced from agricultural industrial residues from Argentina, *J. Arg. Chem. Soc.* 91 (4-6), 103-108.
- Meenakshi, S., Maheshwari, R. C. (2006): Fluoride in drinking water and its removal, *J. Hazard. Mater.* 137 (1), 456-463.
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, V. K. (2008): Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts – A case study, *J. Hazard. Mater.* 152 (3), 1045-1053.
- Moreno-Castila, C., López-Ramón, M. V., Carrasco-Marin, F. (2000): Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38 (14), 1995-2001.
- Patil, S. S., Ingole, N. W. (2012): Studies on defluoridation – a critical review, *Journal of Engineering Research and Studies* 3 (1), 111-119.
- Pontié, M., Dach, H., Lhassani, A., Diawara, C. K. (2013): Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: The first world unit, Thiadiaye (Senegal), *Des. Wat. Treat.* 51 (1-3), 164-169.
- Pradhan, B. K., Sandle, N. K. (1999): Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon* 37 (8), 1323-1332.
- Pravilnik o parametrima sukladnosti I metodama analize vode za ljudsku potrošnju, Narodne novine br. 125/2013.
- Rajković, M. B., Novaković, I. D. (2007): Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride selective electrode, *J. Agri. Sci.* 52 (2), 155-168.
- Ramírez-Montoya, L. A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Morán, M. A., Tovar-Gómez, R., Moreno-Virgen, M. R. (2014): Preparation, characterization and analyses of carbons with natural and induced calcium compounds for the adsorption of fluoride, *J. Anal. App. Pyrol.* 105, 75-82.

-
- Ramos, R. L., Ovalle-Turrubiarres, J., Sanchez-Castillo, M. A. (1999): Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-impregnated carbon, *Carbon* 37 (4), 609-617.
- Reardon, E. J., Wang, Y. X. (2000): A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 34 (15), 3247-3253.
- Sepehr, M. N., Sivasankar, V., Zarrabi, M., Kumar, M. S. (2013): Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 228, 192-204.
- Shen, E., Chen, X., Gao, P., Chen, G. (2003): Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.* 58 (3-6), 987-993.
- Sing, K. S. W. (2014): Adsorption by active carbons. U Adsorption by powders and porous solids (Principles, methodology and applications) 2nd Edition: Oxford, UK: Elsevier, pp. 321-336.
- Sinha, S., Pandey, K., Mohan, D., Singh, K. P. (2003): Removal of fluoride from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (26), 6911-6918.
- Sivasankar, V., Muruges, S., Rajkumar, S., Darchen, A. (2013): Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water, *Chem. Eng. J.* 214, 45-54.
- Sivasankar, V., Rajkumar, S., Muruges, S., Darchen, A. (2012a): Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation in the behavior of activated tamarid fruit shell carbon, *Chem. Eng. J.* 197, 162-172.
- Sivasankar, V., Rajkumar, S., Muruges, S., Darchen, A. (2012b): Tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater, *J. Hazard. Mater.* 225-226, 164-172.
- Sivasankar, V., Ramachandramoorthy, T., Chandramohan, A. (2010): Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated Tamarid Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 177 (1-3), 719-929.
- Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., Xu, J. (2011): Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III), *Desalination* 227 (1-3), 121-127.
- Tahaikta, M., Habbania, R. E., Haddoua, A. A., Acharya, I., Amora, Z., Takya, M., Alamib, I., Boughribab, A., Hafsib, M., Elmidaouia, A. (2007): Fluoride removal from ground water by nanofiltration, *Desalination* 212 (1-3), 46-53.
- Tchomgui-Kamga, E., Ngameni, E., Darchen, A. (2010): Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds, *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2), 494-499.
- Thajeel, A. S., Raheem, A. Z., Al-Faize, M. M. (2013): Production of activated carbon from local raw materials using physical and chemical preparation methods, *J. Chem. Pharm. Res.* 5 (4), 251-259.
- Tripathy, S. S., Bersillon, J. L., Gopal, K. (2006): Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina, *Sep. Purif. Techno.* 50, 310-317.
- Tripathy, S. S., Raichur, A. M. (2008): Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina, *J. Hazard. Mater.* 153 (3), 1043-1051.
- Valdez-Jiménez, L., Soria Fregozo, C., Miranda Beltrán, M. L., Gutiérrez Coronado, O., Pérez Vega, M. I. (2011): Effects of the fluoride on the central nervous system, *Neurología* 26 (5), 297-300.

- Wang, J., Xu W., Chen, L., Jia, Y., Wang, L., Huang, X. J., Liu, J. (2013): Excellent fluoride removal performance by CeO₂-ZrO₂ nanocages in water environment, *Chem. Eng. J.* 231, 198-205.
- Wang, L. K., Hung, Y., Shammas, N. (2005): Physicochemical treatment processes: New Jersey, US: Humana Press, pp. 142 – 190.
- World Health Organization (WHO) (2006): *Fluoride in Drinking-water*. IWA Publishing, London, United Kingdom.
- www.norit.com (02.05.2015.)
- Yin, C. Y., Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W. (2007): Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Sep. Purif. Techno.* 52 (3), 403-415.
- Zhang, S., Lu, Y., Lin, X., Su, X., Zhang, Y. (2014): Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La(III)-Al(III) loaded scoria adsorbent, *App. Surf. Sci.* 303, 1-5.

WATER DEFLUORIDATION USING ACTIVATED CARBON

Maja Ergović Ravančić^{1*}, Mirna Habuda-Stanić²

¹*Polytechnic in Požega, Vukovarska 17, HR-34000 Požega, Croatia*

²*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia*

Review paper

Summary

Increased fluoride concentration in drinking water presents a global health problem since over 250 million people around the globe consumes drinking water with fluoride concentration higher than 1.5 mg/L, which is maximum permissible concentration of fluoride in drinking water according to World Health Organization and Croatian legislative on water for human consumption. This problem is present in undeveloped countries as well as in industrially developed countries.

Activated carbon is often used as adsorbent for water purification due to its effective removal of various organic and inorganic contaminants from water. Many studies shown that adsorption capacities of activated carbons are improved under certain modifications conducted in order to change its surface structure and to increase its adsorption capacities.

The aim of this paper is to present the possibility and efficiencies of various activated carbons types as adsorbents for effective fluoride removal from drinking water.

Keywords: fluoride, water, activated carbon, defluoridation, adsorption

DINAMIKA BAKTERIOPLANKTONA PODZEMNIH VODA VODOCRPILIŠTA VINOGRADI KOD OSIJEKA

UDK: 628.112 : 579.68(497.54 Osijek)

**Mario Jakopec^{1*}, Vanja Kelemen², Melita Pašić¹, Željka Romić¹,
Jelena Vešligaj Turkalj¹, Mirna Habuda-Stanić³**

¹Vodovod-Osijek d.o.o., Poljski put 1, 31000 Osijek, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Originalni znanstveni rad

Sažetak

Mikroorganizmi su pouzdani bioindikatori uslijed svoje visoke osjetljivosti na promjene nastale u njihovoj životnoj sredini. Promjene u omjeru broja oligotrofnih bakterija, koje obitavaju u okolišu s niskom koncentracijom organskih tvari, i eutrofnih bakterija, koje obitavaju u okolišu s visokom koncentracijom organskih tvari, ukazuju na stanje nekog vodenog ekosustava. Jedan od značajnijih pokazatelja kakvoće vode, kao i njene zdravstvene ispravnosti su rezultati bakterioloških analiza.

Stanovništvo grada Osijeka vodom za piće snabdijeva se s vodocrpilišta Vinogradi, koje obuhvaća 18 bunara, koja nakon tehnološkog postupka i provjere mikrobiološke i kemijske ispravnosti distribuira u vodovodnu mrežu.

U ovom radu prikazani su rezultati bakterioloških analiza podzemnih voda s vodocrpilišta Vinogradi provedenih u razdoblju od 2013. do 2015. godine. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima analiza podzemnih voda s vodocrpilišta Vinogradi provedenim u razdoblju od 1995. do 2010. godine, u petogodišnjim intervalima. Tijekom provedenog istraživanja u uzorcima podzemnih voda zabilježena je prisutnost većeg broja kolonija oligotrofnih bakterija (BKB-O), u odnosu na broj kolonija eutrofnih bakterija (BKB-E), što ukazuje na nisku koncentraciju organskih tvari u vodi.

Ključne riječi: oligotrofi, eutrofi, podzemne vode

Uvod

Mikroorganizmi čine jednu od najraznolikijih zajednica živih organizama na našem planetu. Oni su sveprisutni i najbrojniji organizmi na Zemlji. Mikroorganizmi su odgovorni za procese od globalnog značaja kao što su razgradnja organske tvari i ciklusi kruženja elemenata. Njihova distribucija na Zemlji je ograničena samo s nekoliko čimbenika, odnosno ekstremnim temperaturama (min. -5 °C, max. 121 °C), izuzetno kiselim ili alkalnim pH (<0,5 i >12) i dostupnošću vode. Mikroorganizme mora okruživati barem tanak sloj vode, kako ne bi došlo do isušivanja. Voda ima je također neophodna radi

* mjakopec@gmail.com

Proceedings

izmjene tvari, tj. otopljenih plinova i hranjivih tvari (Moss, 2001). Mikroorganizmi se zbog toga nalaze u gotovo svim staništima na planetu, uključujući termalne izvore, ledenjake, atmosferu, tlo i podzemne vode (Sigg, 2005).

Većina prirodnih ekosustava, kao što su tlo, vodonosnici, dubokomorski sedimenti i more opisana su kao područja siromašna hranjivim tvarima (oligotrofna) u kojima se nalaze male koncentracije ugljika. Takvi uvjeti ograničavaju razvoj mikroorganizama u ekosustavima, no bez obzira na nisku koncentraciju dostupnog ugljika i nizak protok energije, bakterijske zajednice dominiraju takvim okolišem (Egli, 1995; Egli, 2010).

Mikroorganizmi koji su se evolucijski prilagodili takvom okolišu su oligotrofi. Osim njihove sposobnosti iskorištavanja niskih koncentracija hranjivih tvari (5 mg C/l) (Wang, 2008) i preživljavanja razdoblja „gladovanja“, oligotrofe također karakterizira to što ne mogu napredovati u okolišu bogatom hranjivim tvarima. Kuznetsov i sur. (1979) definirali su oligotrofne bakterije kao bakterije koje rastu na mediju bogatom hranjivim tvarima kao i na mediju s malo dostupnog ugljika. Rast fakultativnih oligotrofa može se inducirati na uobičajenim hranjivim podlogama, dok se rast obligatnih oligotrofa ne može inducirati. Ove definicije koje se koriste za oligotrofe predmet su debata već desetljećima, međutim opće prihvaćeno je to da je glavna osobina oligotrofnih bakterija njihova mogućnost rasta na podlogama s malo hranjivih tvari, bez obzira na to mogu li rasti i na podlogama s puno hranjivih tvari (Schut i sur., 1997; Gözdereliler, 2012).

Oligotrofi su široko rasprostranjeni u raznim ekosustavima. Ove bakterije su od velike važnosti jer igraju glavnu ulogu u razgradnji organskih tvari i ciklusima kruženja elemenata. Njihova sposobnost rasta u područjima siromašnim hranjivim tvarima čini ih ključnima u razgradnji malih količina organskih tvari i smanjivanju koncentracije mikro-zagađivača (Semenov, 1991).

Cilj istraživanja bio je utvrditi brojnost i udio oligotrofnih i eutrofnih bakterija u bakterioplanktonu bunarskih voda vodocrpilišta Vinogradi kod Osijeka u svrhu ispitivanja kvalitete vode i njezine zdravstvene ispravnosti kao izvora pitke vode. Također, cilj je utvrditi u kojoj su korelaciji oligotrofne i eutrofne bakterije s osnovnim fizikalno-kemijskim parametrima vode.

Materijali i metode

Arteški bunari nalaze se u donjim stalnim vodonosnim nakupinama. Voda ulazi u vodonosnik s najviše razine vodonosnika, a kroz bušotinu, pritisak površine istiskuje vodu iz arteškog bunara. Uzorci vode uzimani su pod aseptičnim (sterilnim) uvjetima u staklene boce od 250 ml. Prije uzimanja uzorka, cijev iz koje je uzet uzorak vode prebrisana je etanolom i sterilizirana plamenom. Zatim je 3 do 5 minuta voda tekla kako bi se cijev ohladila te kako bi otekla ona količina vode koja je bila sadržana u cijevi (APHA 2005). Prilikom uzorkovanja, čep boce za bakteriološku analizu pažljivo je skinut, bez dodirivanja unutrašnje strane čepa i grla boce. Nakon što je boca napunjena vodom, odmah je pažljivo zatvorena. Voda je uzorkovana tijekom travnja 2013. i 2015. godine, dok su podaci

prikupljeni tijekom travnja 1995., 2000., 2005. te 2010. godine korišteni kako bi se prikazala dinamika zajednice bakterioplanktona unutar vodocrpilišta, tijekom dvadesetogodišnjeg razdoblja. Tijekom spomenutog ranijeg razdoblja, podaci su prikupljeni u sklopu kontinuiranog monitoringa kvalitete vode Laboratorija za kontrolu vode (Vodovod-Osijek d.o.o.).

Bakteriološkim istraživanjem je obuhvaćeno ispitivanje broja kolonija saprofitskih bakterija na:

- a) MPA (mesno peptonski agar) za eutrofne bakterije, inkubacija, 72 h / 22 °C,

sastav podloge:	
pepton	10 g
mesni ekstrakt	3 g
NaCl	5 g
agar	15 g
destilirana voda (pH = 7,55)	1000 ml

- b) MPA 1:10 za oligotrofne bakterije MPA razrijeđen 10 puta destiliranom vodom, inkubacija 72 h / 22 °C.

Mesno peptonski agar je neselektivna podloga i koristi se za rutinsku provjeru broja kolonija bakterija. Mesni pepton su proteini životinjskog podrijetla koji su hidrolizirani i djelomično razgrađeni do aminokiselina i polipeptida. Pepton služi kao izvor organskog ugljika i dušika.

Za svaki bunar je korišteno šest Petrijevih zdjelica, tri su zalivene hranjivim agarom (MPA), a tri s razrijeđenim hranjivim agarom (MPA 1:10). Sterilnom pipetom je odpipetirano po 1 ml uzorka koji je prenešen na hranjive podloge. Podloge s nasadenim uzorcima stavljene su na inkubaciju 72 h na 22 °C. Prebrojavanje broja kolonija je obavljeno pomoću povećala (ručnog brojača kolonija).

Dobiveni rezultati bakterioloških ispitivanja izraženi su kao CFU/1 ml (*Colony Forming Units*). Broj kolonija odgovara broju bakterijskih stanica u uzorku samo ako se svaka kolonija razvila od jedne bakterijske stanice; zbog toga se broj kolonija označava kao broj jedinica koje tvore kolonije ili CFU. Decimalna razrjeđenja uzoraka nisu rađena jer se iz prijašnjih istraživanja vidjelo da se u uzorcima vode ne nalazi veliki broj bakterija. Prikazan broj kolonija predstavlja srednje vrijednosti triju replika (podloga).

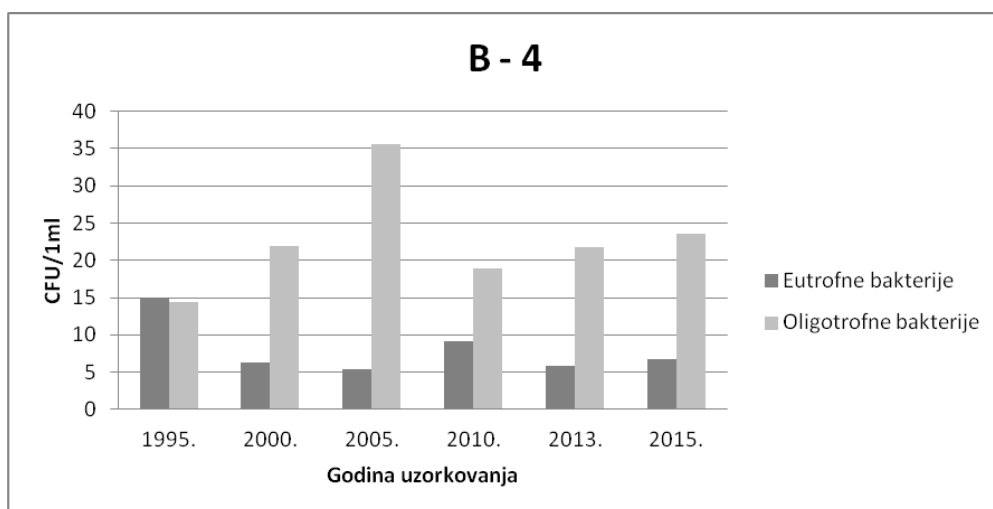
Kako bi se utvrdila moguća povezanost između vrijednosti broja kolonija bakterija i mjerenih fizikalno-kemijskih parametara vode zabilježenih tijekom dvadesetogodišnjeg razdoblja, provedena je analiza korelacije. Korelacija ispitivanih varijabla ili odnos i povezanost pojava, može se mjeriti korištenjem koeficijenata korelacije. Koeficijent korelacije prikazuje koliko su promjene vrijednosti uspoređenih varijabli međusobno povezane, tj. koliko promjene jedne utječu na promjene druge varijable. Među najčešće korištenima su Pearsonov i Spearmanov koeficijent korelacije. Korištenje Pearsonovog koeficijent korelacije (r) podrazumijeva linearnu povezanost varijabli te normalnu raspodjelu podataka, što nije uvjet za Spearmanov koeficijent korelacije (ρ , r_s). Analiza Spearmanovog koeficijenta korelacije (korelacija ranga) se ubraja u neparametrijske statističke metode, te se računa kada jedan od skupa podataka slijedi ordinalnu ljestvicu ili kada raspodjela podataka odstupa od normalne raspodjele (Udovičić i sur., 2007; Hauke i Kossowski, 2011; Hryniewicz i Karpiński, 2014).

Slijede li varijable mjerene tijekom ovog istraživanja normalnu raspodjelu, testirano je korištenjem Shapiro-Wilkovog (W) testa (Shapiro i Wilk, 1965).

Nakon testiranja raspodjele, provedena je analiza korelacije. Koeficijent korelacije primijenjen u analizi podataka je Spearmanov koeficijent korelacije.

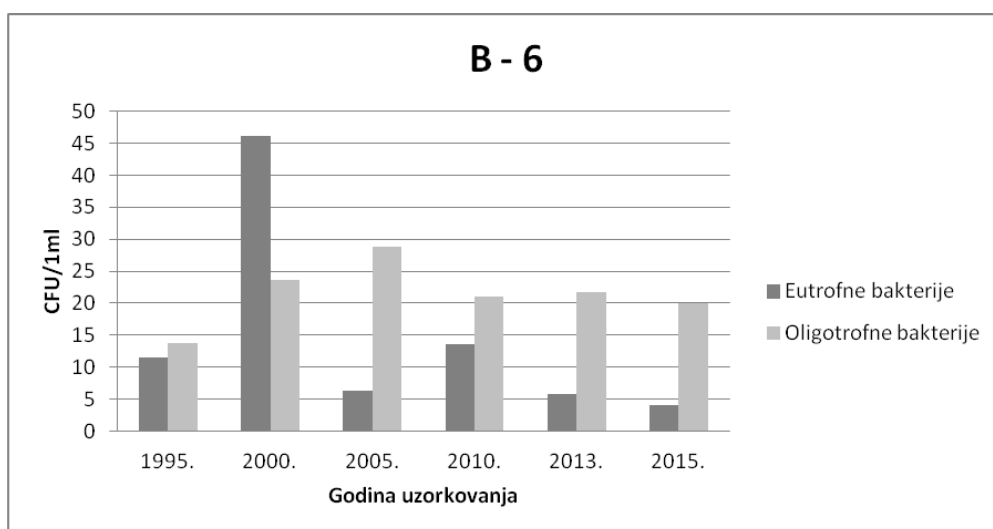
Rezultati i rasprava

Prema provedenim analizama bakteroplanktona u bunarskoj vodi, tijekom zadnjih 20 godina utvrđena je različita dinamika razvoja kolonija eutrofnih i oligotrofnih bakterija u pojedinim bunarima. Oligotrofne bakterije bile su brojnije u uzorcima iz svih bunara, s iznimkom bunara B-4 i B-16 1995. te B-6 2000. i 2005. godine (Slike 1-3, Tablica 1). Broj kolonija eutrofnih bakterija (razvijene na MPA podlozi) nije prelazio 20 CFU/ml, osim 1995. godine u bunarima B-2, B-5, B-9, B-12 i B-16, te 2000. godine u bunaru B-6 i B-17, dok se broj kolonija oligotrofa (razvijene na MPA 1:10 podlozi) nalazio ispod 30 CFU/ml – s iznimkom 1995. godine (u bunarima B-2, B-5, B-9, B-10, B-12 i B-14), 2005. godine u bunarima B-4 i B-9, 2010. godine u bunarima B-10 i B-12, 2013. godine u bunarima B-2, B-3, B-16 i B-17, dok je 2015. godine u šest bunara zabilježen veći broj kolonija oligotrofnih bakterija (B-1, B-3, B-10, B-11, B-12 i B-15). Najmanji broj kolonija bakterija (1) na MPA podlozi bio je u bunaru B-8 2015. godine, a najveći broj (46,1) u bunaru B-6 2000. godine. Što se tiče podloge MPA 1:10, najveći broj kolonija iznosio je 74,5 u bunaru B-9 1995. godine, a najmanji 11,2 u bunaru B-8 2015. godine. Utvrđene CFU vrijednosti nikada nisu prelazile 100 CFU/ml.



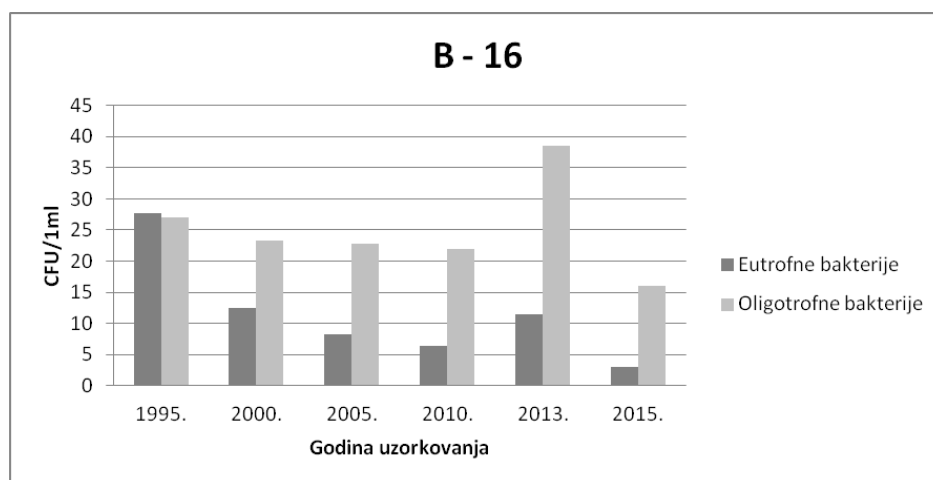
Slika 1. Prikaz broja srednje vrijednosti kolonija eutrofnih i oligotrofnih bakterija (MPA, MPA 1:10, inkubacija 72h/22 °C) u bakterioplanktonu vode bunara B-4 zabilježen 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 1. Mean number of eutrophic and oligotrophic bacteria (MPA, MPA 1:10, incubating 72 h / 22 °C) in water wells bacterioplankton B-4 was recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015



Slika 2. Prikaz broja srednje vrijednosti kolonija eutrofnih i oligotrofnih bakterija (MPA, MPA 1:10, inkubacija 72h/22 °C) u bakterioplanktonu vode bunara B-6 zabilježen 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 2. Mean number of eutrophic and oligotrophic bacteria (MPA, MPA 1:10, incubating 72 h / 22 °C) in water wells bacterioplankton B-6 was recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015



Slika 3. Prikaz broja srednje vrijednosti kolonija eutrofnih i oligotrofnih bakterija (MPA, MPA 1:10, inkubacija 72h/22 °C) u bakterioplanktonu vode bunara B-16 zabilježen 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 3. Mean number of eutrophic and oligotrophic bacteria (MPA, MPA 1:10, incubating 72 h / 22 °C) in water wells bacterioplankton B-16 was recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

Tablica 1. Omjer broja kolonija oligotrofnih i eutrofnih bakterija (BKB-O/BKB-E) u bunarima crpilišta Vinogradi. Statistički značajne korelacije ($N < 1$) su podebljane

Table 1. The ratio of the number of colonies oligotrophic and eutrofnih bakterija (BKB-O / BKB-E) at the wells pumping station Vineyards. Statistically significant correlations ($N < 1$) are bold

godina	1995.	2000.	2005.	2010.	2013.	2015.
bunar						
B - 1	2,48	4,48	3,78	2,51	2,90	5,71
B - 2	2,12	2,99	3,10	2,46	7,36	2,92
B - 3	1,62	3,29	2,26	2,42	5,17	6,76
B - 4	0,96	3,52	2,47	2,06	3,69	3,51
B - 5	1,49	1,57	3,97	1,98	2,58	1,63
B - 6	1,19	0,51	0,46	1,56	3,75	4,88
B - 7	1,42	5,09	2,69	3,12	4,72	3,18
B - 8	4,12	6,49	2,47	3,56	1,45	11,20
B - 9	3,31	5,01	9,12	1,54	2,05	4,40
B - 10	1,88	1,50	1,61	6,83	2,01	5,89
B - 11	2,58	2,53	2,45	5,14	4,42	3,20
B - 12	1,41	4,03	2,58	3,54	1,61	5,68
B - 13	1,63	3,83	3,73	3,79	1,78	3,92
B - 14	2,58	3,95	3,15	3,99	2,56	3,25
B - 15	1,05	3,42	8,69	3,10	1,61	3,41
B - 16	0,98	1,87	2,73	3,42	3,37	5,33
B - 17	2,40	1,40	4,06	3,14	4,96	3,70
B - 18	2,44	1,97	2,53	3,13	3,35	4,14

Na području grada Osijeka voda iz bunara s crpilišta Vinogradi predstavlja sirovinu za proizvodnju pitke vode. Područje oko vodocrpilišta je pod nadzorom kako ne bi došlo do zagađenja okolnog područja, a monitoring kvalitete vode se kontinuirano provodi. Također, fizikalno-kemijske karakteristike, kvaliteta vode te mikrobiološki sastav, ne bi se smio značajnije mijenjati bez obzira na promjene u okolišu, s obzirom na dobru zaštitu od vanjskog zagađenja, a stanje vode unutar bunara ovisi o geološkim uvjetima vodonosnika.

Rezultati rasta saprofitskih bakterija na MPA podlozi i na MPA 1:10 podlozi ukazuju da broj oligotrofa u istraživanim podzemnim vodama višestruko nadmašuje broj eutrofa. Sve to upućuje na zaključak da su heterotrofne (saprofitske) bakterije koje rastu na podlogama s malim koncentracijama peptona na tzv. siromašnim podlogama prave autohtone bakterije čistih podzemnih voda. Njihov broj u čistim vodama mnogostruko je veći nego broj eutrofnih bakterija - saprofita koji rastu na uobičajenim bogatim peptonskim podlogama, te su pokazatelj organskih opterećenja vode. U uzorcima vode iz svih bunara vodocrpilišta Vinogradi bio je povećan broj oligotrofnih bakterija u odnosu na eutrofne bakterije, čak i do 11 puta, što ukazuje na malu koncentraciju organske tvari u vodi. Povećan omjer između oligotrofnih i eutrofnih bakterija ukazuje na čistiju vodu i obrnuto (Margolina, 1989; Stilinović, 1995).

Tijekom dvadesetogodišnjeg razdoblja istraživanja, utvrđene vrijednosti CFU/ml nisu prelazile zakonski propisane MKD vrijednosti (broj kolonija na 22 °C može iznositi 100/1 ml) (NN 125/13), dok su nakon utvrđenih viših vrijednosti ukupnog broja bakterija provedeni postupci revitalizacije pojedinih bunara. Godine 2005. izvršena je revitalizacija bunara B-4, B-5, B-6 i B-9 zbog povećanog broja bakterija na MPA 1:10 podlozi. Godine 2010. izvršena je revitalizacija bunara B-10 i B-12, dok je zadnja revitalizacija provedena 2013. godine i to na bunarima B-2, B-3, B-16 i B-17, jer su rezultati analiza opet pokazali povećan broj oligotrofnih bakterija u uzorcima vode iz tih bunara.

Dostupnost ugljika, tj. izvora energije i temperatura su dva ključna parametra koji utječu na razvoj heterotrofnih organizama u većini ekosustava (Egli, 2010). Utvrđena korelacija broja kolonija eutrofa s koncentracijom mangana je vjerojatno posljedica povećane koncentracije ovog elementa u vodi. S obzirom da se radi o podzemnim vodama, koje se crpe s velikih dubina unutar zatvorenog sustava, oscilacije fizikalnih i kemijskih svojstava vode su male, te je nedostatak statistički značajnih korelacija između mjerenih fizikalno-kemijskih parametara i broja razvijenih kolonija bakterija moguća posljedica toga (Tablica 2).

Proceedings

Tablica 2. Spearmanov koeficijent korelacije između broja kolonija oligotrofnih i eutrofnih bakterija i fizikalno-kemijskih parametara vode iz bunara vodocrpilišta Vinogradi. Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) su podebljane

Table 2. Spearman's correlation coefficient between the number of colonies oligotrophic and eutrophic bacteria and physical and chemical parameters of water from the well water wells Vineyards. Statistically significant correlations ($p < 0.05$) are bold

	pH	T	O ₂	Fe	Mn	NH ₄ ⁺	KMnO ₄
Eutrofi	-0,089	0,246	-0,007	-0,095	-0,358	0,135	0,115
Oligotrofi	0,016	0,075	-0,004	-0,015	-0,114	-0,022	0,019

Zaključci

Na temelju istraživanja vode iz bunara na crpilištu "Vinogradi" kod Osijeka mogu se donijeti sljedeći zaključci: dinamika razvoja i sastava bakterioplanktona te udjela eutrofnih i oligotrofnih bakterija se u pojedinim bunarima mijenjala tijekom zadnjih 20 godina. U 3 bunara, 1995. i 2000. godine, utvrđen veći broj eutrofa. Podzemne vode, kao što su vode vodocrpilišta "Vinogradi", niskih su koncentracija hranjivih tvari, te je odnos broja oligotrofa i eutrofa uvelike na strani oligotrofa. Iako zahvaćena voda prolazi komplicirani postupak prerade prije distribucije u vodovodnu mrežu, sirova voda je mikrobiološki ispravna. Od ispitivanih kemijskih parametara jedino koncentracija mangana pokazuje djelomičnu povezanost sa sastavom bakterioplanktona.

Literatura

- APHA.- American Public Health Association (2005): Standard methods for the examination of water and wastewater, New York.
- Egli, T. (1995): The ecological and physiological significance of the growth of heterotrophic microorganisms with mixtures of substrates, *Adv. Microb. Ecol.* 14, 305-386.
- Egli, T. (2010): How to live at very low substrate concentration, *Water research* 44, 4826-4837.
- Gözdereliler, E. (2012): Groundwater bacteria: diversity, activity and physiology of pesticide degradation at low concentrations. PhD Thesis <http://www.env.dtu.dk/english>.
- Hauke J., Kossowski, T. (2011): Comparison of Values of Pearson's and Spearman's Correlation Coefficients on the Same Sets of Data, *Quaestiones Geographicae* 30, 87-93.
- Hellström, D., Jeppesson, U., Kärrman, E. (2000): A framework for systems analysis of sustainable urban water management, *Environmental Impact Assessment Review* 20, 311-321.
- Hryniewicz, O., Karpinski, J. (2014): Prediction of reliability - the pitfalls of using Pearson's correlation, *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 16 (2), 472-483.
- Kuznetsov, S. I., Dubinia, G. A., Lapteva, N. A. (1979): Biology of oligotrophic bacteria, *Annual Review of Microbiology* 33, 377-387.
- Moss, B. (2001): Ecology of fresh waters: Man and Medium, Past to Future. Wiley-Blackwell, Oxford.

- Margolina, G. L. (1989): Mikrobiologiĉeskiye procesi destrukcii v presnovodnih vodoemov: Nauka, Moskva.
- Narodne Novine (2013): Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13)
- Schut, F., Prins, R. A., Gottschal, J.C. (1997): Oligotrophy and pelagic marine bacteria: facts and fiction, *Aquatic Microbial Ecology* 12, 177-202.
- Semenov, A. M. (1991): Physiological bases of oligotrophy of microorganisms and the concept of microbial community, *Microbial Ecology* 22, 239-247.
- Shapiro, S.S. and Wilk, M.B. (1965): An analysis of variance test for normality (complete samples), *Biometrika* 52, 591-611.
- Sigee, D. (2005): Freshwater microbiology: biodiversity and dynamic interactions of microorganisms in the freshwater environment. John Wiley and Sons Ltd, England.
- Stilinović, B. (1995): Mikrobna korozija i mogućnost njezine kontrole u rashladnim sustavima, *Hrvatska vodoprivreda* 34, 22-26.
- Udoviĉić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L., Petroveĉki, M. (2007): Što treba znati kada izraĉunavamo koeficijent korelacije, *Biochemia Medica* 17 (1), 1-138.
- Wang, Y. (2008): "The unseen majority": heterotrophic bacteria in freshwater, more than just small and non-cultivable. Diss. ETH No. 17894, Zürich.

BACTERIOPLANKTON DYNAMICS OF GROUNDWATER FROM THE „VINOGRADI“ WELL FIELD NEAR TOWN OF OSIJEK

**Mario Jakopec^{1*}, Vanja Kelemen², Melita Pašić¹, Željka Romić¹,
Jelena Vešligaj Turkalj¹, Mirna Habuda-Stanić³**

¹*Vodovod-Osijek d.o.o., Poljski put 1, HR-31000 Osijek, Hrvatska*

²*Faculty of Science, University of Zagreb, Rooseveltov trg 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska*

³*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Hrvatska*

Original scientific paper

Summary

Microorganisms are reliable indicators due to high sensitivity to changes in their environment. Changes in the ratio of the number of oligotrophic bacteria, which live in an environment with low concentration of organic substances, and eutrophic bacteria, which live in an environment with a high concentration of organic substances, indicate the status of an aquatic ecosystem. One of the most important indicators of water quality, as well as its health safety is bacteriological analysis. The population of the city of Osijek are supplied with drinking water obtained from the groundwater pumped from the well field Vinogradi, and then processed at a facility the company “Vodovod-Osijek” d.o.o.

This paper presents the results of sampling and analysis of groundwater with water wells Vinogradi conducted in the period from 2013 to 2015. The results of analysis were compared with the results of the analysis of ground water in the period from 1995 to 2010, in five-year intervals. Results shows the presence of multiple colony oligotrophic bacteria (BKB-O), compared with the number of colonies of bacteria eutrophic (BKB-E), indicates a presence of low concentration of organic substances in water. Over the years, the changing dynamics of the development of the colony oligotrophes and eutrophs, and in 2000 in the well B-6 ratio BKB-O/BKB-E was only 0.51 CFU values oligotrophes and eutrophs have not exceeded a value of 100 CFU/mL, indicating good quality, as well as the safety of the tested water in terms of microbiological indicators.

Keywords: oligotrophic, eutrophic, groundwater

OPTIMIRANJE KOAGULACIJSKE PREDOBRADE SIROVE BUNARSKE VODE BOGATE PRIRODNIM ORGANSKIM TVARIMA

UDK: 628.112 : 628.16.065.2(497.54 Županja)

Hrvoje Juretić*, Hrvoje Cajner, Goran Smoljanić, Igor Ahac, Davor Ljubas

*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska
Originalni znanstveni rad*

Sažetak

U ovom radu istražen je postupak optimiranja modificirane koagulacije pomoću faktorskog plana pokusa i metode odzivne površine na uzorcima sirove podzemne vode iz okolice Županje. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti i doze željezovog klorida na sadržaj otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – *DOC*) kao surogatne mjere za sadržaj prirodnih organskih tvari (engl. *natural organic matter* – *NOM*) u vodi. Učinkovitost uklanjanja NOM-a analizirana je pomoću programskog paketa *Design Expert*. Analiza dobivene odzivne površine ukazuje na postojanje područja maksimalnog uklanjanja DOC-a koje se nalazi u zoni inicijalne vrijednosti pH od oko 5,0 i pri višim ispitivanim dozama željezovog klorida.

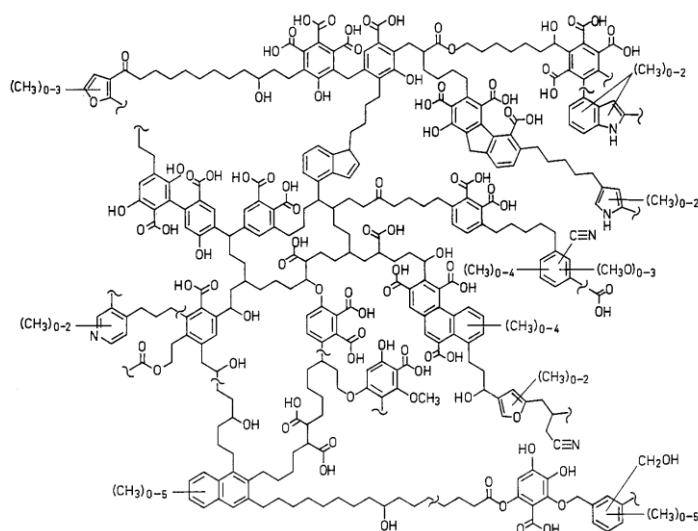
Ključne riječi: modificirana koagulacija, prirodne organske tvari, željezov klorid, faktorski plan pokusa, metoda odzivne površine

Uvod

Prirodne organske tvari složena su smjesa organskih spojeva različitog molekuskog sastava i veličine koji se javljaju u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. Sastoje se od hidrofobnih i hidrofilnih komponenti među kojima najveći dio otpada na hidrofobne kiseline, tj. huminske tvari (huminske i fulvinske kiseline) koje pak čine oko 50 % DOC-a (Parsons et al., 2004).

Tijekom posljednjih 20-tak godina opažen je značajan porast sadržaja prirodnih organskih tvari u sirovim vodama. Porast temperature zraka i temperature površinskih voda, povećanje intenziteta oborina, porast koncentracije CO₂ u atmosferi te smanjenje intenziteta kiselog taloženja (engl. *acid deposition*) neki su od mogućih razloga kojima se nastoji objasniti opaženi trend. Povrh toga, primijećena je također i promjena u kvaliteti NOM-a – opaženo je u nekim slučajevima povećanje boje i UV apsorbancije i to u većoj mjeri nego porast ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon* – *TOC*) što podrazumijeva i povišene vrijednosti specifične UV apsorbancije (engl. *specific UV absorbance* – *SUVA*) koje upućuju na promjenu karaktera NOM-a i time na oprez pri odabiru optimalnog postupka za uklanjanje NOM-a iz sirove vode (Matilainen and Sillanpää, 2010).

*hrvoje.juretic@fsb.hr



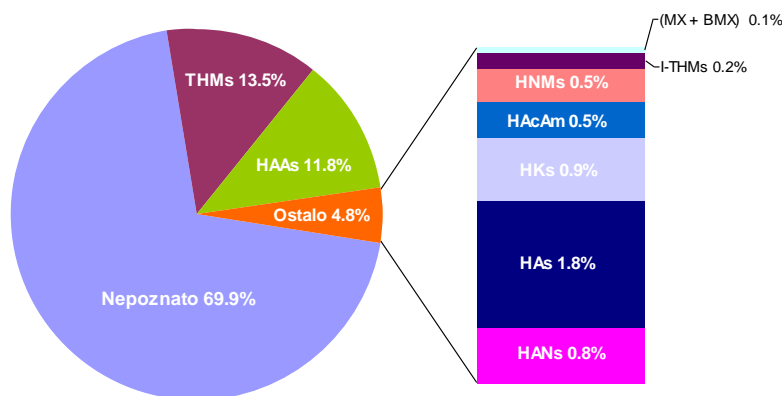
Slika 1. Predložena struktura huminske kiseline prema Schulten i Schnitzer (1993)

Fig. 1. Theoretical chemical structure of humic acid, according to Schulten and Schnitzer (1993)

Prisutnost prirodnih organskih tvari u sirovim vodama uzrokuje brojne probleme u pripremi vode za piće koji između ostalog uključuju pogoršanje organoleptičkih svojstava vode, povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava, povećano nastajanje mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata, blokiranje membrana, biološki rast u distribucijskim sustavima i dr.

Nakon što je 1974. godine dokazano nastajanje haloforma u reakcijama klora i huminskih tvari prisutnih u prirodnim vodama (Bellar et al., 1974; Rook, 1974), diljem svijeta poduzete su regulatorne aktivnosti usmjerene na smanjenje izloženosti pojedinim dezinfekcijskim nusproduktima (DNP) uz oprez da se pri tome ne ugrozi učinkovitost same dezinfekcije.

Do formiranja DNP-a u vodama za piće dolazi kada prirodne organske tvari koje zaostaju u vodi nakon obrade reagiraju s kemijskim dezinfekcijskim sredstvima kao što su klor, klorov dioksid i ozon. Iako je više od 600 DNP-a dosad evidentirano u znanstvenoj literaturi, samo za njih manje od stotinu provedena su ispitivanja kvantitativne pojavnosti i utjecaja na zdravlje (Krasner et al., 2006; Richardson et al., 2007).



Slika 2. Udio kvantificiranih DNP-a u ukupnom organskom halogenu (TOX). Prilagođeno prema Richardson i Postigo (2012).

Fig. 2. Percentage of total organic halogen (TOX) accounted for by quantified disinfection by-products, according to Richardson and Postigo (2012).

THMs = trihalometani; I-THMs = jodirani trihalometani; HAAs = halooctene kiseline; HAs = haloaldehidi; HKs = haloketoni; HANs = haloacetonitrili; HAcAm = haloacetamidi; HNMs = halonitrometani; (MX + BMX) = halofuranoni.

Osim toga, potencijalne interakcije između identificiranih dezinfekcijskih nusprodukata u vodi za piće kojoj smo svakodnevno izloženi (konzumiranje, dermalna/inhalacijska izloženost) nisu prikazane ni u jednoj toksikološkoj studiji. Koncentracije dezinfekcijskih nusprodukata kvantificiranih u vodi za piće kreću se u rasponu od ng/L do µg/L pri čemu više od 50 % halogeniranih DNP-a nastaje u postupku kloriranja vode za piće, dok više od 50 % nusprodukata nastalih pri ozonizaciji vode za piće još uvijek nije obuhvaćeno te se malo zna o potencijalnoj toksičnosti mnogih DNP-a prisutnih u vodi za piće (Richardson et al., 2007).

Toksičnost i potencijalna kancerogena svojstva mnogih DNP-a nameću potrebu za nužnim uklanjanjem njihovih prekursora. Njihovo uklanjanje postupkom modificirane koagulacije (engl. *enhanced coagulation*) često je prvi izbor za postrojenja koja primjenjuju konvencionalne postupke obrade vode (koagulacija/flokulacija-taloženje-filtracija) jer zahtijeva minimalne preinake postojećeg sustava. Ispitivanje postupka koagulacije ciljano preinačenog za maksimalno smanjenje sadržaja NOM-a u vodi uobičajeno se provodi u tzv. *floc testovima* i to pristupom „pokušaja i pogrešaka“ koji počiva na mijenjanju razine jednog faktora držeći ostale faktore konstantnima (engl. *one-factor-at-a-time* – *OFAT*).

Proceedings

Kako bi se izbjeglo dugotrajno ispitivanje sve se više primjenjuju faktorski planovi pokusa i metodologija odzivne površine (engl. *response surface methodology* – *RSM*) čime se omogućuje analiza utjecaja individualnih faktora i njihovih interakcija na promatrani odziv.

Cilj ovog rada bio je optimiranje postupka modificirane koagulacije odabirom odgovarajućeg plana pokusa provedbom kojeg bi se za sirovu bunarsku vodu iz okolice Županje odredila doza odabranog koagulant i pH vrijednost pri kojima se postiže maksimalno uklanjanje prirodnih organskih tvari, mjereno kao uklanjanje DOC-a.

Materijali i metode*Predmetna voda*

Uzorci sirove vode prikupljeni su iz bunara koji se nalazi na području Županje, Republika Hrvatska. Ovu sirovu vodu odlikuje visoki alkalitet i povišena koncentracija DOC-a, dok vrijednost specifične UV apsorpcije pri 254 nm ($SUVA_{254}$) upućuje na visoki udio huminskih tvari u NOM-u. Glavna fizikalno-kemijska svojstva sirove bunarske vode prikazana su u Tablici 1.

Tablica 1. Glavna fizikalno-kemijska svojstva sirove bunarske vode**Table 1.** Major physicochemical parameters of the raw groundwater

Parametar	Jedinica	Vrijednost
pH	-	7,83
A_{254}	1/cm	0,23
Ukupna tvrdoća	°nj	7,3
El. vodljivost	mS/cm	0,75
m-alkalitet	mg/L $CaCO_3$	385,5
TOC	mg/L	4,05
DOC	mg/L	3,73
$SUVA_{254}$	L/(mg m)	6,17

Sadržaj DOC-a (mjeren kao *non-purgeable organic carbon* – *NPOC*) određivan je na TOC analizatoru, model TOC-VCPH (Shimadzu, Japan). Mjerenje UV apsorpcije na valnoj duljini od 254 nm (A_{254}) provodilo se na UV-Vis spektrofotometru, model HP 8453 (Hewlett Packard, SAD) korištenjem kvarcne kivete duljine puta svjetlosti od 1 cm. Mutnoća je mjerena pomoću turbidimetra, model 2100AN (Hach, Loveland, SAD). Vrijednost pH mjerena je pomoću pH-metra, model Sevencompact pH / Ion S220 (Mettler-Toledo International Inc.), koji je dnevno kalibriran puferkim otopinama pH 4,0; 7,0 i 10,0.

Uređaji i reagensi

Eksperimentalni postav korišten za ispitivanje modificirane koagulacije sastojao se od konvencionalnog *jar test* uređaja (Aqualytic Floc tester, model AMF 4, SR Njemačka) opremljenog s četiri posude četvrtastog oblika volumena 2 L (Slika 3).



Slika 3. Uređaj za ispitivanje modificirane koagulacije

Fig. 3. Jar test apparatus

Miješanje se izvodilo pomoću četiri miješalice s lopaticama koje pokreće motor promjenjive brzine vrtnje. Prije doziranja koagulantna uzorci bunarske vode su dodatkom klorovodične kiseline i/ili natrijeve lužine dovedeni na definiranu pH vrijednost. Koagulacija se izvodila uz miješanje pri broju okretaja i trajanju u skladu s Tablicom 2. Po završetku taloženja iz svake posude uzeti su uzorci te su profiltrirani na membranskom filtru FilterBio MCE (Labex Ltd., Mađarska) promjera pora 0,45 μm . Svaki membranski filter prethodno je kondicioniran propuštanjem $3 \times 50 \text{ mL}$ ultračiste vode te je naknadno ispran s 30 do 50 mL uzorka.

Tablica 2. Odabrane brzine i vremena miješanja

Table 2. The rotational speed and duration time used in the experiments

Brzine i vremena miješanja	
130 o/min	60 s
30 o/min	30 min
Taloženje (0 o/min)	30 min

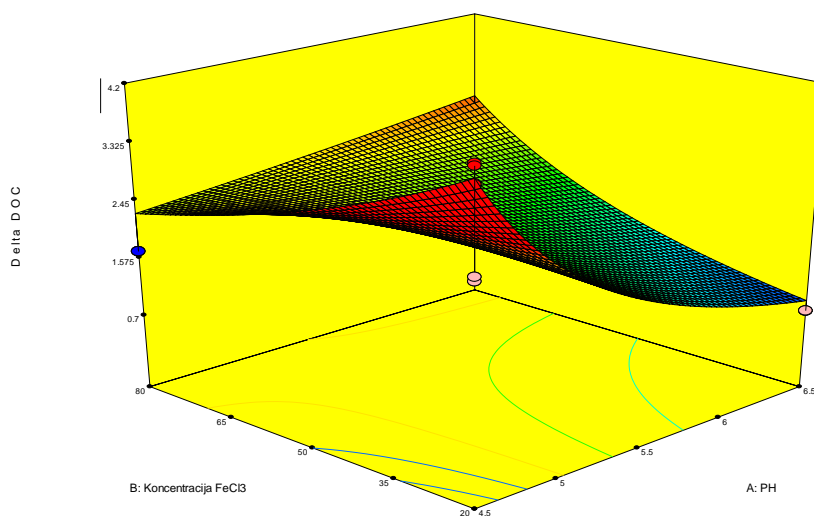
Ultračista voda ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $< 5 \text{ ppb TOC}$) dobivena je pomoću GenPure UV-TOC sustava (TKA, Niederelbert, SR Njemačka) te je korištena za pripremu svih otopina.

Osnovna otopina željezovog klorida deklarirane masene koncentracije od 40 % dobavljena je od tvrtke 3M (Velika Gorica, Hrvatska). Naknadnim ispitivanjem utvrđena je njezina stvarna masena koncentracija od 39,68 %. Daljnjim razrjeđivanjem osnovne otopine željezovog klorida pripremljena je radna otopina koncentracije 32 mg/mL koja se koristila u svim pokusima modificirane koagulacije.

Rezultati i rasprava

Rezultati preliminarnih pokusa

Analiza dobivenih rezultata preliminarnih pokusa provedena je korištenjem programskog paketa *Design Expert*. Dobivena odzivna površina prikazana je na Slici 4.



Slika 4. Odzivna površina na temelju rezultata preliminarnih pokusa modificirane koagulacije

Fig. 4. Response surface plot of DOC removal efficiency – preliminary runs

Model dobiven na temelju preliminarnih rezultata upućuje na to da su značajni članovi modela i njihova interakcija. Analizom odzivne površine može se zaključiti kako je za maksimalno uklanjanje sadržaja otopljenog organskog ugljika iz bunarske vode potrebna niža koncentracija željezovog klorida (u rasponu iznosa od 20 do 50 mg/L) te je potrebno osigurati nižu inicijalnu pH vrijednost. S obzirom na prethodne zaključke oblikovan je glavni plan pokusa kojim je obuhvaćen manji dio prethodnog eksperimentalnog područja s mogućnošću evaluacije nelinearnosti. Odabran je faktorski plan pokusa s 2 faktora na 3 razine modificiran dodatnim točkama za precizniju evaluaciju potencijalnih nelinearnosti (Tablica 3).

Tablica 3. Doze koagulant a i pH vrijednosti glavnog pokusa**Table 3.** Coagulant doses and pH values used in the main experiment

Glavni pokus		
Točka	Koncentracija FeCl ₃ (mg/L)	pH vrijednost
1	10	4,50
2	10	5,50
3	10	6,50
4	20	5,50
5	30	4,50
6	30	5,00
7	30	5,50
8	30	6,00
9	30	6,50
10	40	5,50
11	50	4,50
12	50	5,50
13	50	6,50

Rezultati glavnog pokusa

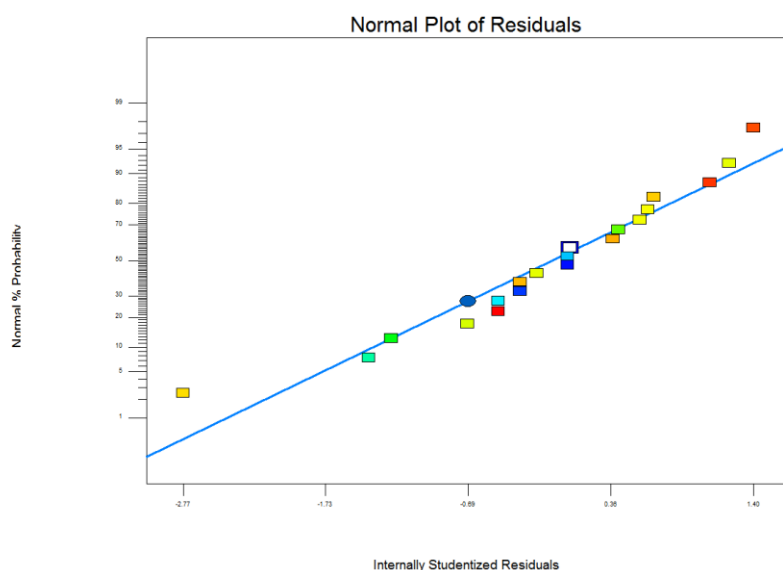
Analizom rezultata glavnog pokusa uporabom analize varijance (Slika 5) utvrđena je statistička značajnosti utjecaja pojedinih članova modela. Kako je bilo i za očekivati kao i kod pretpokusa, statističku značajnost utjecaja pokazali su glavni faktori A i B te interakcija AB. Uz spomenute faktore, ostali značajni članovi modela su A², A²B, i A³ čime je potvrđena pretpostavka na nelinearnost pojave u eksperimentalnom području. Razvijeni regresijski model objašnjava 92 % od ukupne varijacije.

ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Block	0.66	4	0.17		
Model	1.52	6	0.25	17.64	0.0002 significant
A-PH	0.18	1	0.18	12.33	0.0066
B-Koncentracija FeCl ₃	0.068	1	0.068	4.70	0.0583
AB	0.16	1	0.16	11.39	0.0082
A ²	0.80	1	0.80	55.49	< 0.0001
A ² B	0.080	1	0.080	5.54	0.0430
A ³	0.096	1	0.096	6.65	0.0298
Residual	0.13	9	0.014		
Lack of Fit	0.12	6	0.020	7.22	0.0666 not significant
Pure Error	8.385E-003	3	2.795E-003		
Cor Total	2.31	19			

Slika 5. Analiza varijance glavnog pokusa**Fig. 4.** Summary of analysis of variance of the results of the main experiment

Proceedings

Nadalje, utvrđivanje adekvatnosti razvijenog modela provedeno je putem analize strukture ostataka i testom usporedbe varijanci. Analiza strukture ostataka provedena je putem testa ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele koja je prikazana na Slici 6.



Slika 6. Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele

Fig. 5. Normal probability plot of residuals

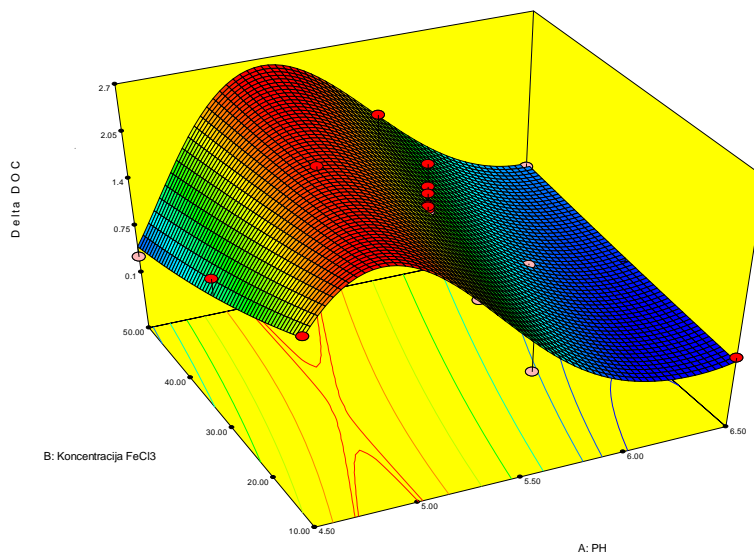
S obzirom da ucertani ostatci nemaju izrazitih nepoželjnih trendova konveksnih, konkavnih ili "S" oblika već su raspoređeni oko pravca normalnosti možemo smatrati da je ostatak normalno distribuiran. S time je dokazana činjenica da je preostalih 8 % varijacije zapravo slučajno odstupanje (bijeli šum).

Regresijskom analizom dobivena je funkcija odziva, tj. uklanjanje otopljenog organskog ugljika u odnosu na pH vrijednost i dozu željezovog klorida:

$$\sqrt{\Delta\text{DOC}} = 0,76976 \cdot A^3 - 0,014945 \cdot A^2 \cdot B - 12,71206 \cdot A^2 + \\ + 0,17653 \cdot A \cdot B - 0,50902 \cdot B + 68,63194 \cdot A - 120,01446$$

gdje su faktori A-vrijednost pH i B-doza FeCl_3 u originalnim vrijednostima. Korištenjem regresijske funkcije dobivaju se transformirane vrijednosti uklonjenih prirodnih organskih tvari ΔDOC , a što je posljedica potrebe transformacije odzivnih vrijednosti u početnoj fazi analize pokusa zbog osiguravanja homogenosti varijance po eksperimentalnom području.

Regresijsku funkciju moguće je prikazati grafički odzivnom površinom (Slika 7).



Slika 7. Odzivna površina na temelju rezultata glavnog pokusa
Fig. 6. Response surface plot of DOC removal efficiency – main experiment

Iz priloženog grafičkog prikaza vidljivo je da postoji područje maksimuma uklanjanja DOC-a. To je ostvarivo u području pH vrijednosti oko 5,0 i pri višim primijenjenim dozama željezovog klorida. Ujedno s aspekta optimizacije procesa uklanjanja DOC-a to područje je ujedno i područje optimalnih vrijednosti procesnih faktora.

Zaključci

- primjenom postupka modificirane koagulacije ostvareno je maksimalno uklanjanje sadržaja DOC-a iz sirove bunarske vode od 69 % pri inicijalnoj vrijednosti pH od 5,0 i dozi FeCl_3 od 50 mg/L;
- pomoću faktorskog plana pokusa moguće je doći do regresijskih jednadžbi modela i odrediti optimalne vrijednosti procesnih parametara za predmetnu vodu, tj. dozu koagulant i pH vrijednost u postupku modificirane koagulacije;
- niže pH vrijednosti istaložene vode zahtijevaju znatno veću količinu alkalnih kemikalija (vapno, NaOH) za naknadno povećanje pH vrijednosti vode na propisanu vrijednost;
- visoke doze kiseline i lužine potrebne za korekciju pH vrijednosti povećavaju koncentraciju ukupno otopljenih tvari (engl. *total dissolved solids* – TDS) u obrađenoj vodi.

Literatura

- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C. (1974): The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters, *J. Am. Water Works Ass.* 66 (12), 703-706.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scrimanti, M.J., Onstad, G.D., Thruston, A.D. (2006): Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.* 40 (23), 7175-7185.
- Matilainen, A., Sillanpää, M. (2010): Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* 80 (4), 351-365.
- Parsons, S.A., Jefferson, B., Goslan, E.H., Jarvis, P.R., Fearing, D.A. (2004): Natural organic matter - the relationship between character and treatability, *Wa. Sci. Technol.* 4 (5-6), 43-48.
- Richardson, S.D., Postigo, C. (2012): Drinking Water Disinfection By-products. In: Emerging Organic Contaminants and Human Health, Barceló, D. (ed.), Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 93-137.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M. (2007): Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mutat. Res.-Rev. Mutat.* 636 (1-3), 178-242.
- Rook, J.J. (1974): Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.* 23, 234-243.
- Schulten, H.R., Schnitzer, M. (1993): A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80 (1), 29-30.

OPTIMIZATION OF COAGULATION PRETREATMENT OF RAW GROUNDWATER RICH IN NATURAL ORGANIC MATTER

Hrvoje Juretić*, Hrvoje Cajner, Goran Smoljanić, Igor Ahac, Davor Ljubas

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Summary

A bench-scale study was conducted to evaluate the effectiveness of enhanced coagulation using full factorial design of experiment and response surface methodology. The jar tests were performed on raw groundwater samples from the surroundings of Županja, Croatia. The effect of initial pH and ferric chloride dose on dissolved organic carbon (DOC) removal, as a surrogate measure for natural organic matter (NOM), was investigated without the addition of a flocculant aid. The NOM removal efficiency was analyzed using Design Expert software. The analysis of response surface indicates the existence of the region of maximum DOC removal, which is located about the initial pH of 5.0 and at higher ferric chloride doses tested.

Keywords: enhanced coagulation, natural organic matter, ferric chloride, factorial design of experiment, response surface method.

ADSORPTIVE REMOVAL OF MALACHITE GREEN FROM AQUEOUS SOLUTION USING LIGNOCELLULOSIC WASTE MATERIAL

UDC: 628.316.12 : 544.723

**Antonija Kezerle¹, Katarina Kolak², Tihana Marček³,
Damir Hasenay⁴, Darko Velić³, Natalija Velić^{3*}**

¹Vodovod-Osijek d.o.o., RJ Ekolaboratorij, Poljski put 1, HR-31000 Osijek, Croatia

²Vinkovački vodovod i kanalizacija d.o.o., Dragutina Žanića Karle 47a, HR-32100 Vinkovci, Croatia

³University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

⁴University of Osijek, Faculty of Humanities and Social Sciences, Lorenza Jäger 9, HR-31000 Osijek, Croatia

Original scientific paper

Summary

The ability of poplar sawdust, a lignocellulosic waste material, for the adsorption of cationic dye malachite green from aqueous solution was studied. Batch experiments were carried out at 25 °C and contact time of 300 min. The effects of the initial dye concentration (15, 25, 35 and 50 mg/dm³), adsorbent concentration (5, 10, 15 and 20 g/dm³), temperature (25 and 35 °C) and solution pH (2.5, 4.4 and 6.4) on dye removal were investigated. Adsorption efficiency (dye removal) was higher than 90% in all runs. The percentage of dye removal increased with increase in adsorbent concentration and decrease in the initial dye concentration. This was the most obvious within the first 30 min of contact time. The temperature had no significant effect on the percentage removal, while the decrease in pH caused the reduction of percentage removal of malachite green during the first 90 min of contact time. After 150 min of contact time, the difference of percentage dye removal was insignificant for all the experiments. The results demonstrated that poplar sawdust could be considered as effective, low-cost, environmentally friendly adsorbent for malachite green removal.

Keywords: adsorption, malachite green, lignocellulosic waste, coloured wastewaters

Introduction

Synthetic dyes used in textile, paper, pharmaceutical, food, cosmetic and leather industries are the most common water pollutants. Over 100 000 different synthetic dyes are commercially available to date. The above-mentioned industries are generators of coloured wastewaters that often contain up to 10% of dye used during the production process (Yesilada et al., 2003). When discharged untreated to surface waters, coloured wastewaters are a matter of concern for both toxicological and aesthetical reasons (Rafatullah et al., 2010). They significantly reduce the quality of recipient (reduce oxygen concentration and

*natalija.velic@ptfos.hr

light penetration), thus detrimentally affecting the aquatic ecosystems. Furthermore, they can endanger human health through the food chain. Synthetic dyes tend to bioaccumulate in the environment, because of their high chemical stability and recalcitrance towards biodegradation. As a result of low biodegradability of dyes, the efficiency of their removal by conventional biological wastewater treatment methods is low (Yesilada et al., 2003). Numerous physical, chemical and biological methods have been employed for dye removal from wastewater over the last 30 years, but only a few have been accepted and applied at industrial scale. Adsorption is one of the most often used, because of its simplicity, efficiency and versatility (Rafatullah, et al., 2010). However, the drawback of the adsorption is the cost of conventional adsorbents, such as the most widely used activated carbon. Many research studies have been conducted in order to develop low-cost, effective adsorbents that seek to solve the above-mentioned problem. By definition, the low-cost adsorbent is abundant in nature or is an industrial by-product or waste material that requires no or little processing (Rafatullah et al., 2010). Lignocellulosic waste materials from industry and agriculture represent a potentially economical alternative to conventional adsorbents. Different adsorbents derived from industrial or agricultural wastes have been used successfully for dye removal from aqueous solution such as apple pomace (Robinson et al., 2001; Velić et al., 2015), peanut hull (Gong et al., 2005), bagasse (Low et al., 2011; Velić et al., 2015), barley husk (Robinson et al., 2001), brewers' spent grain and wood sawdust (Velić et al., 2015), etc.

Malachite green (MG) is a cationic dye most commonly used for silk, wool, jute, leather and cotton dyeing. It is also used in microbiology and aquaculture as a bactericide, fungicide and ectoparasiticide (Roushdy and Abdel-Shakour, 2011). In mammals, MG induces damage in liver, spleen, kidney and heart and has a strong inhibitory effect on the reproductive system while direct contact with MG in humans causes allergies, dermatitis and skin irritation (Baek et al., 2010; Roushdy and Abdel-Shakour, 2011). Therefore, the removal of MG from wastewater is crucial for preservation of the human health.

The aim of this study was to explore the adsorptive capacity of lignocellulosic waste material (poplar sawdust) to remove cationic dye such MG, from aqueous solution.

Materials and methods

Biosorbents. Lignocellulosic waste material poplar sawdust (PS) (*Populus alba* L.) was used in the experiments. Poplar sawdust was kindly donated by "Hrvatske šume" d.o.o (Osijek, Croatia). Prior to adsorption experiments, biosorbent was dried (oven dried at 60 °C for 48 h) and milled using standard laboratory knife mill with 1 mm screen (MF10 basic, IKA Labortechnik, Germany) to ensure the particle size of adsorbent below 1 mm. No other chemical or physical treatments were applied prior to adsorption experiments.

Adsorbat. Malachite green (MG) used in this work was purchased from Kemika (Zagreb, Croatia). A stock solution of 1.5 g/dm³ was used and prepared daily.

Proceedings

Adsorption experiments. Batch adsorption experiments were carried out by adding a fixed amount of adsorbent (5, 10, 15 and 20 g/dm³) to 100 mL dye solution (5, 15, 25 and 50 mg/dm³) taken in a 250 mL Erlenmeyer flask. The flasks were placed in the incubator (BD 53#04-63769, Binder, Tuttlingen, Germany) and kept at constant temperature of 25 °C (and 35 °C for temperature dependence experiments). Adsorbent was soaked in dye solutions for 300 min. The pH was not adjusted (except for pH dependence experiments), but it was monitored using pH-meter (SevenEasyTM pH, Mettler Toledo, Switzerland). Dye solution samples were collected at 30 min intervals and centrifuged at 10,000 rpm for 5 min (Heraeus, Multifuge 3L/3L-R, Kendro laboratory Products, London, UK). The dye concentrations in clarified supernatants were determined at 623 nm using spectrophotometer (UV-1700 PharmaSpec, Shimadzu, Japan). The percentage of dye removal was calculated by Eq. 1:

$$\% \text{ dye removal} = 100 (\gamma_0 - \gamma) / \gamma_0 \quad (1)$$

where γ_0 and γ are the initial dye concentration and dye concentration after certain contact time, respectively.

Duplicate batch adsorption experiments were run for comparison and samples were analysed in triplicates.

Results and discussion

In order to investigate the adsorptive capacity of PS for MG, a series of batch adsorption experiments were carried out at 25 °C and contact time of 300 min. The effects of the initial MG concentration (15, 25, 35 and 50 mg/dm³), adsorbent concentration (5, 10, 15 and 20 g/dm³), temperature (25 and 35 °C) and solution pH (2.5, 4.4 and 6.4) on dye removal were investigated. MG concentrations were selected based on the usual dye concentrations reported in actual textile effluents ranging from 10 to 50 mg/dm³ (Nigam et al., 2000). The results are presented in Figs. 1 – 4.

In all conducted batch experiments the percentage of MG removal exceeded 90% after 300 min of contact time. The applicability of poplar sawdust as biosorbent is achieved through interactions of adsorbate with different functional groups present in the material (e.g. –OH and –COOH). Depending on the wood type, the chemical composition of wood is 40-45% cellulose, 30% hemicellulose, 20-30% lignin and 2-4% extractives (Sjostrom, 1993). High percentage of cellulose, hemicellulose and lignin provide variety of available functional groups.

The effects of contact time and initial MG concentration at 25 °C and adsorbent concentration of 10 g/dm³ are given in Fig. 1.

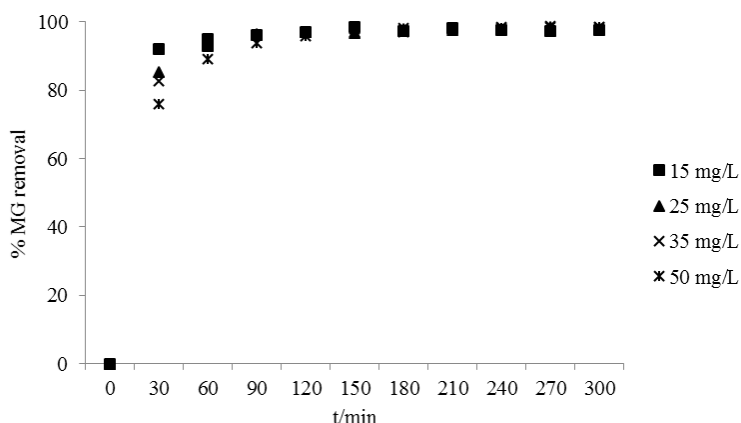


Fig. 1. Effect of initial MG concentration on the adsorption on PS
 $(\theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}, V = 100\text{ cm}^3, \gamma_{\text{adsorbent}} = 10\text{ g/dm}^3)$

Within the first 60 min, the dye uptake was rapid (which can be seen from the steep slope on the graph), while in later stages it decreased until a point was reached when no more dye can be adsorbed onto the biosorbent. The percentage of MG removal decreased with an increase in the initial MG concentration. This is in agreement with other studies reporting that dye removal is highly concentration dependent (Khatti and Singh, 2009).

Fig. 2 shows the effect of adsorbent concentration on MG removal, which was the most evident within the first 60 min of the experiments and showed an increase in MG percentage removal due to the increase in adsorbent concentration. At later stages, the MG percentage removal was similar for all runs.

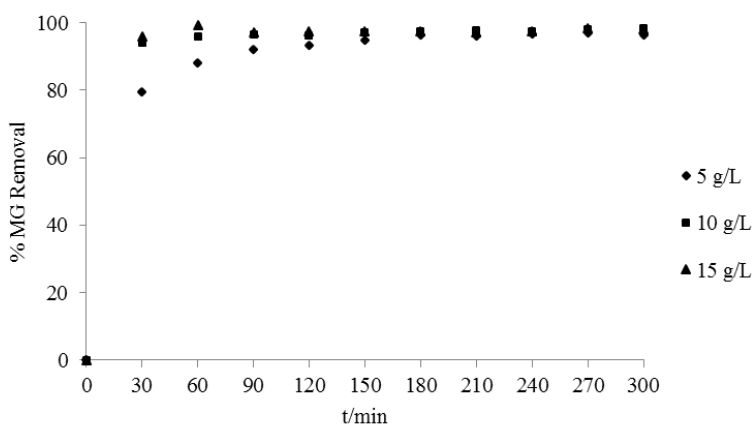


Fig. 2. Effect of biosorbent concentration on the MG adsorption on PS
 $(\theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}, V = 100\text{ mL}, \gamma_{\text{dye}} = 15\text{ mg/dm}^3)$

Proceedings

No considerable difference of MG percentage removal was observed at given temperatures (Fig. 3). On the other hand, pH of the solution significantly affected the adsorption of MG on PS. Decrease in pH caused reduction of MG percentage removal (Fig. 4). MG is basic cationic dye and acidic conditions result in the positively charged surface. The decrease in MG percentage removal at lower pH is probably due to competition between H^+ ions and dye cations (Hameed, 2009).

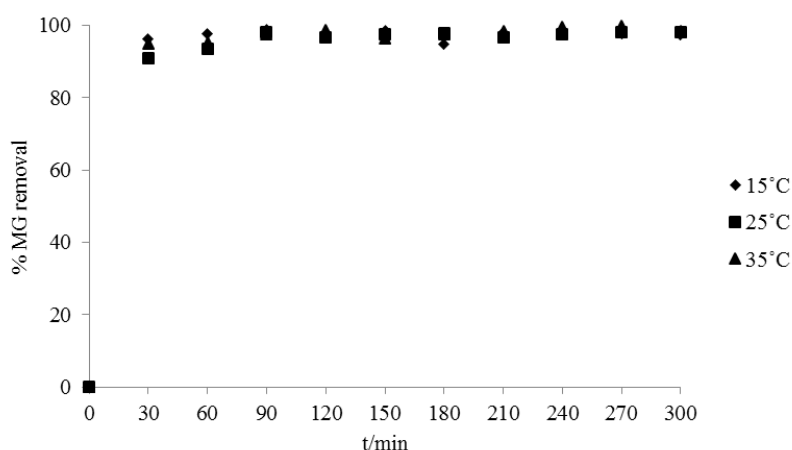


Fig. 3. Effect of temperature on the MG adsorption on PS
($V = 100 \text{ mL}$, $\gamma_{\text{dye}} = 15 \text{ mg/dm}^3$, $\gamma_{\text{adsorbent}} = 10 \text{ g/dm}^3$)

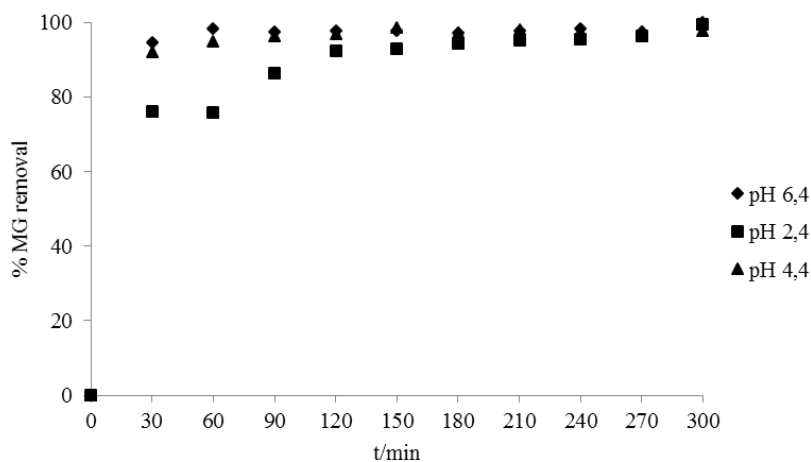


Fig. 4. Effect of pH on the MG adsorption on PS
($\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, $\gamma_{\text{dye}} = 15 \text{ mg/dm}^3$, $\gamma_{\text{adsorbent}} = 10 \text{ g/dm}^3$)

Conclusions

The experimental results showed that waste lignocellulosic material poplar sawdust was suitable, highly efficient adsorbent for the removal of MG from aqueous solution. The adsorption of MG onto PS is influenced by contact time, the initial concentration of dye, the amount of adsorbent and pH value. Poplar sawdust could be considered for use as an alternative to conventional adsorbents used in wastewater treatment, because of its wide availability and high MG removal efficiency.

References

- Baek, M.H., Ijagbemi, C.O., Kim, D.S. (2010): Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *J. Hazard. Mater.* 176 (1-3), 820-828.
- Gong, R., Sun, Y., Chen, J., Liu, H., Yang, C. (2005): Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes Pigm.* 67 (3), 175-181.
- Hameed, B.H., Krishni, R.R., Sata, S.A. (2009): A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 162, 305-311.
- Khattari, S.D., Singh, M.K. (2009): Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *J. Hazard. Mater.* 167 (1-3), 1089-1094.
- Low, W.L., Teng, T.T., Ahmad, A., Morad, N., Wong, Y.S. (2011): A novel pretreatment method of lignocellulosic material as adsorbent and kinetic study of dye waste adsorption, *Water Air Poll.* 218 (1-4), 293-306.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D., Marchant, R. (2000): Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Bioresource Technol.* 72 (3), 219-226.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. (2010): Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *J. Hazard. Mater.* 177 (1-3), 70-80.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001): Remediation of dyes on textile effluent; a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technol.* 77 (3), 247-255.
- Roushdy, M.M., Abdel-Shakour, E.H. (2011): Potential Biotechnological Application of Lignin Peroxidase Produced by *Cunninghamella elegans* in the Decolorization and Detoxification of Malachite Green Dye, *New York Science Journal.* 4 (8), 80-88.
- Sjostrom, E. (1993): Wood Chemistry. Fundamentals and Applications, 2nd ed., San Diego, USA: Academic press, pp. 292.
- Velić, N., Marček, T., Jurić, T., Petrinović, K., Hasenay, D., Begović, L., Slaćanac, V. (2015): A survey of different bioadsorbents for removal of malachite green and methylene blue dyes from aqueous solutions. In: 15th Ružička days "Today science - tomorrow industry", Šubarić, D., Jukić, A. (eds.), Osijek i Zagreb, HR, pp. 424-432.
- Yesilada, O., Asma, D., Cing, S. (2003): Decolorization of textile dyes by fungal pellets, *Process Biochem.* 38 (6), 933-938.

PROČIŠĆAVANJE TEHNOLOŠKIH OTPADNIH VODA PREHRAMBENE INDUSTRIJE: PRIMJER IZVEDENOG UPOV-a U INDUSTRIJI MLIJEKA

UDK: 628.1.034.2 : 628.16.0

Aleksandar Kišćinal*, Ivan Kovačević

Bor-plastika d.o.o., Glavna 2, 31309 Kneževi Vinogradi, Hrvatska

Stručni rad

Sažetak

Tehnološke (industrijske) otpadne vode potrebno je prethodno pročititi prije dolaska do zajedničkog komunalnog postrojenja za obradu otpadne vode. Potreba za prethodnim pročišćavanjem industrijskih otpadnih voda posljedica je njihovog specifičnog sastava u ovisnosti o podrijetlu (vrsti industrije), kao i neujednačene dinamike ispuštanja. Smanjenje opterećenja, kao i njihovo ujednačavanje tijekom dana osobito je važno ako su otpadne vode jako opterećene organskim tvarima i ako nastaje velika količina otpadne vode u kratkom vremenu. Tehnološke otpadne vode nastaju tijekom različitih tehnoloških postupaka kao i pomoćnih operacija (hlađenje, transport sirovina, uklanjanje otpadaka i sl.), čija kakvoća ovisi o sirovinama koje se upotrebljavaju u proizvodnom procesu i dobivenom proizvodu. Prema vrsti onečišćenja tehnološke otpadne vode dijele se na otpadne vode koje pretežno sadrže neorganske ili organske tvari, te biološki teže ili lakše razgradive. Pročišćavanje otpadnih voda uključuje postupke mehaničke obrade, fizikalno-kemijske postupke obrade, biološku obradu te dehidraciju mulja.

Ključne riječi: tehnološka otpadna voda, pokazatelji opterećenja, fizikalno-kemijska obrada, biološko pročišćavanje, dehidracija mulja

Uvod

Otpadne vode mliječne industrije sadrže, ovisno o svom proizvodnom programu, ostatke sirovog i pasteriziranog mlijeka, sirutke, maslaca, sira, jogurta, vrhnja, pudinga, dijelove ambalaže, plastike, mlijeka u prahu, sredstva za pranje, i čišćenje, kiseline, ostatke raznih proizvoda koji su se nalazili na ispitivanju u laboratoriju, mehanička ulja i masti, ulje za loženje, talog iz separatora, otpatke i slično.

Sastav i količina otpadne tehnološke vode ovisi o primijenjenim tehnološkim procesima obrade mlijeka, te ova otpadna voda ne smije direktno ispuštati u kanalizaciju ili u prirodni recipijent, bez prethodnog tretmana na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda.

Mliječna industrija i mljekare koriste velike količine vode tijekom obrade mlijeka, prerade, čišćenja i pranja. Prosječna potrošnja iznosi od 3 do 6 litara vode po litri sirovog mlijeka, a potrošnja je ovisna o proizvodnom programu, vrsti strojeva i broju radnih smjena.

*tehnolog@bor-plastika.hr

Projektni zadatak

Potrebno je bilo napraviti uređaj za predtretman tehnoloških otpadnih voda iz postojećeg objekta mljekare koji se nalazi u mjestu Gradačac, BiH. Recipijent obrađenih tehnoloških voda je gradski kanalizacijski sustav. Proizvodni program mljekare sastoji se od proizvodnje UHT (pasterizirano) mlijeka, običnog jogurta i kiselog vrhnja, bez proizvodnje sira što podrazumijeva isključenje nastanka i ispuštanje sirutke u tehnološke otpadne vode. Na lokaciji mljekare postoji izgrađen betonski trokomorni separator masti koji je bilo potrebno uklopiti u postrojenje za predtretman tehnološke otpadne vode.

Dnevni kapacitet prerade mljekare iznosi 50 000 l mlijeka. Očekivana potrošnja tehnološke vode iznosi 3 L po litri mlijeka, što čini dnevnu količinu otpadne vode $Q_d = 150 \text{ m}^3/\text{dan}$.

Uređaj za predtretman otpadnih voda treba pročistiti otpadnu vodu do razine dozvoljenih graničnih vrijednosti parametara za ispuštanje u javnu kanalizaciju (Tablica 1), u skladu s "Uredbom o uslovima ispuštanja otpadnih voda u prirodne recipijente i sisteme javne kanalizacije", Službeni list F BiH 4/2012.

Tablica 1. Zahtijevani pokazatelji kakvoće pročišćenih otpadnih voda

Table 1. The quality parameters of the treated wastewater

PARAMETAR	VRIJEDNOST	JEDINICA
-pH vrijednost	6,5 - 9,0	-
-KPK	≤ 700	mgO ₂ /L
-BPK ₅	≤ 250	mgO ₂ /L
-Ukupne suspendirane tvari	≤ 400	mg/L

Obzirom da je mljekara u pogonu, pratila se količina i kvaliteta tehnološke otpadne vode pomoću mjerača protoka i automatskog uzorkivača, a kemijski parametri određeni su spektroskopskim metodama. Dobivene su sljedeće vrijednosti prikazane u Tablici 2.

Tablica 2. Pokazatelji kakvoće ulazne otpadne vode

Table 2. The influent wastewater quality parameters

PARAMETAR	NAJMANJA VRIJEDNOST	NAJVEĆA VRIJEDNOST	PROSJEČNA VRIJEDNOST
-pH vrijednost	8,4	11,4	9,72
-KPK (mgO ₂ /L)	1840	3570	2489
-BPK ₅ (mgO ₂ /L)	860	2425	1643
-Količina otpadne vode (m ³ /dan)	43	193	128

Proceedings

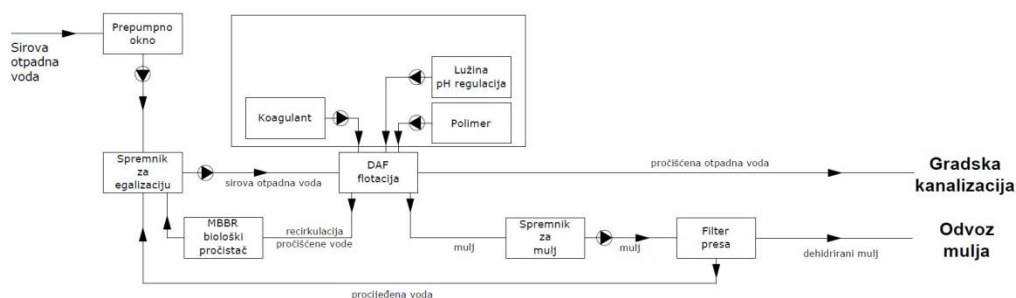
Na temelju ulaznih parametara odabrano je predviđeno opterećenje prema kojem se dimenzionirao uređaj za pročišćavanje tehnoloških otpadnih voda:

- $Q_{\max} = 200 \text{ m}^3/\text{dan}$
- $KPK = 3500 \text{ mg/L}$
- $BPK_5 = 2500 \text{ mg/L}$

Opis procesa pročišćavanja tehnoloških otpadnih voda mljekare

Uređaj za pročišćavanja tehnoloških otpadnih voda mljekare projektiran je u skladu s uvjetima ispuštanja pročišćenih otpadnih voda u gradski kanalizacijski sustav.

Kao optimalnije rješenje s tehnološke i ekonomske strane odabran je uređaj za pročišćavanje tehnoloških otpadnih voda koji se sastoji od kombinacije fizikalno-kemijskog-biološkog pročišćavanja (Slika 1).



Slika 1. Blok dijagram UPOV-a
Fig. 1. Block diagram of the WWTP

Proces pročišćavanja tehnoloških otpadnih voda započinje ispuštanjem otpadnih voda preko interne kanalizacije i finog sita koje se nalazi u zadnjem oknu unutar mljekare, a prije ulaska u separator masti. Nakon mehaničke predobrade otpadna voda ulazi u podzemni betonski trokomorni separator masti. U njemu dolazi do izdvajanja mliječne masti iz otpadne vode na površinu, dok otpadna voda odlazi u prepumpno okno. Prepumpno okno opremljeno je dvjema elektro-motornim potopnim pumpama koje se koriste za prepumpavanje otpadne vode u bazen za egalizaciju. Pumpe su instalirane u režimu radna + rezervna (1+1) i kapacitet pumpi je baziran na maksimalnom protoku po satu.

Bazen za egalizaciju služi za prikupljanje i izjednačavanje koncentracija nečistoća u otpadnoj tehnološkoj vodi i za ublažavanje hidrauličkih udara tijekom dana. U njemu se vrši intenzivno miješanje otpadne vode tijekom dana pomoću aeracije s velikim mjehurićima zraka. Postupak aeracije se izvodi uz pomoć puhala. Ovim postupkom se sprječava stvaranje anaerobnih uvjeta u bazenu i neugodnih mirisa, ne dolazi do taloženja suspendiranih čestica i ne dolazi do izdvajanja masnoća na površini vode u bazenu. Aeracijom se ujedno postiže i oksidacija organskih tvari u otpadnoj vodi.

Iz egalizacijskog bazena otpadna voda pomoću napojne pumpe odlazi na fizikalno-kemijski tretman pomoću uređaja za flotaciju tipa DAF (eng. "DAF - Dissolved Air Flotation"). Pri tome se u otpadnu vodu dodaju kemikalije za koagulaciju, flokulaciju i pH neutralizaciju. Kao koagulant se koristi željezo(III)-klorid (FeCl_3), za pH neutralizaciju se koristi lužina natrijev-hidroksid (NaOH) a kao flokulant se koristi vodena otopina polielektrolita. U DAF jedinici postupkom koagulacije dolazi do taloženja mulja na dno spremnika, koji se odvodi u spremnik za mulj. Postupkom flokulacije, uz pomoć prisilnog upuhivanja zraka (plina) dolazi do vezivanja nečistoća s mjehurićima zraka nakon čega se mulj izdiže na površinu vode koji se konstantno odstranjuje u spremnik za mulj. Pročišćena otpadna voda odlazi u izlaznu razdjelnu komoru, odakle jedan dio vode (0 – 30 %) odlazi u biološki dio pročišćavača sa slobodno plivajućim nosačima biomase (eng. MBBR - *Moving Bed Biofilm Reactor*) a ostatak pročišćene vode odlazi preko mjerača protoka u zadnje kontrolno okno i dalje u gradski kanalizacijski sustav.

U dijelu biološkog pročišćavača sa plivajućim nosačima biomase obavlja se biološko pročišćavanje otpadne vode pomoću aktivnog mulja tj. biofilma mikroorganizama, koji se nalaze na nosačima biomase. Nosači su izrađeni od polipropilena te imaju specifičnu površinu od $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Budući da se koriste aerobni mikroorganizmi potrebno je vršiti upuhivanje zraka, tj. aeraciju u biološkom reaktoru. U tu svrhu se koristi sustav za aeraciju sa srednje velikim mjehurićima zraka, koje snabdijeva puhalo koji se nalazi u strojarnici. Smjesa biološki pročišćene otpadne vode i viška aktivnog mulja odlazi preko preljeva u spremnik za egalizaciju. Višak aktivnog mulja se pomoću uređaja za flotaciju izdvaja u spremnik za mulj, a dio biološki pročišćene otpadne vode vrši razblaživanje netretirane tehnološke otpadne vode i njenu istovremenu pH neutralizaciju.

Mulj s flotacije, kao i višak aktivnog mulja odlaze u spremnik za mulj, gdje se prikupljaju do trenutka dehidracije. Strojna dehidracija mulja obavlja se pomoću tračne filter preše uz dodatak vodene otopine polielektrolita. Kao rezultat dobije se dehidrirani mulj sa udjelom suhe tvari od 18 do 25 %, koji se dalje zbrinjava sukladno zakonskoj regulativi. Procijeđena voda se vraća na početak tretmana u spremnik za egalizaciju.

Prednost ovog načina tretmana otpadnih voda je u tome što nije potreban sekundarni taložnik, nema pumpe kojom se prepumpava višak mulja, 30 % vode odlazi na biološku obradu i samim time se stvara i manja količina mulja, te se vrši pH neutralizacija netretirane otpadne vode sa biološki pročišćenom otpadnom vodom koja je pH neutralna.

Proceedings

Tablica 3. Pokazatelji kakvoće izlazne otpadne vode

Table 3. Effluent quality parameters

PARAMETAR	VRIJEDNOST	JEDINICA
pH vrijednost	7,22	-
KPK	462	mgO ₂ /L
BPK ₅	237	mgO ₂ /L
Ukupne suspendirane tvari	36,5	mg/L

Zaključci

Nakon puštanja uređaja u rad i perioda probnog rada od 30 dana izvršena je analiza pročišćene otpadne vode. Dobivene vrijednosti pokazatelja kakvoće izlazne otpadne vode zadovoljavaju uredbom o definiranim vrijednostima i prikazane su u Tablici 3.

Literatura

Uredba o uslovima ispuštanja otpadnih voda u prirodne recipijente i sisteme javne kanalizacije", Službeni list F BiH 4/2012.

TREATMENT OF FOOD INDUSTRY: DAIRY INDUSTRY WWTP CASE STUDY

Aleksandar Kiščinal*, Ivan Kovačević

Bor-plastika d.o.o., Glavna 2, HR-31309 Kneževi Vinogradi, Croatia

Professional paper

Summary

Technological (industrial) wastewater previously needs to be pre-treated before coming to a common municipal wastewater treatment plant. The need for prior purification of industrial wastewater is a result of its specific composition depending on origin, and dynamics of uneven discharge. Load reduction, as well as its equalization during the day is particularly important where the effluent is heavily loaded with organic material and if there is a greater amount of wastewater in a short time. Technological wastewaters are generated during various technological processes and auxiliary operations (cooling, transportation of raw materials, waste disposal, etc.), whose quality depends on the raw materials used in the production process and the resulting product. According to the type of pollution, industrial wastewaters are divided into wastewater that mostly contain inorganic or organic matter, and biological harder or easily biodegradable. For the treatment it is necessary to apply the following procedures: mechanical pre-treatment, physical-chemical treatment, biological treatment and sludge dehydration.

Keywords: technological wastewater, load indicators, physical-chemical treatment, biological treatment, sludge dehydration

ŽIVOT NA VODI, UZ VODU, S VODOM – SUŽIVOT LJUDI I RIJEKA U MEĐIMURJU

UDK: 627.152 : 39:67/68(497.5 Međimurje)

Janja Kovač*

Muzej Međimurja Čakovec, Etnografski odjel, Trg republike 5, 40000 Čakovec, Hrvatska

Originalni znanstveni rad

Sažetak

U radu *Život na vodi, uz vodu, s vodom – suživot ljudi i rijeka u Međimurju* istražuju se razine svakodnevnih interakcija stanovništva Međimurja s rijekama u njihovom neposrednom okolišu. Tri tradicionalna obrta u Međimurju usko povezana s Murom i Dravom – zlatarenje, mlinarenje i splavarenje – egzistirala su sve do druge polovice 20. stoljeća. Iako u mnogim segmentima različita (npr. u ekonomskom pogledu su se zlatarenjem bavili ponajviše ljudi u području donjeg Međimurja kao dodatnom aktivnošću uz poljoprivredu, splavari su stupali u ugovorni odnos s industrijalcima, dok su mlinari posjedovali vlastite mlinove i s vremenom postajali obrtnici) ova tri posla povezuje rijeka kao temeljni preduvjet njihovog rada.

Terenskim istraživanjima provedenima u redovitoj djelatnosti Muzeja Međimurja Čakovec sakupljena su neprocjenjiva kazivanja mlinara, zlatara i splavara kao i ljudi koji su svjedočili njihovom radu i načinu života. Kritičkim iščitavanjem literature istraživanje ove teme seže u rani novi vijek, odnosno u vrijeme kada su na području Međimurja po prvi put zabilježeni ovakvi oblici korištenja rijeka. Koristeći oba izvora podataka, koji čine temelj za primarni opis ovih poslova, fokus članka će biti usmjeren ka sljedećim pitanjima: kakav je bio odnos stanovništva prema rijekama? Na koji su način rijeke narativizirane u usmenoj predaji? Kakva im je uloga danas namijenjena kroz prizmu sve većeg (neoromantičarskog) vrednovanja nematerijalne baštine i kulturnog turizma? Sagledavajući istraživanu temu na ovaj način, članak tematizira metodologiju istraživanja, vrednovanja i interpretiranja zlatarstva, mlinarstva i splavarstva u Međimurju.

Ključne riječi: Međimurje, zlatarstvo, splavarstvo, mlinarstvo, rijeke

Uvod

Insula intra Muram et Drauam

Na krajnjem sjeveru Republike Hrvatske nalazi se Međimurska županija koja se administrativno poklapa s geografskom cjelinom Međimurje. Ta je cjelina jasno ocrtanih granica: na sjeveru i istoku je omeđuje rijeka Mura, a na jugu Drava. Takav je raster rijeka dao poticaj za imenovanje Međimurja te je najstariji zabilježeni naziv za ovo područje *Insula intra Muram et Drauam* koji su mu nadjenuli Rimljani. Naziv je izrazito opisnog karaktera i ističe (polu)otočni izgled i važnost dviju graničnih rijeka. Još jednom tu povezanost donosi rimski povjesničar Plinije kada navodi da na području Međimurja živi pleme Seretes, odnosno *Riječani, narod koji živi uz rijeke* (Hranjec,

*zara.kovac@gmail.com

2014). Otočnost kao karakteristiku nalazimo i u današnjem nazivu Međimurje. Iako su ga mnogi lingvisti tumačili kao kraj med Murom, omeđen Murom, rječnici upućuju na zanimljivije tumačenje: „ (...) *Međimórje*, koja riječ potječe od opće imenice, apelativa *međimorje*, a za to je u kajkavskom – otok. Tako čitamo u Belostenčevu rječniku *Gazophylacium* (1740) pod natuknicom *Insula* (=otok) „*insula, szredische, megymorje*“ (700), a isto tako i u Sušnik-Jambrošićevu rječniku: „*Insula: Medyimorje, kotar z vodami okolo y okolo obsztert*“ (436). Odatle za ovaj kraj nazivi *Murinsel*, *Insula Mura-Dravanae*, *InsulaintraMuram et Drauam*, *Muraköz*, *Insula Muraköziensi*“ (Hranjec, 2014).

Leksikološki i geografski podaci naznačuju usku povezanost stanovništva Međimurja s vodama koje okružuju njihov habitat. Uz Muru i Dravu, Međimurje presijecaju bezbrojni manji potoci kao i jezerca i bare koji su poznati lokalnom stanovništvu. Uz ovakvu obilatost vodama, ne mora nas čuditi orijentiranost Međimuraca na vodu u svakodnevnom životu.

Metodologija

Za potrebe rada konzultirala sam relevantnu literaturu povijesne, etnološke i gospodarske provenijencije pokušavajući naći što starije (u slučaju mlinarstva i prve) zapise o istraživanim obrtima i vještinama koji su temeljeni na podacima ili terenskom radu provedenom na području Međimurja. Iščitavanju literature slijedio je pregled arhivske građe i dokumentacije Etnografskog odjela Muzeja Međimurja Čakovec. Nakon pregleda građe i dokumentacije, može se reći da su se muzejski djelatnici, a posebno etnolozi, kontinuirano bavili istraživanjima i sakupljanjem građe o ova tri obrta i vještina o čemu svjedoči rukopisna građa. U nekoliko im je navrata posvećena veća pažnja; prilikom rada na izložbi *Židovi u Međimurju* (autor izložbe i kataloga muzejski savjetnik mr. sc. Vladimir Kalšan) u kojoj se istražio dio povijesti obitelji Hirschler/Zálan i splavarstva te prilikom terenskog istraživanja zlatarstva kojeg je u sklopu redovite djelatnosti Etnografskog odjela provela muzejska savjetnica Smiljana Petr-Marčec 2000. godine. Kvalitativnom analizom podataka dobivenih iz nabrojanih izvora uobličila sam tekst koji u maniri ruskog formalizma i očuđenja nečega svakodnevnog ističe kontakt ljudi i vode u Međimurju (ali i na drugim područjima) ne kao nešto obično, već kao nešto ne-obično.

U nastavku teksta ću predstaviti tri obrta/vještine – mlinarstvo, zlatarstvo i splavarstvo – za koje smatram da su u gospodarskom smislu najviše oblikovali odnos ljudi prema vodama. Pritom bih htjela napomenuti da se ovdje donose samo istaknuti trenuci jer rad nema namjeru ispisati cjelovitu povijest sva tri istraživana obrta/vještina već istaknuti povezanost stanovnika Međimurja s vodom.

Rezultati i rasprava

Mlin, kamen i vrag - mlinarstvo

Od ulaska Drave u Međimurje u visini sela Gornji Kuršanec pa sve do Donje Dubrave brzina rijeke i visina njene sjeverne obale izrazito su pogodne za postavljanje mlinova.

Etnologinja Jelka Ribarić 1957. godine naznačuje neke zanimljive aspekte istraživanja mlinarstva na području Međimurja. Ribarić navodi kako su dravski i murski mlinovi oblikom jednaki rimskim mlinovima na vođeni pogon zvani *molina*, a na područje Međimurja su preneseni u prvom i drugom stoljeću prije Krista (Ribarić, 1959). Već u prvim popisima obrtnika koji datiraju u 13. stoljeće navode se mlinari, a takva se udruženja mogu smatrati prethodnicama cehovskih uređenja. Od 16. stoljeća na području Međimurja razvijaju se strukovna obrtnička udruženja – cehovi, a mlinari su zastupljeni u svakom popisu sve do ukidanja cehova 1872. godine (Cimerman, 1998).

Vladimir Kalšan u knjizi *Međimurska povijest* donosi popis mlinova čakovečkog vlastelinstva iz 1670. godine. U tom ih je trenutku bilo jedanaest i to na sljedećim lokacijama: najveći i najvredniji na Dravi kod Trnovca, tri mlina na Dravi kod Vularije, dva na Dravi pored Otoka, na rukavu Drave kod Legrada također dva, dva na Muri pored Podturna, jedan na Trnavi kod šume Murščak te jedan na rječici/potoku Preseki. No, ovom popisu usprkos, autor smatra da je mlinova bilo više (Kalšan, 2006). Sljedeći pregled stanja na terenu donosi Ribarić u prvoj polovici 20. stoljeća koja piše da nizvodno na Dravi postoje mlinovi kod željezničkog mosta u Varaždinu, Šandorovca, Sigeta, Vularije, Podbresta, Otoka, Preloga, Struge, Svete Marije, Donje Dubrave i Legrada. Na Muri se nalazilo nešto manje mlinova zbog graničnog statusa rijeke na potezu od Podturna do Kotoribe (Ribarić, 1959).

Kako Ribarić donosi najpregledniji opis samog mlina u kojem se služi i lokalnim terminima za pojedine dijelove građevine ovdje ću ga prenijeti u većem dijelu zbog teže dostupnosti publikacije:

“Čitav je melin plovni objekt, situiran na riječnoj matici, koju ovdje zovu *brza Mura*, *brza Drava*. Lancem je vezan uz obalu, a samo ga uska pomična brv povezuje s niskom obalom rijeke. (...) Prvo je plovni dio, sastavljen od dviju lađa, jedne veće, zvane *komp*, koja leži bliže obali i druge, manje, zvane *navadnica*. Dno je izrađeno redovno od borovine, a bokovi od hrastovine. Drugi dio leži između lađa. To je veliko trostruko *zvunašnje kolo*, što ga struja rijeke okreće. Pred njim je smješten zapor, kojim se po volji stavlja u pokret vanjsko kolo i preko njega mehanizam u mlinu. Treći je dio sama naprava za mljevenje. Postavljena je na *kompu*, a zaštićena kućicom, zvanom *šator*, *melinski šator*, koja je zbijena od piljenih dasaka i pokrivena drvenim krovom – *šindlinom*.

Osovina vanjskoga kola, zvana *gredelj* produžena je u unutrašnjost šatora, a na sebi nosi *velko znutrašnje kolo*. Ono je sastavljeno od četiri platišta zvana *hobodi*. Hobodi podržavaju četiri grede – *križi* – usadene u gredelj. U vanjsku stranu kola umetnuti su drveni zupci – *palci* – koji zahvaćaju veliko *vrteno* ili *bak* na susjednom malom gredliću i preko njega stavljaju u pokret *malo kolo* i *malo vrteno* ili *veternicu*. Osovina malog vrtena – *štanjga* – željezna je i produžuje se sve do gornjeg mlinskog kamena u poprečnu željeznu šipku, zvanu *brazlin*. Štanjga i brazlin uz vrškove gredelja jedini su željezni dijelovi u cijeloj konstrukciji mlina. Na povišenu vodu iznad ovih naprava smještena su dva mlinska kamena – *spodnjak* i *gornjak*. Na gornjaku je uklesano *žrelo* ili *grlo*, u koje se kroz *grot*, *kuritce* i *vrećicu* sipa zrnje, tj. žito (Ribarić, 1959).

Voda koja je pokretala mlin, istovremeno je predstavljala i najveću opasnost za njega. O tome nam svjedoči literarni rad učenika Osnovne škole Goričan Silvestra Šavore koji piše o velikoj poplavi iz sjećanja svoje bake 1967. godine. Tekst govori o drugoj strani rijeke, onoj razornoj, i poplavama koje nisu bile rijetkost (Hranjec, 2014). Gotovo arhetipsko mjesto u usmenoj predaji Međimurja predstavljaju likovi mitskih bića koja žive u vodi i u određenim danima izlaze na površinu. Terezija Rusak priča bajku o vodenjaku koji tijekom punog mjeseca izlazi iz vode i prebiva među mlinskim kamenima u mlinu. U to vrijeme mlinar dovodi svoju kćer i ona provodi tu noć u mlinu jer tako vodenjak traži¹. Uz vodenjake, na mnogobrojnim je mjestima u Međimurju zabilježena predaja o riječnim vilama, *belim ženama*, koje se može vidjeti u šumama uz vode. One leluju zrakom jer nemaju noge, imaju plavu/srebrnu kosu, na licu nemaju izražene oči, nos i usta te ne govore. Iz vode izlaze kako bi mamile muškarce da ih slijede do vode i onda ih odvlače u dubine. Iako su svi kazivači rekli da one ne govore, od njih se može zaštititi tako da se pokriju uši kad se prolazi kroz šumu te treba samo proći pored njih ako ih se slučajno sretne². Ovakva kazivanja svoja tumačenja nalaze u prožimanju slavenskih pretkršćanskih vjerovanja s kršćanskim naukom. Uz to ne treba zanemariti ni potrebu za objašnjenjem neobičnih prividenja u prirodi kao i nesretnih smrti utapanjem u rijekama (usp. Belaj, 2007; Katičić, 2010).

Točan podatak o najranijoj pojavi mlinova nije zabilježen, no jest onaj o posljednjoj. Mijo Matulin i Ivan Zvonar navode podatak da je zadnji mlin na Dravi prestao s radom u drugoj polovici 20. stoljeća, točnije 1969. godine, a zabilježili su i ime posljednjeg mlinara koji je radio u tom istom mlinu – Đuro Dominić iz Donjeg Vidovca. Nestajanju mlinova na rijeci Dravi ponajviše je kumovala izgradnja hidrocentrala Varaždin, Čakovec i Donja Dubrava koja je promijenila prirodni tok rijeke te je znatno usporila. Riječne mlinove nakon II. svjetskog rata zamjenjuju mlinovi na motorni pogon. Kako oni više ne ovise o vodenom toku, ti se moderni mlinovi nalaze u selima, a ne na riječnim obalama koje su ponekad bile udaljene i nekoliko kilometara od pojedinog sela te se gubi kontakt s rijekom u ovom obliku (usp. Zvonar, 1996).

Ribarić navodi da mlinarstvo nije jedina aktivnost pojedinca ili obitelji koja posjeduje mlin već usporedna uz poljoprivredu. Iako se investicija građenja i opremanja mlina isplati nakon nekoliko godine (pet-šest), Ribarić piše da mlinari nisu imućniji od ostalih seljana (usp. Ribarić, 1959). Time nam daje suprotno mišljenje od onoga koje se može iščitati iz većine literature: iako je zahtijevalo znatna početna ulaganja uz višegodišnji naporan rad da se ta sredstva povrate, mlinarstvo je donosilo zaradu svojim vlasnicima. Često su oni bili boljestojeći „gazde“ u selu i bavili se samo mlinarstvom, a ne i poljoprivredom kojom su se bavili *težaki*, seljaci koji su proizvodili samo za sebe, bez viškova koje su mogli nuditi tržištu na prodaju ili razmjenu. Tome u prilog ide i činjenica koju nalazimo kod Kalšana (Kalšan, 2006) da je pravo za obavljati mlinarski posao trebalo zakupiti te su shodno tome samo bogatiji, odnosno plemići, mogli biti vlasnici mlinova. Kritičkim

¹Kazivanje Terezije Rusak, r. 1939. godine, Donja Dubrava

²Iz rukopisne dokumentacije Etnografskog odjela Muzeja Međimurja Čakovec

čitanjem Ribarićinog teksta možemo naslutiti da je temeljen na iscrpnom terenskom radu. Iako nam o tome autorica ništa ne govori, u maniri onodobne metodologije istraživanja i pisanja, podaci s kojima barata dobiveni su od kazivača, onodobnih mlinara ili njihovih bližnjih. Imajući na umu da je istraživanje provedeno u kriznim poslijeratnim godinama i u vrijeme kada se imućnijima konfiscirala imovina, Ribarićin navod o (ne)povoljnom ekonomskom statusu mlinara možemo sagledati u drugačijem, ponešto zamućenom, svjetlu.

U potrazi za zlatnim listićima - zlatarstvo

Kada govorimo o zlatarstvu na području Međimurja, prije svega se tu podrazumijeva vještina ispiranja zlata iz rijeka u svrhu dobivanja samog zlata za daljnju prodaju, a ne oblikovanje zlata u umjetničke ili uporabne predmete. Imajući na umu preklapanje ovih dvaju značenja, zanimljiv je podatak da su najstariji predmeti izrađeni od zlata pronađeni uz vodu, uz jezero Varna, prije 4600. do 4200. godina pr. Kr. (Pavlic, 2015). Na područje Međimurja su proces ispiranja zlata (opet) najvjerojatnije donijeli Rimljani koji su ga zasigurno koristili u drugim područjima carstva, pogotovo u Španjolskoj. Povijesno dublji uvid u početke zlatarstva na području Međimurja daju nam najrazličitiji povijesni i književni izvori. U popisu zaplijenjenih stvari nakon propasti Zrinsko-Frankopanske urote nailazimo na podatak da je iz riznice čakovečkog dvorca 30. listopada 1671. godine odneseno 41,5 grama zlata iz Drave „savršeno čistog“ (Pavlic, 2015). Stotinu godina kasnije, 21. lipnja 1776., kraljica Marija Terezija potvrdila je pravila Zlatarskog ceha iz Donjeg Vidovca. „Danas se u Svetoj Mariji, Donjem Mihaljevcu, Donjoj Dubravi i Donjem Vidovcu, dakle mjestima uz Dravu, ispiranjem zlata bavi gotovo 250 parova ispirača, ukupno 500 ljudi“ piše Ferencz Gönczi 1895. godine, učitelj koji je proputovao cijelo Međimurje kako bi opisao ljude, običaje i vjerovanja. Isti autor smatra da je već u tom razdoblju zlatarstvo u opadanju te da ga se carskim uredbama pokušava potaknuti (Gönczi, 1995).

Etnografski podaci o ispiranju zlata i samim ispiračima – zlatarima, sežu samo u nedavno 19. stoljeće, a jedan od najranijih zapisa donosi prije spomenuti Gönczi. Iako je knjiga pisana u izrazitoj mađarskoj perspektivi sa svrhom dokazivanja da je Međimurje sastavni dio mađarskog nacionalnog žića, ona donosi izuzetno vrijedne etnografske opise života seoskog kućanstva i gospodarstva na ovom području u 19. stoljeću. Ljudi koji su se bavili ispiranjem zlata obavljali su tu djelatnost u vrijeme kad bi na polju vladalo zatišje, većinom ljeti. Jedino nam Gönczi daje do znanja da su postojali i profesionalni zlatari, odnosno siromašni seljaci koji su živjeli isključivo od zlatarenja. Oni su na rijeci provodili veći dio godine, mirovali su samo u vrijeme velikih kiša i jakog vjetera. Međimurski su zlatari na Dravi zlatarili od Maribora i Ptuja, a na Muri od Graza i Radkersburga pa sve do Barcsa (Gönczi, 1995).

Etnologinja Žarka Kolin 50-ih godina prošlog stoljeća donosi najdetaljniji opis zlatarenja utemeljen na etnografiji. Kolin piše da se u potragu za zlatnim listićima odlazilo kad bi za

to nastupili povoljni uvjeti: kad su ljudi imali vremena i kad bi rijeka obilovala zlatom, obično poslije velikih voda ili čak poplava. Mura i Drava svojim su tokom nosile zlato koje se nalazi u silicijskim stijenama, a koje se „troše“ uslijed vanjskih uvjeta poput zraka i vode. Raspršena zrnca zlata u većoj se količini akumuliraju u sporijim dijelovima rijeka (dolinama, koritima, rukavcima), a takvo mjesto koje obiluje zrcima i pogodno je za ispiranje naziva se *leš*. Zlatariti bi odlazila dvojica muškaraca u dugačkom (6-7 metara) i uskom (70-80 centimetara) drvenom čamcu izrađenom od topole. Kako su u čamcu provodili i do dva tjedna, zlatari su sa sobom nosili sve što im je bilo potrebno: pribor za ispiranje, suhu hranu, šator i posuđe. Za ispiranje se koriste *velika* i *mala daska*, lopata *premetaljka* te *žajtar*: [Zlatarska daska] „Ona se uvijek izrađuje od jagnjedova drva (topole), i to uvijek od široka debela, jer ne smije biti sastavljena, nego izrezana od jednog komada. Oboreno deblo za zlatarsku dasku pili se *na šrek*, t. j. ukoso, s jednoga kraja na drugi. Na taj način prepiljena daska, dobiva po sebi male dlačice, koje se još moraju potencirati grebenjem s pomoću komada slomljene pile, da se *nadraplje deska* i *postane čupava*. Dužina daske iznosi 1,70 m, a širina 56-70 cm. Na gornjem je kraju nešto šira, a postavlja se na 4 noge, dvije dulje na širu stranu, a dvije kraće pod suprotnu. Učvršćena daska, kada se postavi uz obalu, ona stoji *na spust*. Drugi komad alata je mala deska, koja je 50 cm duga, a 40 cm široka, po sredini nešto udubljena, a izrađena od vrbovine i, suprotno velikoj dasci, potpuno glatka radi lakšeg ispiranja zlata. Alatu pripadaju još i dvije lopate, jedna sa šiljastim, a druga sa tupim vrhom, pa *žajtar*, limena kantica na dršci za ispiranje *šodra*, šljunka, koji ima sa strane malu rupicu. Metlica od vrbove šibe napokon je posljednji komad pribora, a služi za izmetanje zlata s velike daske na malu. Nekada je sav taj alat bio isključivo drven“ (Kolin, 1959).

Na dasci, odnosno među njenim dlačicama ostaju zlatna zrnca koja se metlicom metu na manju, glatku dasku. Kad se nakupi dovoljno finog pijeska sa zrcima zlata, manja se daska potapa u plitku vodu kako bi ona odnijela pijesak. I dalje se time nije došlo do samog zlata. Za konačno odvajanje zlata od pijeska koristi se živa: „Posljednja faza dobivanja zlata obavlja se kod kuće. Pročišćena zrnca, među kojima je još ostalo nešto pijeska, istresu se na porculanski tanjur, u što se zatim sipa živa, koju međimurski zlatari nazivaju *živo srebro*. Na gram zlata dolazi gram žive. Kad sada netko trese tanjurom, živa sakuplja u sebe zlato, a na tanjuru preostaje sam pijesak. Nakon toga živa se strese u komadić žutice, poroznog platna, koja se čvrsto omota i tankim konopcem steže, dok živa ne izađe kroz platno odvojivši se od zlata. Ono se zatim postavi na crijep, a preko svega se naspe žerava, koja odstrani još preostalu živu, a zlato ostaje potpuno čisto, gotovo za prodaju“ (Kolin, 1959).

Tehnika ispiranja izrazito je tehnološki jednostavna te ne iziskuje velika ulaganja. No, zato je potrebna velika fizička snaga te je zlatarstvo bilo isključivo muški posao. Neuključivanju žena u taj posao kumovalo je i višednevno/višetjedno odsustvo od kuće koje je za žene zbog brojne obitelji i kućanskih poslova bilo gotovo nemoguće.

Odluka za bavljenje ovim teških fizičkim poslom uvelike je bila uvjetovana i mogućom zaradom jer se zlato isprano iz Drave plaćalo čak 40 forinti i 45 krajcara dok je ono iz

Proceedings

Dunava plaćano tek 13 forinti i 30 krajcara, a iz drugih potoka i rijeka 11 forinti. Uvjeti otkupa i cijene bili su određeni zakonskim aktima. Gönczi piše da su stariji ispirajući pričali kako su dnevno mogli zaraditi do 4 forinte, ali su se zarade češće kretale od 50 krajcara do jedne forinte. Za usporedbu, žene tkalje zarađivale su 2 krajcara po vretenu, a dnevno bi uspijevale istkati do dva vretena (Gönczi, 1995).

Najbolje razdoblje za zlatarenje, prema dosad istraženju literaturi i kazivanju zlatara, je bio kraj 19. i prva polovica 20. stoljeća (Pavlic, 2015). Nakon II. svjetskog rata više je uvjeta dovelo do prestanka traganja za zlatnim listićima na Dravi, prije svega umjetna regulacija rijeke. U centru zlatarenja u Međimurju u selu Donji Vidovec od 2011. godine djeluje udruga Moto nautički klub *Vidovski zlatari* kojoj je cilj očuvanje znanja o postupku zlatarenja, ali i životu zlatara. Članovi udruge prezentiraju zlatarsku vještinu, kako na prigodnim turističko-promotivnim manifestacijama tako i na samoj rijeci. Među njihove članove ubraja se i 93-godišnji Matej Horvat, zvani Japica, posljednji živući zlatar u Međimurju. Udruga uživa i veliku moralnu te nešto skromniju financijsku potporu lokalne općinske uprave na čelu s načelnikom gospodinom Josipom Grivcom koja podupire rad udruge (Trstenjak, 2016). U sklopu terenskih istraživanja Etnografskog odjela MMČ-a 2000. godine organizirana je demonstracija ispiranja zlata na rijeci Dravi. Kazivači Marija i Vladimir Zvonar³ prikazali su vještinu zlatarenja na sprudu nizvodno od Donje Dubrave koju su djelatnici MMČ-a zabilježili pisanim bilješkama te bogatim foto materijalom. Tom je prilikom muzeju darovana zlatarska oprema kazivača.

Zlatarstvo je danas u Međimurju prepoznato kao jedna od napuštenih, ali vrlo atraktivnih vještina kojima se koristilo lokalno stanovništvo. Atraktivnosti zlatarstva uvelike doprinosi povijest upotrebe zlata od najranijih razdoblja istražene ljudske djelatnosti. Element nepredvidljivosti i avanturizma donosi odlazak na samu rijeku što ujedno znači i izlazak iz zone komfora. Iskorak u nepoznato prepoznat je od turističkih subjekata poput Hotela Golf (smještenog u Donjem Vidovcu) koji u svom programu nudi organizirani odlazak na ispiranje zlata uz vodstvo⁴. Potencijal zlatarenja po Dravi prepoznat je i uključen kao sastavni dio turističkih paketa i na razini županije. Tako turističko-edukativni paket „Putovi Zrinskih“ koji je osmišljen u sklopu prekograničnog projekta „Turistička promocija tematskih putova obitelji Zrinski u prekograničnom području – Putovi Zrinskih“ predviđa posjet Donjem Vidovcu kao mjestu u kojem se i u vrijeme Zrinskih (16. i 17. stoljeće) zlatarilo (Nepotpisano B, 2015).

Ponajviše naporima udruge *Vidovski zlatari* ova je vještina zaštićena kao nematerijalno dobro Republike Hrvatske⁵. Uvrštavanje na listu doprinijelo je očuvanju vještine zlatarenja među lokalnim stanovništvom – ono što je bilo dio svakodnevice o kojoj možemo čuti od naših starih sad je valorizirano od strane vrhovne državne institucije nadležne za kulturu. Takvo priznanje pomalo mijenja odnos prema ovoj vještini te je za

³Marija Zvonar, r. 1933, i Vladimir Zvonar, r. 1931., Donja Dubrava

⁴Nepotpisano A. Ispiranje zlata. URL: <http://www.hotel-golf.hr/ispiranje-zlata.html> (pristup 30. travnja 2016.)

⁵Nepotpisano C. Kulturna baština. Nematerijalna kulturna baština. Lista zaštićenih kulturnih dobara. URL: <http://www.min-kulture.hr/default.aspx?id=3650> (pregled 14. svibnja 2016.)

nadati se da će se u budućnosti suradnjom Muzeja Međimurja Čakovec i *Vidovskih zlatara*, ali i svih zainteresiranih, takav pozitivan proces nastaviti i razviti u jedan od brendova Međimurske županije.

Putovima rijeke – splavarstvo

Ideja o iskoristivosti rijeka kao prometnica, a ne samo preprekama prometu, uvelike je iskorištavana kroz ljudsku povijest. U tom pogledu ni Međimurje nije iznimka. Splavarenje je naziv za specifičan oblik transporta drvene građe rijekama u kojem se građa transportira tako da sama tvori plutajuću splav:

„Splavi su se „basali“, gradili 5 do 6 metara širine i 25 do 30 metara duljine. Odozdo dva sloja najduljih greda, na njih tanje grede (ruženice), poslije u sredini plovila folsi, daske, štafli, letve. Od dijela dasaka bi uvijek u sredini splava bila naslagana „koča“ s kosim krovištem, gdje bi se spavalo i sklanjalo od kiše. Kraj koče bilo bi postavljeno od paža, zemlje i blata ognjište na kojem bi jedan iz „dečkov“ kuhao za cijelu posadu hranu na plovidbi. (...) Sa šest vesala „lemeza“ – tri naprijed i tri otraga – trebalo je na opasnim mjestima veslati iz sve snage. Kod visokih vodostaja bi nekoji gazde uzimali u Dubravi do „Vizvara“ i po dva splavara na jedan „lemez“. Svih šest „lemeza“ su za svoje postolje na „flojsu“ bili samo trtama vezani, pa bi kod veslanja sve škripalo. Na svakom splavu bi posadu vodio „kormanuš“ – upravljač koji je sebi birao „nadfarera“ i četiri „dečke“. „Kormanuš“ je uvijek bio naprijed skrajnji desno za veslom, a nadfarer – glavni veslač – otraga također s desne strane splava. Kod normalnih uvjeta plovidbe bi trojica ili četvorica stajala i držala rukom „lemeza“ opuščenog u vodu, a drugi bi se odmarali sjedeći sa podignutim veslom, okačenim pomoću u krug svezane trte. Samo kod raznih prepreka i opasnih mjesta na rijeci koje je izvrsno poznao „kormanuš“ bi se svi šestorica hvatali za vesla i radili po njegovoj komandi. A prepreka i opasnih mjesta na Dravi uvijek je bilo na pretek. To su bili mlinovi, skele, zamuljena ogromna stabla drveća, mostovi, plićaci i slično. Glavno je bilo podržavati splav da po duljini plovi dubokim dijelovima matice ili rukava rijeke koje su uvijek izučavali pa i poznavali kormanuši“ (Šafar, 1991).

Najpoznatije središte splavarstva bilo je mjesto Donja Dubrava pod patronatom tvrtke *Ujlaky-Hirschler* (kasnije preimenovane u *Ujlaky-Hirschler i sinovi* te *Ujlaky-Hirschler i sin*). Cimerman navodi da je „zlatni vijek korištenja Drave nastupio (je) u 19. stoljeću“ (Cimerman, 1998) što se podudara s razvojem i vrhuncem prije spomenute tvrtke. Osnivač tvrtke Julius Hirschler je zajedno sa sinovima Leopoldom, Antunom, Maksom i Jakobom uzdignuo tvrtku do njenog najvećeg blagostanja. Od 1868. godine tvrtka Ujlaky-Hirschler bavi se gotovo isključivo preradom i preprodajom drvene građe te polako izrasta u najveću tvrtku te vrste u južnom dijelu Austro-ugarske monarhije. Zbog nesebične pomoći prilikom velikih poplava 1878. godine dodijeljena im je plemićka titula. Obitelj je u središtu tvrtke Donjoj Dubravi živjela nimalo tipičnim životom za takvo jedno ruralno područje u drugoj polovici 19. i početku 20. stoljeća. Kroz godine su izgradili desetak raskošnih stambenih i upravnih zgrada u kojima su priređivane svečane večere i primanja za mnogobrojne

obiteljske prijatelje iz viših aristokratskih slojeva cijele Austro-ugarske monarhije. Kuće je posluživala mnogobrojna posluga, za vrtove u kojima su rasle egzotične biljke su se brinuli profesionalni vrtlari, djecu su odgajale guvernantke koje su dolazile iz Mađarske, Francuske i Engleske. Članovi obitelji su ljetovali i zimovali po otmjenim europskim ljetovalištima, organizirali nadaleko poznate lovove, obnašali istaknute političke i svjetovne dužnosti, kupovali skupocjen nakit i pokućstvo (usp. Šafar, 1991; Kalšan, 2006a).

Sav taj luksuz osigurala je upravo rijeka kojom su izuzetno jeftino transportirali drvenu građu. Usprkos prolasku željezničke pruge kroz Međimurje i slovensko Prekmurje u kojem se nalaze šume u kojima eksploatiraju drvenu građu, Hirschleri se odlučuju za rizičniji, ali daleko isplativiji transport drvene građe – splavarenje. Lišeni troškova prijevoza, obvezni plaćati samo dnevnice splavarima, Hirschleri ubrzano razvijaju svoju mrežu poslovanja. Značaj tvrtke može se izraziti brojkama: 1908. godine, kada se slavi 80 godina postojanja, tvrtka Ujlaki-Hirschler i sinovi posjeduje 16 velikih pilana diljem cijele Austro-ugarske monarhije i za njih radi više od 400 radnika, dok trgovačko-poslovna predstavništva imaju u Koprivnici, Zagrebu, Dravogradu, Mariboru, Budimpešti, Osijeku, Sarajevo (Pale), Novom Sadu, Beogradu i Smederevu. Stvaranjem prve Jugoslavije smanjuje se tržište, a i veliki kompleksi šuma koje je obitelj posjedovala ostaju u Austriji. No, od tada tvrtka polako počinje stagnirati, a s vremenom i propadati da bi je 1934. zbog dugova preuzela *Prva hrvatska štedionica* i rasprodala imovinu (usp. Šafar, 1991; Ujlaki, 2016).

Gospodarska aktivnost obitelji Hirschler/Zálan i splavarenje kao najdohodovnija djelatnost preobrazila je prirodnu, gospodarsku, kulturnu i vjersku sliku Međimurja u razdoblju do II. svjetskog rata. To se posebno odnosi na mjesta Donju Dubravu i Kotoribu koja su bila centar tvrtkinih aktivnosti. U Kotoribi je 1882. izgrađena velika pilana na parni pogon koju je opsluživalo više od stotinu radnika. Većina stanovnika Donje Dubrave članove obitelji Hirschler/Zálan pamte kao pravu gospodu i dobročinitelje te su se pojedinim članicama obitelji obraćali s „milostiva“ i „plemenita“⁶. Braća Jakob i Maks bili su osnivači Dobrovoljnih vatrogasnih društava u Donjoj Dubravi i Kotoribi te Vatrogasne limene glazbe u Donjoj Dubravi⁷.

Komercijalno splavarstvo prekinuto je 60-ih godina 20. stoljeća ponajprije zbog izgradnje hidroelektrana, od kojih je prva bila izgrađena HE *Fala* pored Maribora. U nedavnoj je prošlosti splav ipak još jednom zaplovio Dravom. Entuzijastičnim naporima Donjodubravčana Slavena Ujlakija i skupine prijatelja izrađen je autentičan splav manjih dimenzija koji je uspješno zaplovio 2013. godine od Donje Dubrave do Legrada (Španiček, 2013). Potaknuti interesom koji je izazvao ovaj nadasve atraktivan događaj koji je popratilo preko 200 mještana Donje Dubrave, u srpnju 2015. godine održana je izložba pod nazivom *Pokretači razvoja Donje Dubrave - obitelj Hirschler/Zálan i splavarstvo* temeljena na originalnoj obiteljskoj arhivi koju je za izložbu i daljnje istraživanje ustupila živuća članica obitelji Nataša Srdić Jahn (Ličanin, 2015). Od svih istraživanih obrta/vještina splavarstvo je danas najmanje turistički eksponirano, no zahvaljujući trudu

⁶Kazivanje Slavice Nestić, r. 1947., Donja Dubrava

⁷Zapisnik DVD-a Donja Dubrava iz 1888.

lokalnih entuzijasta poput Slavena Ujlakija moguće je da će se to u budućnosti i promijeniti na bolje.

Zaključci

Članak prati tri obrta/vještine koji stanovništvo Međimurja vezuju uz vodu, ponajviše rijeke Muru i Dravu koje ga okružuju i na neki način čine poluotokom. Sva tri istraživana obrta/vještine imaju nekoliko zajedničkih karakteristika: odvijaju se u neposrednom kontaktu s rijekom, predstavljaju glavni ili dodatni izvor prihoda, pretežno su muška zanimanja te nestaju u isto vrijeme – između dva svjetska rata da bi do 70-ih godina 20. stoljeća potpuno nestali.

Većina je podataka iznesenih u članku nađena u literaturi povijesne provenijencije dok je manji dio etnografske građe ili rezultat terenskih istraživanja Etnografskog odjela Muzeja Međimurja Čakovec. Korišteni su i internetski izvori u svrhu dokumentiranja najnovijih događanja u polju turističke ponude. Podaci su interpretirani multidisciplinarnim pristupom koji omogućava uočavanje mnogih zajedničkih točaka ovih obrta/vještina (protkanost usmene predaje motivima koji upozoravaju na različite opasnosti koje dolaze iz vode), ali i dosad neobrađenih aspekata (poput onog, naoko očiglednog, ali nikad konstatiranog da su samo muškarci obavljali ove poslove).

Kroz rad na ovom članku uočila sam sve prisutniji proces uljepšavanja radne i teške svakodnevice koja se u svojim interpretacijama približava romantizmu 19. stoljeća. Na baštinu se primjenjuje *Disney efekt*, odnosno pokušaj prikazivanja cjelovite priče s neodređenim (sretnim) početkom (*prije, naši stari, bilo je bolje*), karakterističnim zapletom (*svjetski ratovi, gradnja hidrocentrala*) te raspletom koji je redovito romantičan i sretan (*zaštićivanje pojedinih elemenata kao nematerijalne baštine*). Korelacija s istraživanim obrtima/vještinama je jedan od zanimljivih mogućih budućih smjerova istraživanja i interpretiranja baštine koju najbolje podupire multidisciplinarni pristup (poput antropologije ili ekohistorije).

Danas se o mlinarstvu i zlatarstvu govori kroz prizmu turističkog potencijala međimurske regije u sve brže rastućem segmentu kulturnog turizma. Na tom su tragu – veće valorizacije ovih nestalih obrta/vještina – naponi lokalnih udruga usmjereni ka očuvanju, prenošenju pa i zaštiti istih u svojstvu nematerijalne baštine. Istraživani obrti/vještine samo su dio priče o svakodnevici ruralnog stanovništva Međimurja te sam ovim istraživanjem htjela pokazati kako je njihov zajednički nazivnik – voda – itekako važan i potentan predmet istraživanja.

Literatura

- Belaj, V. (2007): Hod kroz godinu. Zagreb, HR: Golden marketing - tehnička knjiga.
Cimerman, F. (1998): Obrtništvo u Međimurju, Varaždin, HR: Franjo Cimerman, str. 22-23.
Gönczi, F. (1995): Međimurje. Ljudi, vjerovanja i običaji (za tisak pripremio mr. sc. Vladimir Kalšan), Čakovec, HR: CHAK Čakovec, str. 147; 155; 157-158.

Proceedings

- Hranjec, S. (2014): Goričan. Monografija. Goričan, HR: Općina Goričan i Zrinski d.d. Čakovec, str. 14; 166.
- Kalšan, V. (2006): Međimurska povijest, Čakovec, HR: Vladimir Kalšan, str. 155-156.
- Kalšan, V. (2006a): Židovi u Međimurju. Čakovec, HR: Muzej Međimurja Čakovec.
- Katičić, R. (2010): Zeleni lug. Tragovima svetih pjesama naše pretkršćanske starine, Zagreb - Mošćenička Draga, HR: Ibis grafika, Katedra Čakavskog sabora Općine Mošćenička Draga, Matica hrvatska.
- Kolin, Ž. (1959): Ispiranje zlata u Međimurju. U: Rad kongresa folklorista Jugoslavije u Varaždinu 1957. U: Rad kongresa folklorista Jugoslavije u Varaždinu 1957, Žganec, V. (ur.). Zagreb, JU: Savez udruženja folklorista Jugoslavije, str. 36.
- Ličanin, A. (2015): Izložba u Donjoj Dubravi: Pokretači razvoja Donje Dubrave - obitelj Hirschler/Zalan i splavarstvo. URL: <https://medjimurje.hr/aktualno/gradovi-i-opcine/izlozba-u-donjoj-dubravi-pokretaci-razvoja-donje-dubrave-obilj-hirschlerzalan-i-splavarstvo-19821/> (objavljeno 06. srpnja 2015., pregledano 14. svibnja 2016.)
- Nepotpisano A. Ispiranje zlata. URL: <http://www.hotel-golf.hr/ispiranje-zlata.html> (pregledano 28. travnja 2016.)
- Nepotpisano B. 2015. Routes of the Zrinskis. Turistička promocija tematskih putova obitelji Zrinski u prekograničnom području – Putovi Zrinskih. Čakovec Muzej međimurja Čakovec: s.p.
- Nepotpisano C. Kulturna baština. Nematerijalna kulturna baština. Lista zaštićenih kulturnih dobara. URL: <http://www.min-kulture.hr/default.aspx?id=3650> (pregled 14. svibnja 2016.)
- Pavlic, K. (2015): Ispiranje zlata u Međimurju. Čakovec, HR: Ogranak Matice hrvatske u Čakovcu, str. 44; 51.
- Ribarić, J. (1959): Mlinovi na Muri i Dravi u okolici Varaždina i u Međimurju. U: Rad kongresa folklorista Jugoslavije u Varaždinu 1957, Žganec, V. (ur.). Zagreb, JU: Savez udruženja folklorista Jugoslavije, str. 41-42.
- Šafar, D. (1991): Donja Dubrava između dva rata. Čakovec, HR: Mjesna zajednica Donja Dubrava, str. 57.
- Španiček, B. (2013): Uz 'Ho-ruk!', Donjom Dubravom ponovo su zaplovili splavari. URL: <http://www.vecernji.hr/sjeverozapadna-hrvatska/uz-ho-ruk-donjom-dubravom-ponovo-su-zaplovili-splavari-594527>. (Objavljeno 8. kolovoza 2013., pregledano 11. svibnja 2015).
- Trstenjak, V. (2016): Kune za udruge u Donjem Vidovcu. On-line izdanje lista Međimurje: <https://medjimurje.hr/aktualno/gradovi-i-opcine/kune-za-udruge-u-donjem-vidovcu-22492/> (objavljeno 20.02.2016, pregledano 28. travnja 2016.)
- Ujlaki, S. (2016): Donjodubravski plemenitaši - obitelj Hirschler/Zalan. U: Donjomeđimurski zbornik, Feletar, D. et al. (ur.), Prelog, HR, Meridijani, str. 104-113.
- Zvonar, I. et al. (1996): Mjesto i župa Donji Vidovec (1226-1996). Čakovec, HR: Općinsko poglavarstvo općine Donji Vidovec.

Popis kazivača:

1. Nestić Slavica, rođena 1947., Donja Dubrava
2. Rusak Terezija, rođena 1939., Donja Dubrava
3. Zvonar Marija, rođena 1933., Donja Dubrava
4. Zvonar Vladimir, rođen 1931., Donja Dubrava

LIFE ON THE WATER, BY THE WATER, WITH THE WATER – COEXISTENCE OF MAN AND RIVERS IN THE MEDIMURJE REGION

Janja Kovač*

Museum of Međimurje Čakovec, Ethnographic Department, Trg republike 5, HR-40000 Čakovec, Croatia

Original scientific paper

Summary

This paper examines the level of everyday interactions between the population of the Međimurje region and the rivers in their immediate environment. Three traditional crafts of Međimurje which are closely associated with the rivers Mura and Drava – gold washing, milling and timber rafting – have continued until the second half of the 20th century. For example, in economic terms, people in the lower Međimurje have dealt with gold washing as an additional activity alongside agriculture; rafters were having a contractual relationship with the industrialists, while millers possessed their own mills and eventually became craftsmen. Although in many different segments, the link connecting these three activities is the river as a basic prerequisite for their work. Field research conducted through regular activities of the Museum of Međimurje in Čakovec obtained priceless testimonials of millers, gold washers and timber rafters, as well as people who shared their work and lifestyle. The study of this subject through critical reading of the literature dates back to the early modern period, i.e., to a time when the mentioned activities on rivers were for the first time recorded in the area of Međimurje. Using both of the above sources of data, which form the basis for the primary description of the mentioned activities, the article will be focused on the following questions: what was the attitude of the population towards the rivers, i.e., were they considered dangerous or not? How are rivers narrativized in oral tradition? Can we thus consider the attitude towards the environment? What is their role today through the prism of a growing (neoromantic) valuation of intangible heritage? By looking at the researched subject in this manner, the article discusses the methodology of research, evaluation and interpretation of gold washing, milling and lumber rafting in Međimurje.

Keywords: Međimurje, gold washing, milling and lumber rafting, rivers

DETEKCIJA I KVANTIFIKACIJA MEMANTINA U VODI KAO POTENCIJALNO POSTOJANOG MIKROONEČIŠĆIVALA

UDK: 628.21 : 615

628.21 : 543.42

Marin Kovačić*, Hrvoje Kušić, Ana Lončarić Božić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Znanstvena bilješka

Sažetak

Male koncentracijama farmaceutika u okolišu mogu nepovoljno utjecati na okoliš i zdravlje ljudi stoga su potrebne metode za njihovo praćenje.

Memantin je farmaceutik koji se primjenjuje za ublažavanje simptoma Alzheimerove i Parkinsonove bolesti. Obzirom na trend povećanja prodaje farmaceutika na tržištu EU te rasta učestalosti neurodegenerativnih oboljenja, očekuje se značajan porast uporabe memantina te dospijevanje u okoliš putem sustava javne odvodnje.

Fizikalno-kemijska svojstva memantina ukazuju na potencijalnu postojanost u okolišu te ujedno otežavaju njegovo praćenje. Molekula memantina je praktički transparentna u UV/Vis području što otežava primjenu spektrofotometrijskih metoda. Moguća je primjena derivatizacije ili kompleksiranja s azo-bojilima, međutim time se povećava složenost pripreme uzorka. Primjena GC-a otežana je visokim talištem i vrelištem memantina te visokim *pKa* što iziskuje potrebu korištenja inertnih kolona.

Stoga je u ovome radu predstavljena metoda koja omogućava relativno jednostavnu detekciju i kvantifikaciju memantina u vodi pomoću tekućinske kromatografije spregnute masenom spektrometrijom. Uzorak se zaluži, zatim se memantin ekstrahira u etil acetatu. Otapalo se upari te se memantin otopi u vodenoj otopini HCl. Mobilna faza sastoji se od acetonitrila i otopine mravlje kiseline. Memantin se ionizira elektrosprejem pri 4 kV uz temperaturu desolvacije od 300 °C te detektira pri *m/z* od 180 uz napon kvadripola od 1 kV.

Ključne riječi: memantin, detekcija, kvantifikacija, LC-MS

Uvod

Memantin je generički naziv za 3,5-dimetiladamantan amin, farmaceutik namijenjen ublažavanju simptoma Alzheimerove (Peskind et al., 2006) i Parkinsonove bolesti (Emre et al., 2010). U primjeni je od početka prošlog desetljeća otkako su izdana regulatorna odobrenja za primjenu na tržištima EU i SAD-a (Witt et al., 2004). Trendovi ukazuju na znatno povećanje učestalost Alzheimerove bolesti te se očekuje gotovo utrostručenje oboljelih u SAD-u do 2050. (Alzheimer's Association, 2015). Usporedno se očekuje kako će uslijediti povećanje prodaje memantina, s obzirom kako se pokazao učinkovitim za

*mkovacic1@fkit.hr

blage do umjerene slučajeve te bolesti uz rijetke nuspojave (Witt et al., 2004). U razdoblju od 2000. do 2013. gotovo udvostručena proizvodnja farmaceutika na tržištu EU (European Federation of Pharmaceutical Industries, 2014). Uslijed navedenih trendova očekivan je i porast koncentracije farmaceutika u otpadnim vodama, uključujući i memantin. Nakon apsorpcije farmaceutika odvija se proces biotransformacije u organizmu, pri čemu se metaboličkim procesima polazni farmaceutik pretvara u polarnije metabolite koji se lakše izlučuju iz organizma. Međutim, dio farmaceutika može se izlučivati iz organizma neizmijenjen. U slučaju memantina organizam izlučuje 75-90 % nemetaboliziranog memantina putem mokraće (Lundbeck, 2011). Učinak memantina na okoliš još uvijek nije adekvatno istražen te je literatura u kojoj je opisano praćenje memantina u okolišu nepostojeća, stoga su u ovom radu prikazane potencijalne metode za njegovo praćenje u okolišu. Očekuje se kako je memantin vrlo postojan u okolišu, na što ukazuju visoki pK_a i K_{OC} , transparentnost molekule za zračenje UV-A i UV-B dijela Sunčeva spektra te otpornost prema hidrolizi (Toxnet, 2005). Uslijed visokih pK_a i K_{OC} vrijednosti, memantin ima vrlo snažan afinitet adsorpciji na sediment. Ujedno se očekuje kako je memantin sklon biokoncentraciji u vodenim organizmima, naime procijenjena vrijednost biokoncentracijskog faktora je oko 180 (Toxnet, 2005). Fizikalno-kemijska svojstva memantina ujedno otežavaju njegovo praćenje u vodi. Izostanak kromofornih skupina u molekuli onemogućava praćenje koncentracije memantina jednostavnim spektrofotometrijskim metodama. Moguća je derivatizacija memantina (Narola et al., 2010) ili kompleksiranje s azo-bojilima (Michail et al., 2011), međutim takve metode su prvenstveno pogodne za analizu memantina u lijekovima, u kojima je prisutan u znatnoj količini te nisu prisutne tvari koje ometaju analizu. Detekcija i kvantifikacija memantina u vodenim otopinama je također otežana kod plinske kromatografije s detektorom ionizacije plamena (GC-FID); uslijed visokog pK_a pojavljuje se značajno zaostajanje ("tailing") pika. Kako bi se smanjilo zaostajanje, potrebno je korištenje posebnih inertiziranih kolona (Sidappa et al., 2011) međutim i tada se često javljaju poteškoće po pitanju asimetrije pika, pogotovo u vodenoj otopini. Također memantin hidroklorid ima visoko talište, što otežava izravnu analizu na plinskim kromatografima, ukoliko sustav nije u mogućnosti postići adekvatno visoku temperaturu (Sidappa et al., 2011). Hidrokloridnu sol memantina potrebno je prevesti u slobodni amin kako bi analiza bila moguća (Jadhav et al., 2012). Navedena fizikalno-kemijska svojstva nisu poteškoća za tekućinsku kromatografiju spregnute s masenom spektrometrijom (LC-MS), koja je ujedno i po svojoj prirodi vrlo osjetljiva tehnika, pogodna za analizu mikroonečišćivala, te je primjenjivost iste istraživana u ovom radu.

Materijali i metode

Temeljna standardna otopina memantin hidroklorida API čistoće (Pliva, Hrvatska) koncentracije 80 mM i pripadajuća razrjeđenja pripremljena su u ultračistoj vodi dobivenoj iz Millipore Direct-Q 3 UV uređaja (Merck Millipore, SAD). Pripremljena su razrjeđenja u

Proceedings

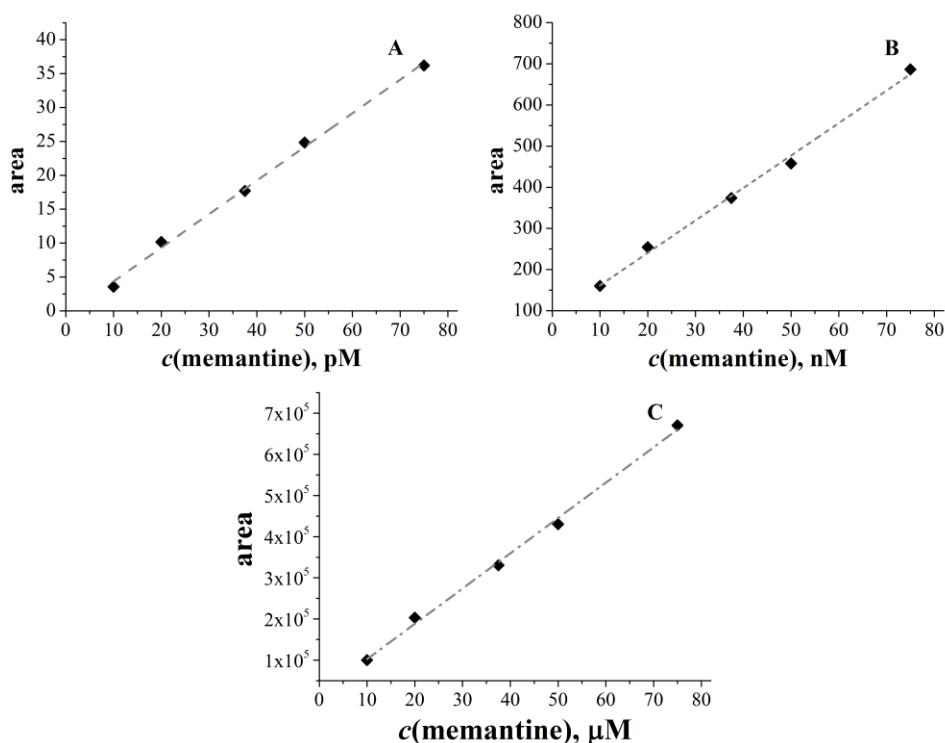
rasponu koncentracija od 10 pM do 80 μ M za izradu baždarnih pravaca. Alikvoti (1,5 mL) pripremljenih razrjeđenja filtrirani su kroz filtar za špricu promjera pora 0,45 μ m (Macherey-Nagel Chromafil, Njemačka). Alikvoti filtrata volumena 1 mL zalučeni su dodatkom 1 mL 5 M natrijeve lužine u lijevku za odjeljivanje te promućkani. Potom se provodi trokratna tekućinska ekstrakcija uz dodatak 2 mL etil acetata. Odvojeni organski slojevi zatim se pomiješaju te zakisele dodatkom 5 mL 10 mM klorovodične kiseline uz mućkanje. Etil acetat se otpari pod vakuumom pri 40 °C. Nastali bijeli kristalići memantin hidroklorida otope se u poznatom volumenu ultračiste vode. Analiza je provedena na tekućinskom kromatografu serije LC-20 Prominence, spregnutom s masenim spektrometrom LCMS-2020 (Shimadzu, Japan). Korištena je XBridge C18 kolona (dimenzija 2,1x150 mm, 3,5 μ m, Waters, SAD). Mobilna faza se sastojala od ultračiste vode uz dodatak 10 mM mravlje kiseline (A) te acetonitrila (B). Korišteno je gradijentno eluiranje s linearnim gradijentom: 0 min, 90 % A; 2,5 min, 90 % A; 4,5 min, 15 % A; 7 min, 15 % A; 8 min, 90 % A; 10 min, 90 % A. Protok je iznosio 1 mL/min a kolona je termostatirana na 40 °C. Ionizacija se odvija u elektrospreju (ESI) pri naponu kapilare od 4 kV, uz protok dušika za sušenje od 15 L/min. Temperatura izvora iznosi 350 °C a temperatura desolvacije iznosi 300 °C. Maseni spektrometar radio je u pozitivnom načinu rada uz napon kvadripola od 1 kV. Memantin je praćen pri omjeru mase i naboja (m/z) od 180.

Rezultati i rasprava

Cilj ovoga rada je razvoj robusne metode za detekciju i kvantifikaciju memantina tekućinskom kromatografijom spregnutom s masenom spektrometrijom. Kao što je navedeno ranije, specifična fizikalno-kemijska svojstva memantina nisu prepreka za masenu spektrometriju, odnosno mogu se iskoristiti kao prednost prilikom razvoja metode. Opisana metoda u ovome radu je potencijalno primjenjiva za detekciju i kvantifikaciju memantina u koncentracijama u kojima se očekuje njegova pojava u realnim vodenim uzorcima. Filtracijom uzorka uklanjaju se krute dispergirane čestice iz uzoraka. Zalučivanjem se neutralizira hidrokloridna sol memantina, čime nastaje slobodni amin memantina, koji je posljedično manje topiv u vodi u odnosu na hidrokloridnu sol. Dodatkom lužine se ujedno i neutraliziraju potencijalno prisutne huminske kiseline u realnom uzorku, što rezultira njihovim taloženjem i posljedičnim uklanjanjem. Huminske kiseline imaju složen i nedefiniran sastav, stoga je teško predvidljiv njihov utjecaj na konkretan kromatografski sustav, no poželjno je njihovo uklanjanje. Potencijalno negativni učinci su promjena retencijskog vremena memantina, znatno povećanje ukupne ionske struje ili suzbijanje ionizacije memantina. Nakon provedbe ekstrakcije dodaje se kiselina s ciljem neutralizacije memantina. Znatno manji tlak para hidrokloridne soli je pogodan za smanjenje gubitka memantina tijekom vakuum otparavanja organskog otapala. Vakuum otparavanjem uklanja se i suvišak klorovodične kiseline. Rekonstitucija isparnog ostatka u obliku soli je jednostavna i brza; naime topljivost soli je nekoliko desetaka puta veća u odnosu na slobodni amin. Iskorištenje ekstrakcije kretalo se oko 76 %, dok se iskorištenje ekstrakcije može povećati korištenjem smjese nepolarnog i polarnog aprotičnog organskog otapala.

Uzorak pripremljen prethodnom metodom pogodan je za injektiranje u kromatografski sustav spregnut s masenim spektrometrom. Gradijentna elucija koristi se za uklanjanje potencijalno prisutnih nečistoća u uzorku, koje se mogu potencijalno zadržavati u koloni ukoliko bi se koristila isključivo izokratna metoda s 90 % vodene faze. Dugotrajnim zadržavanjem organskih nečistoća u koloni može doći do produljenja retencijskog vremena i smanjenja simetričnosti pika. Retencijsko vrijeme nakon brojnih analiza uzoraka s prisutnim razgradnim produktima fotooksidacije memantina ostalo je nepromijenjeno pri 2,1 min. Memantin se detektira pri m/z od 180, što odgovara kvazimolekulsom ionu oblika $[M-H]^+$.

Baždarni pravci su linearni i u rasponu koncentracije memantina od 10-80 pM. Na Slici 1 prikazani su baždarni pravci u rasponu koncentracija 10-80 pM, 10-80 nM te 10-80 μ M. U svim ispitivanim područjima koncentracija dobivena je linearna ovisnost, pri čemu se vrijednosti koeficijenta determinacije kreću iznad 0,98.



Slika 1. Kalibracijski pravci za područja koncentracija memantina od 10-80: A) pM, B) nM te C) μ M

Fig. 1. Calibration for memantine concentrations ranging from 10-80: A) pM, B) nM and C) μ M

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti kako je opisana metoda primjenjiva za detekciju i kvantifikaciju memantina, pri čemu je moguća detekcija i kvantifikacija memantina u vrlo malim koncentracijama.

Zaključci

U ovome radu prikazana je jednostavna LC-MS metoda primjenjiva za detekciju i kvantifikaciju memantina u vodama. Kvantifikacija memantina u modelnoj otopini moguća je do koncentracija od 10 pM, odnosno od 0,22 ng/L uz pripremu uzorka koja uklanjanja tvari koje ometaju analizu, kao što su huminske kiseline i anorganske soli. Zbog toga je ova metoda prikladna i za analizu realnih uzoraka. Prikazana metoda je izravno primjenjiva i za kvantifikaciju memantina u lijekovima, pri čemu se postupak ekstrakcije može u potpunosti izbjeći.

Literatura

- Alzheimer's Association Report (2015): 2015 Alzheimer's disease facts and figures, *Alzheimer's Dementia* 11 (3), 332-384.
- Emre, M., Tsolaki, M., Bonuccelli, U., Destée, A., Tolosa, E., Kutzelnigg, A., Ceballos-Baumann, A., Zdravkovic, S., Bladström, A., Jones, R. (2010): Memantine for patients with Parkinson's disease dementia or dementia with Lewy bodies: a randomised, double-blind, placebo-controlled trial, *Lancet Neurol.* 9 (10), 969-977.
- Jadhav, S. A., Landge, S. B., Niphade, N. C., Bembalkar, S. R., Mathad, V. T. (2012): Development and validation of stability indicating GC-FID method for the quantitation of memantine hydrochloride and its nonchromophoric impurities in bulk and pharmaceutical dosages, *Chromatogr. Res. Int.* 2012, 806068.
- Memantine, Bethesda, SAD: U.S. National Library of Medicine, dostupno na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+7327> (1.5.2016.)
- Michail, K., Daabees, H., Beltagy, Y., Abdel-Khalek, M., Khamis, M. (2011): Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of memantine hydrochloride in bulk and pharmaceutical preparations, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 3 (3), 180-185.
- Narola, B., Singh, A. S., Rita Santhakumar, P., Chandrashekhar, T. G. (2010): A validated stability-indicating reverse phase HPLC assay method for the determination of memantine hydrochloride drug substance with UV-detection using precolumn derivatization technique, *Anal. Chem. Insights* 5, 37-45.
- Peskind, E. R., Potkin, S. G., Pomara, N., Ott, B. R., Graham, S. M., Olin, J. T., McDonald, S. (2006): Memantine treatment in mild to moderate Alzheimer disease: a 24-week randomized, controlled study, *Am. J. Geriatr. Psychiatry* 14 (8), 704-715.
- Product Monograph: Ebixa®, Memantine Hydrochloride Tablets 10 mg, N-methyl-D-aspartate (NMDA) receptor antagonist (2011), Montreal, CA: Lundbeck Canada Inc., dostupno na: https://www.lundbeck.com/upload/ca/en/files/pdf/product_monograph/EBIXA_PM_MKT_ctrl_138778_eng_v2_20Apr2011.pdf (1.5.2016.)

- Siddappa, K., Mallikarjun, M., Mahesh, T., Mallikarjun, K., Chandrakanth, R. (2011): Development and validation of a gas chromatographic method for the assay of memantine hydrochloride in pure and tablet dosage forms, *Facta Univ., Ser.: Phys., Chem. Technol.* 9 (1), 1-8.
- The Pharmaceutical Industry in Figures: Key Data 2014 (2014), Bruxelles, BE: European Federation of Pharmaceutical Industries and Associations, str. 2-4.
- Witt, A., Macdonald, N., Kirkpatrick, P. (2004): Memantine hydrochloride, *Nat. Rev. Drug Discov.* 3 (2), 109-110.

DETECTION AND QUANTIFICATION OF MEMANTINE IN WATER AS A POTENTIALLY PERSISTENT MICROPOLLUTANT

Marin Kovačić*, Hrvoje Kušić, Ana Lončarić Božić

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, HR-10000, Zagreb, Croatia

Scientific note

Summary

Pharmaceuticals in low environmental concentrations can have a negative environmental and health impact, thus monitoring methods are necessary.

Memantine is a pharmaceutical used for alleviating symptoms of Alzheimer's and Parkinson's disease. Due to rising sales of pharmaceuticals and incidence of neurodegenerative diseases, usage of memantine is expected to increase and therefore its presence in the environment.

Physicochemical properties of memantine indicate that it is potentially environmentally persistent and difficult to detect and quantify. The molecule is transparent in UV/Vis range thereby making spectrophotometric methods difficult. Memantine can be derivatised or complexed with azo-dyes at the expense of method simplicity. Application of GC is difficult due to high melting and boiling points along with high *pKa*, therefore special inert columns are necessary.

In this work a relatively simple LC-MS method for detecting and quantifying memantine in water is presented. The aqueous sample is basified and memantine is extracted with ethyl acetate. The organic layer is boiled off and aqueous HCl is added. The mobile phase consists of acetonitrile and aqueous formic acid. Memantine is ionized by electrospray at 4 kV and is desolvated at 300 °C, while being detected at *m/z* of 180 at 1 kV quadrupole voltage.

Keywords: memantine, detection, quantification, LC-MS

RJEŠAVANJE PROBLEMA POPLAVA U SLOVENIJI

UDK: 627.51(497.4)

Uroš Krajnc*, Miha Kračun

Institut za ekološki inženiring d.o.o., Ljubljanska ulica 9, 2000 Maribor, Slovenija

Pregledni rad

Sažetak

Slovenija je sve više u opasnosti od poplava. Zabrinuta javnost pita se kako država odgovara na poplave. Država Slovenija nalazi se na prekretnici poboljšanja zaštite od poplava. Ovaj problem je bio u posljednjih dvadeset i pet godina zanemaren. Provedba Europske „Direktive o poplavama“ (Direktive 2007/60/EZ Europskoga parlamenta i vijeća od 23. listopada 2007. o procjeni i upravljanju poplavnim rizicima) provodi se u prenošenju europskih pravnih stečevina. Sada smo suočeni sa najtežim korakom u realizaciji projekata za poboljšanje zaštite od poplava.

U posljednjih nekoliko godina počeli smo provoditi takve aktivnosti na rijekama Savinji i Dravi. Iskustva u tim projektima; naročito dogovaranja između poljoprivrednog sektora i konzervatora prirode moraju činiti temelj za novo planiranje i reguliranje širim "zelenim" protočnim profilima riječnih korita i za sistemska određivanja primjerenih nadoknada za planirane površine za zadržavanje (npr. suhi rezervoari).

U ovom članku želimo pokazati povijesni pregled poplava u odabranim, uglavnom urbaniziranim područjima Slovenije, zastoje rješavanja ovog problema u samostalnoj Sloveniji, direktivu o poplavama Europske unije, njezina implementacija u Sloveniji na projektima rijeke Savinje i Drave i aktualne projekte na područjima poplavne opasnosti.

Ključne riječi: poplave u povijesti, Slovenija, Direktiva o poplavama, Savinja, Drava

Uvod

Poplave su prirodni fenomen, koji u posljednjih nekoliko godina dobiva znatnu pažnju javnosti. Slovenija ima 27 000 km rijeka, nizinske poplave ugrožavaju 70 000 ha zemljišta, a one bujične gotovo 300 000 ha, što predstavlja 12 % ukupnog slovenskog teritorija (Komac i sur., 2008).

Baš zbog toga, u Sloveniji imamo stoljetnu tradiciju prevencije od poplava, ali u razdobljima nakon 2. svjetskog rata, a osobito nakon neovisnosti, stari su se principi mnogo puta zanemarivali. Sa zahvatima u vodni prostor i pogrešnim prostornim planiranjem poplavama je bilo izloženo i stanovništvo i industrija. Nova naselja su također izgrađena na poplavnim ravnicama, među kojima sučeste industrijske zone, gdje gubici u proizvodnji imaju dodatne dugoročne ekonomske posljedice.

Provedbom Europskih smjernica s Direktivom o poplavama u 2007. godini, situacija se poboljšala, tako da je nakon identifikacije poplavnih područja koja sprječavaju razvoj

* uros.krajnc@iei.si

naselja i industrije država počela shvaćati da nam u Sloveniji treba sveobuhvatna strategija za rješavanje poplava. Zaštitu od poplava, odnosno upravljanje poplavnim rizicima treba provoditi na razini riječnog sliva, a ne na razini 212 općina koje za rješavanje takvih problema nemaju financijskih sredstava. U ovom članku cilj nam je predstaviti povijesni pregled poplava u odabranim, uglavnom urbaniziranim područjima u Sloveniji, zastoje u rješavanju ovog problema u samostalnoj Sloveniji, poplavnu direktivu Europske unije, njezinu implementaciju u Sloveniji te aktualne projekte na području zaštite od poplava.

Pregled većih poplava u Sloveniji

U 20. stoljeću područje Slovenije bilo je pod utjecajem velikog broja poplava. Među najsmrtonosnijima bile su poplave 1954. godine u Celju. U posljednjih 25 godina svjedoci smo značajnog porasta broja poplava, a posebice smo svjedoci promjene obrasca intenziteta kiše.

27. rujna 1926. godine poplavljivala je rijeka Sava s pritocima na području Ljubljane. Iz tvornice papira Goričane odnosilo je drvo, a u dijelovima gradskih četvrti Trnovo i Vič voda je dosegla visinu od 2 m. Oštećena je i željeznička pruga Kranj-Jesenice, a zbog odrona je iz tračnica iskočila lokomotiva (Komac i sur., 2008), pritom ubivši 10 ljudi (Brilly, 2012). 23. i 24. rujna 1933. godine u poplavama je poginulo 17 ljudi. Poplave su obuhvaćale područje Gorenjske, Kamniško-Savinjskih Alpa, Savinjske doline i Ljubljanske kotline. U lipnju 1954. godine došlo je do najgorih poplava u 20. stoljeću u Sloveniji. Dugotrajne kiše dovele su do poplava na području Savinjske doline, odnosno u gradu Celju koji se nalazi na ušću rijeka Savinje, Ložnice, Hudinje i Voglajne, gdje je voda narasla do visine od 3 m. Voda je zalila veliki dio tadašnje industrije u Celju. Jedna od najgorih poplava na području rijeke Drave, prije izgradnje lanca hidroelektrana, bila je u rujnu 1965. godine. Rijeka Drava poplavila je cijelo poplavno područje između Maribora i Ormoža (Komac i sur., 2008).

Jedne od najgorih poplava - 1. studenog 1990. godine - ponovno su najviše pogodile grad Celje. Poplave su bile gotovo na cijelom području Slovenije. Poplavljivale su rijeke Save, Sora, Kamniška Bistrica, Mislinja, Savinja, Drava i Mura. Rijeke su prouzrokovale ogromnu ekonomsku štetu u naseljenim područjima izgrađenih nakon 1970. godine, koje su građene u području pod utjecajem poplavnih voda (Komac i sur., 2008). U poplavama su se ugasila dva života. Lavina je stvorila branu s kapacitetom od oko 1 000 000 m³ vode, tako da je rijeka Lučnica u Lučama skoro presušila. Kod prelijevanja brana se srušila i dvometarski poplavni val zalio je Luče (Komac i sur., 2007).

Poplave u 1998. godini ponovno su najviše pogodile područja bujičnih pritoka rijeke Savinje i područja u donjem toku rijeke Save, prije svega u Posavju. U studenom 2000. godine odron zemlje u kojemu se 1 200 000 m³ materijala oblikovalo u tok krhotina pogodio je selo Log pod Mangartom i ubio 7 osoba. (Mikoš i sur., 2007). Područje istočne Slovenije bilo je pogođeno poplavama u listopadu 2004. godine. Nastala je ogromna šteta

na infrastrukturnim objektima, također su bili pod vodom dijelovi Ljubljane. U kolovozu 2005. godine poplave na području Posavlja, Sevnice i Krškoga učinile su ogromnu materijalnu štetu. Također je bilo proglašeno izvanredno stanje na rijeci Muri. U rujnu 2007. godine bili smo svjedoci oborina s jednim od najvećih intenziteta ikada izmjerenim u Sloveniji.

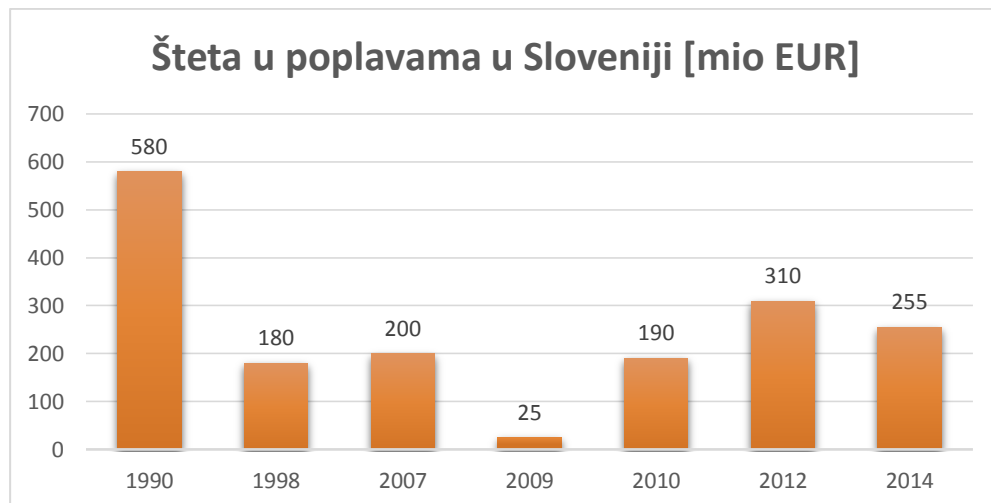
U jednom danu na području Škofjeloških brda (Škofjeloško hribovje) palo je više od 300 mm oborina (Agencija za zaštitu okoliša - ARSO, 2007). Poplavljivale su rijeke Selška Sora i Savinja. Najgore je bilo u Općini Železniki, gdje je bilo poplavljeno gotovo cijelo naselje, a poplave su uzrokovala kaos u cijeloj dolini. Umrlo je šest osoba. Jedne od najgorih poplava u južnom dijelu grada Ljubljane dogodile su se 19. rujna 2010. godine. Poplavljeno je cijelo močvarno područje – močvara i rijeka Gradaščica koja je preplavila mjesnu četvrt Vič. Poplavljivale su i rijeke u istočnoj i središnjoj Sloveniji. Na nekoliko područja u roku od 24 sata palo je više od 200 mm oborina (ARSO, 2010). 5. studenog 2012. godine najgore poplave dogodile su se na području rijeke Drave. Izmjeren je rekordan protok od 2600 m³/s kod Dravograda, a na granici s Hrvatskom od 3000 m³/s (ARSO, 2012). U 2014. godini, nakon jakih kiša u rujnu, narasle su vode u istočnoj Sloveniji i Prekmurju. Nastala je ogromna materijalna šteta, poplavljeno je više od 1 000 objekata (ARSO, 2014).

Znači, poplave nas prate cijelo vrijeme, ali temeljna je promjena u njihovoj učestalosti. Često je glavni argument kod neprovođenja mjera za borbu protiv poplava nedostatak financijskih sredstava. Međutim, isto tako brzo možemo uočiti da je samo u posljednjih 25 godina šteta od poplava premašila 1,7 milijardi eura, što je u prosjeku 120 milijuna EUR izravne štete kao posljedice poplava. Tome moramo pridodati i činjenicu neizravne štete, kao što su gubitak prihoda poduzeća, prekid infrastrukture i komunikacijskih veza itd., tako da otprilike možemo procijeniti da se u Sloveniji suočavamo s oko 150 milijuna godišnjih gubitaka koji su posljedica poplava (MOP, 2015).

Tablica 1. Pregled štete i smrtnih žrtava od poplava u Sloveniji od 1990. godine (Brilly i MOP, 2015)

Table 1. Review of flood death toll in Slovenia from 1990 (Brilly and MOP, 2015)

Godina	1990.	1998.	2007.	2009.	2010.	2012.	2014.	Ukupno:
Šteta [mio EUR]	580	180	200	25	190	310	255	1740
Br. žrtava od poplava	2	2	6		5		2	17



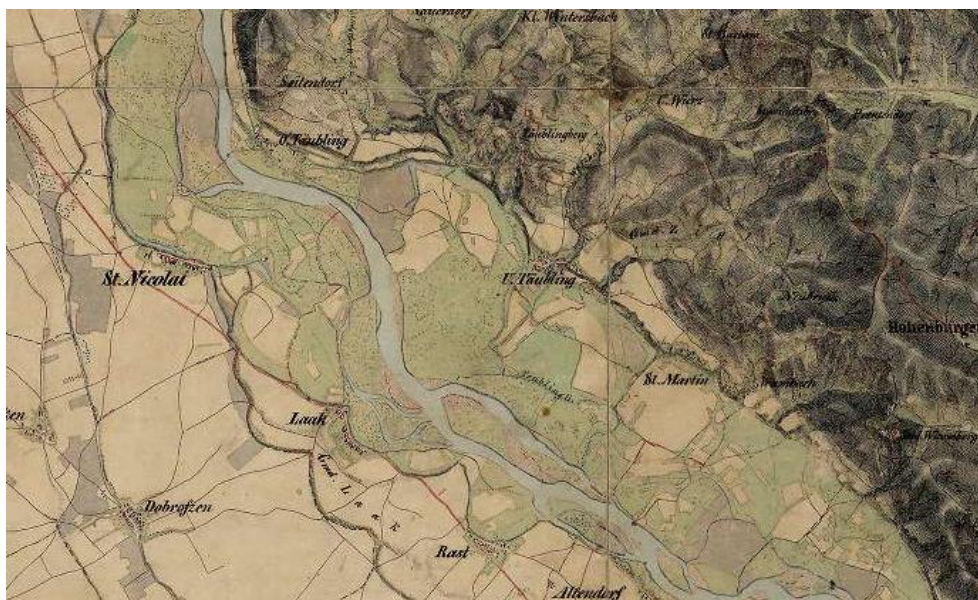
Slika 1. Šteta zbog poplava u Sloveniji (MOP, 2015)

Fig. 1. Flood death toll in Slovenia (MOP, 2015)

Promjene zakonodavnih pristupa u slovenskoj povijesti

Upravljanje vodama u Sloveniji ima dugogodišnju tradiciju. Već u 19. stoljeću vojvodstvo kranjsko donijelo je propis od 15. svibnja 1872. godine o korištenju, dovođenju i odvođenju vode (Krajnc, 2007), koji i nakon 130 godina zbog jednostavnosti i transparentnog pristupa administrativnom dijelu upravljanja vodama i danas zaslužuje širu pozornost stručne i laičke javnosti. Propis sadrži načela cjelovitosti voda, cjelovitosti intervencija, podjelu uporabe vode na opću, posebnu i uporabu u javnom interesu te načelo „onečišćivač plaća“ za posljedice i upravljanje putem komunalnih društava (Steinman i sur., 1999).

Načela se prvenstveno odražavaju u načinu izgradnje naselja i korištenja zemljišta. Naselja su pomaknuta na periferiju više nadmorske visine, između je poljoprivredno zemljište, a u područjima redovitih poplava su pašnjaci. Naselja su tako bila učinkovito zaštićena od poplave već samim iskustvenim promatranjem okoline i narodnih običaja.



Slika 2. Drava između naselja Dogošë i naselja Spodnji Duplek sredinom 19. stoljeća (Arcanum, 2006)

Fig. 2. The river Drava between the settlements Dogošë and Spodnji Duplek in middle of 19th century (Arcadiaum, 2006)

U drugoj polovici dvadesetog i prvog stoljeća, u kontekstu Vodno gospodarskih zajednica uspostavljen je učinkovit i vrlo dobro organiziran sustav, koji se skrbio osigurnosti od poplava, a uz to su se povećale poljoprivredno-obrađive površine. Tijekom tog razdoblja, svjedoci smo opsežne izgradnje na gotovo svim riječnim slivovima u Sloveniji. Važan čimbenik za razvoj tadašnje države bila je izgradnja hidroelektrana na Soči, Gornjoj Savi i Dravi. U isto vrijeme izvodile su se opsežne regulacije vodotoka drugog reda; regulacija rijeke Savinje i njenih pritoka, hidromelioracijski sustav rijeke Pesnice, regulacije rijeka Dravinje i Polskave, Vipavska dolina (Mikoš, 2007). Najveći problem kod tih velikih sustava upravljanja vodama je bio da u vrijeme raspada bivše države većina njih nije bila u potpunosti završena.

Nezavisnost Slovenije nesumnjivo predstavlja velik napredak u gotovo svim područjima. Međutim, u segmentu upravljanja vodama je u prvim godinama neovisne države prisutno nazadovanje. Razlog je taj da je u tadašnjem Ministarstvu zaštite okoliša i prostornog uređenja prevladavajući mentalni sklop bio da upravljanje vodama ne nudi nikakva ekološko prihvatljiva rješenja, nego da se samo grade betonska korita. Tom stavu pridonijela je znatna samodostatnost vodećih ljudi tadašnjeg upravljanja vodama, koji se temeljio na dugogodišnjoj tradiciji uspješnosti i uspješnom poslovanju u osamdesetim

godinama, u suradnji s poljoprivrednim programima. Članovi Zelene stranke skretali su pretjeranu pozornost na „ekološke“ probleme, ali s druge strane nije bilo pažljivog slušatelja, spremnog za dijalog. Predsjednik Zelene stranke postao je prvi ministar okoliša, a posljedice takvog pogleda na upravljanje vodnim resursima bile su gotovo fatalne. Financiranje za upravljanje vodama smanjeno je na manje od jedne desetine od prethodnih sredstava. Dugo se vjerovalo da je poseban Zakon o vodama nepotreban, budući da su sva pitanja pokrivena Zakonom o zaštiti okoliša. Prilično kasno usvajanje Zakona o vodama govori u članku 80. o zaštiti od štetnog djelovanja voda.

Biblija novih „vladara“ postala je Okvirna direktiva o vodama (2000/60/EC), koja je značila više od svog dosadašnjeg znanja i iskustva stručnjaka za vode u Sloveniji. Apsurdna je i činjenica da je slovenska politika o vodi, mnogo ranije nego što je i pripremljena Okvirna direktiva o vodama, primjenjivala ista polazišta: upravljanje vodama po slivovima, uključenost sudionika (skupštine vodnih zajednica) itd.

Pilot projekt Krka (Tehnička pomoć za pripremu plana upravljanja rijekom Krkom u podslivu rijeke Krke – Technical Assistance for the preparation of the Krka river management plan located in the Krka river Sub-basin), provodio se od strane Ministarstva zaštite okoliša i prostornog uređenja i konzorcija poduzeća: Hidroinženjering, Institut za ekološki inženjering i Ecorys. Projekt je započeo u studenom 2004. godine i trajao je 22 mjeseca (Umek et al., 2010).

Prva faza Pilot projekta Krka bilo je testiranje smjernica Okvirne direktive o vodama kod izrade planova upravljanja vodama. U slučaju pilot projekta radi se o takozvanom detaljnijem planu upravljanja vodama, jer je sliv Krke samo dio sliva rijeke Save, odnosno Dunava. Kada smo predložili da izvođači u ovu pilot studiju uključe i poglavlje o zaštiti od štetnog djelovanja voda, bili smo odlučno odbijeni od strane naručitelja, s razlogom da se Okvirna direktiva o vodama ne bavi tim pitanjem.

Međutim, ne smiju se svi grijesi pogrešne strategije zaštite od poplava pripisati novim slovenskim vlastima. Već u prethodnom sistemu stručnjaci za vode bili su isključeni iz procesa pripreme dokumenata prostornog uređenja jer su postali destruktivan element u preferencijama po naseljavanju područja uz rijeke. Te posljedice trpi mnogo ljudi još danas.

Velike poplave u Europi u 2002. godini (Elbe, Vltava, Dunav, Tisa) uzrokovale su štetu u rangju milijardi eura. Vijeće Europske unije u 2007. godini usvojilo je takozvanu "Direktivu o poplavama" (2007/60/EZ). Direktiva razlikuje opasnost od poplava (prirodni fenomen, koji je posljedica prirodnih faktora) i ugroženost od poplava (rizik od ozljede i štete na području prirodnog funkcioniranja poplava zbog ljudske prisutnosti i djelovanja). Sada, kad je i Europska unija prepoznala probleme s poplavama, Direktivu smo prenijeli i u slovensko zakonodavstvo. Posebno je značajan program mjera koji se treba temeljiti na analizi troškova i koristi.

Planovi za budućnost - Plan smanjenja rizika od poplava - nacrt (NZPO Si)

Plan za smanjenje rizika od poplava temelji se na činjenici da se, u kontekstu riječnih slivova, poduzimaju mjere za rješavanje rizika od poplava u identificiranim područjima značajnog utjecaja poplava (61 takvo područje). U Sloveniji su bila područja značajnog utjecaja poplava definirana logično, uzimajući u obzir različite razine podjele Slovenije na 17 pod-slivova, za koja se u pripremi 17 takozvanih mini-planova za smanjenje rizika od poplava.

Za svakog od tih 17 pod-slivova je bio, osim drugih sadržaja koji su potrebni u skladu s propisima izrađene i stručne podloge, koje uključuju: linkove do karata opasnosti od poplava i karata rizika od poplava, ciljeve, opis suradnje s javnošću, prikaz bilateralne i multilateralne koordinacije u slučaju međunarodnih riječnih slivova koje dijelimo sa susjednim zemljama i slično. U NZPO Si (prijedlog - 7. prosinac 2015.) pripremljen je sažetak mjera obrane od poplava koje je potrebno provesti za postizanje ciljeva smanjenja utvrđenih rizika na pojedinom području. Za svaku od 20 mjera u svakom od 17 pod-slivova tako je identificiran prioritet mjere (visok, srednji ili nizak), opis (provodi li se već mjera) i njezin (potencijalni) izvođač.

Nakon toga mjere se konkretiziraju u konkretnim projektima koji su već u tijeku ili ih je potrebno što prije moguće početi provoditi. Provedba mjera obrane od poplava će se pratiti s izvješćem Vladi Republike Slovenije svake 2 godine. Izvješće je prije i nakon potvrde predstavljeno javnosti i javno objavljeno (MOP, 2015).

Aktualne građevinske mjere u Sloveniji

U vrijeme osamostaljenja Slovenije gotovo da se i nisu provodile mjere za upravljanje vodama. Mjere za upravljanje vodama uglavnom su se provodile za potrebe energetike (HE Vrhovo, HE Boštanj, HE Blanca, HE Krško i HE Brežice (u izgradnji)) te kao mjere zaštite od poplava u kontekstu izgradnje mreže autocesta (npr. brana Drtjščica i obnova brane Pernica). Opsežni vodno-gospodarski projekti na razini riječnog sliva bili su vrlo rijetki. Među njima su značajne iznimke projekti zaštite od poplava uz pomoć europske kohezije na rijekama Savinji i Dravi.

Sliv Drave

Projekt "Osiguravanje zaštite od poplava na slivu Drave - I faza" obuhvaća zaštitu od poplava na području rijeka (MEDT, 2013):

- Gornje i donje Drave
- Meže i Mislinje
- Dravinje s Polskavom i
- Pesnice

Proceedings

ZAŠTITA OD POPLAVA NA PODRUČJU GORNJE I DONJE DRAVE:

- Donja Drava – Drava na području naselja Malečnik i nasipi za zaštitu od poplava u naselju Dogoš
- Donja Drava – Drava na dionici od naselja Vurberk do naselja Zgornji Duplek

ZAŠTITA OD POPLAVA NA PODRUČJU MEŽE I MISLINJE

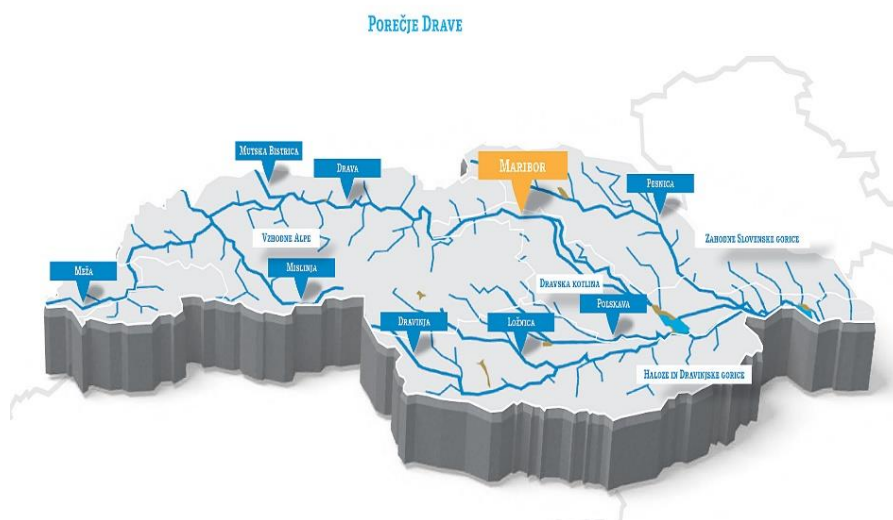
- Meza - poboljšanje zaštite od poplava i stabilnosti korita u naseljima Ravne i Prevalje
- Produbljivanje i proširivanje korita Suhadolnice

ZAŠTITA OD POPLAVA NA PODRUČJU DRAVINJE SA POLSKAVOM

- Uređenje odvodnje visokih vodau slivu rijeke Drave između Hočkog čvora i Polskave
- Uređenje zaštite od poplava Framskog potoka u naselju Fram
- Uređenje zaštite od poplava Polskave akumulacije Medvedce i proširenje Polskave
- Uređenje zaštite od poplava Polskave u naselju Gornja Polskava

ZAŠTITA OD POPLAVA NA PODRUČJU PESNICE

- Zaštita od štetnog djelovanja rijeke Pesnice – izgradnja akumulacije Pristava



Slika 3. Područja intervencija u okviru projekta na slivu rijeke Drave (Porečje Drave, 2016)

Fig. 3. Areas of flood protection measures in the drainage area of the river Drava (Porečje Drave, 2016)

Vrijednost projekta je 38,4 milijuna eura, od čega je 21,8 milijuna predviđeno iz kohezijskog fonda Europske unije. Projekt predviđa smanjenje rizičnih poplavnih područja za gotovo 2300 ha, od čega će izravnu korist imati 20 000 stanovnika ugroženih područja. Potrebna dokumentacija za projekt pripremljena je od strane Instituta za ekološki inženjering iz Maribora, koji je bio vodeći partner u grupi kooperanata. Voditelj projekta bio je Uroš Krajnc.

Institut za ekološki inženjering d.o.o., Maribor preuzeo je upravljanje projektom, izbor podprojekata, pripremu stručnih podloga za investicijsku i natječajnu dokumentaciju, procjenu utjecaja na okoliš i pripremu dokumentacije za zahtjev za sufinanciranje iz kohezijskog fonda.

U 2016. godini Institut je izradio i početni dokument – novelu dokumenta identifikacije investicijskog projekta s kojim bi se osigurala zaštita od poplava sliva Drave za nastavak izgradnje objekata za zaštitu od poplava na rijeci Dravi.

Porečje Savinje / Sliv Savinje



Slika 4. Rekonstrukcija više korita rijeke Savinje u Celju (Krajšek, 2016)

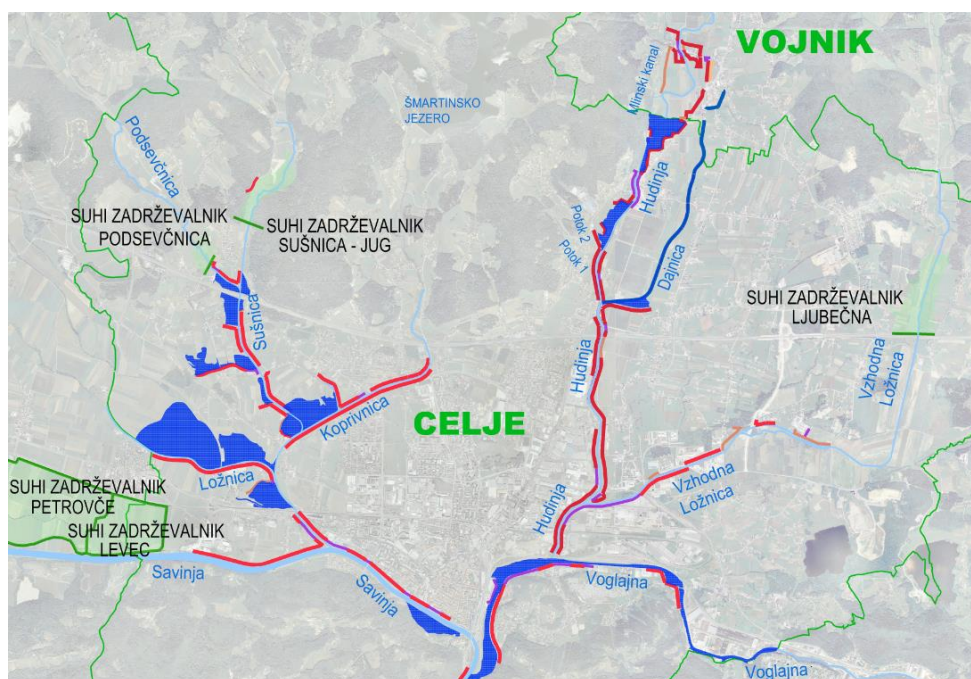
Fig. 4. A reconstruction of old riverbeds from the river Savinja in the city of Celje (Krajšek, 2016)

U svibnju 2012. godine započela je provedba projekta "Zaštita od poplava u slivu rijeke Savinje – lokalne mjere", u okviru kojeg se predviđa uređenje oko 28 km korita, zamjena postojećih mostova i izgradnja pet suhih retencijskih bazena. Vrijednost projekta je 45,5

Proceedings

milijuna eura, od čega je 85 % udio kohezijskog fonda Europske unije, a 15 % financira se iz proračuna Republike Slovenije. Projekt je podijeljen na tri područja: mjere zaštite od poplava na području Gradske općine Celje, mjere zaštite od poplava na području ispod naselja Laško i mjere zaštite od poplava na području naselja Luče. Projekt predviđa smanjenje rizičnih poplavnih područja za gotovo 1500 ha, čijom će provedbom izravnu korist ostvariti 12 000 stanovnika (Skutnik i sur., 2013).

Inženjeri i izvoditelji suočavaju se s velikim problemom protivljenja poljoprivrednog sektora kod izgradnje suhih retencijskih bazena, koji su u projektu predviđeni u području poljoprivrednog zemljišta.



Slika 5. Pregled projektom planiranih mjera na slivu rijeke Savinje (Porečje Savinje, 2013)

Fig. 5. An overview of flood protection measures in the catchment area of the river Savinja (Porečje Savinje, 2013)

Zaključci

Država Slovenija se nalazi na prekretnici poboljšanja zaštite od poplava. Ovaj problem je zanemarivan posljednjih dvadeset i pet godina. Provedba Europske Direktive o poplavama izvedena je prenošenjem europske pravne stečevine. Sada smo suočeni s najtežim korakom - realizacijom projekata za poboljšanje zaštite od poplava. U posljednjih nekoliko godina

počeli smo provoditi takve mjere na Savinji i Dravi. Iskustvo u tim projektima, posebice komunikacija s poljoprivrednim sektorom i sektorom zaštite prirode moraju činiti temelj za novo planiranje i zakonska rješenja sa širim, "zelenim" protočnim profilima riječnih korita te sustavnim određivanjem odgovarajućih odšteta za planirane retencijske površine (npr. suhi spremnici).

Literatura

- Komac, B., Natek, K., Zorn, M. (2008): Geografski vidiki poplav v Sloveniji. Geografija Slovenije 20. Ljubljana, Založba ZRC: 179 str.
- Komac, B., Zorn, M. (2007): Pobočni procesi in človek. Geografija Slovenije 15. Ljubljana, Založba ZRC: 217 str.
- Načrt zmanjševanja poplavne ogroženosti – osnutek (NZPO Si). (2015): MOP -Ministrstvo za okolje in prostor Republike Slovenije. Ljubljana.
- Brilly, M. (2012): Ogroženost zaradi poplav v Republiki Sloveniji. I. kongres o vodah Slovenije 2012. Ljubljana.
- Mikoš, M. (2007): Urejanje vodotokov – skripta. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. Univerza v Ljubljani. Ljubljana.
- Mikoš, M., Fazarinc, R., Majes, B. (2007): Delineation of risk area in Log pod Mangartom due to debris flows from the Stože landslide. Acta Geographica Slovenica 47, 2, 171-198
- Poročilo o vremenski in hidrološki situaciji dne 18. septembra 2007. Agencija republike Slovenije za okolje – ARSO. Ministrstvo za okolje in prostor. Ljubljana. Leto 2007.
- Hidrološko poročilo o povodnji v dneh od 17. do 21. septembra 2010. Agencija republike Slovenije za okolje – ARSO. Ministrstvo za okolje in prostor. Ljubljana. Leto 2010.
- Hidrološko poročilo o poplavah v dneh od 4. in 6. novembrom 2012. Agencija republike Slovenije za okolje – ARSO. Ministrstvo za okolje in prostor. Ljubljana. Leto 2012.
- Hidrološko poročilo o poplavah v dneh od 13. do 17. septembra 2014. Agencija republike Slovenije za okolje – ARSO. Ministrstvo za okolje in prostor. Ljubljana. Leto 2014.
- Krajnc, U. (2007): Uvodnik. Ekolist04. Institut za ekološki inženiring. Maribor.
- Steinman, F., Banovec, P., Umek, T. (1999): Postava od 15. maja 1872 zastran rabe, napeljevanja in odvracanja voda s komentarjem. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. Univerza v Ljubljani. Ljubljana.
- Zakon o varstvu okolja, Uradni list RS, št. 32/93.
- Zakon o vodah, Uradni list RS, št. 67/02.
- Umek, T., Krajnc, U. (2006): Priprava načrtov upravljanja z vodami – izkušnje iz pilotnega projekta Krka. Slovenski vodar 17. Društvo vodarjev Slovenije. Celje.
- DIREKTIVA EVROPSKEGA PARLAMENTA IN SVETA 2000/60/ES z dne 23. oktobra 2000 o določitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju vodne politike vodna direktiva (2000/60/EC). Pridobljeno na spletnem naslovu: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:EN:PDF>.
- Arcanum. (2006): Digitalizirane karte Habsburškega cesarstva. <http://tiles.mapire.eu/secondsurvey/> (Pristupljeno 18.2.2016).
- Skutnik, B., Metelko Skutnik, V., Žibert, U., Kučič, K. (2013): Zagotovitev poplavne varnosti na porečju Savinje – lokalni ukrepi.24. Mišičev vodarski dan. Maribor.

Proceedings

- Porečje Savinje. (2013): Zagotovitev poplavne varnosti na porečju reke Savinje. Ljubljana. MOP-Ministrstvo za kmetijstvo in okolje. http://www.porecje-savinje.si/Ukrepi_po_obcinah/MO_Celje/Ukrepi_za_zagotavljanje_poplavne_varnosti_na_obmocju_Celja_in_Vojnika/ (Pristupljeno 18. 2. 2016.).
- Krajšek, J. (2016): Rekonstrukcija toka Savinje. Pokrajinski muzej Celje. Spletni naslov: <http://www.porecje-savinje.si/userfiles/Rekonstrukcija.jpg> (Pristupljeno 18.2.2016).
- Direktiva 2007/60/ES Evropskega Parlamenta in Sveta, z dne 23. oktobra 2007 o oceni in obvladovanju poplavne ogroženosti (Poplavna direktiva) http://www.mko.gov.si/si/delovna_podrocja/voda/poplavna_direktiva/posvetovanje_z_javnostmi/
- Zahtevek za potrditev pomoči za projekt kohezijski sklad naložbe v infrastrukturo zagotovitev poplavne varnosti v porečju Drave – I. faza, Institut za ekološki inženiring d.o.o. 2013. Maribor.
- Krajnc, U., Pavčič, M. (2013): Koraki do podpisa pogodb za gradnjo projektov na Dravi, sofinanciranih s sredstvi kohezijskega sklada Evropske unije. 24. Mišičev vodarski dan 2013. Maribor.
- Odločba o dodelitvi sredstev za projekt »Zagotovitev poplavne varnosti v porečju Drave - I. faza«. MGRT - Ministrstvo za gospodarski razvoj in tehnologijo, številka: 303-80/2011-35 (Pristupljeno 05.07.2013.).
- Porečje Drave. (2016): Projekt "Zagotovitev poplavne varnosti v porečju Drave – I. faza". MOP-Ministrstvo za kmetijstvo in okolje. MGRT - Ministrstvo za gospodarski razvoj in tehnologijo. <http://www.porecje-drave.si/> (Pristupljeno 18. 2. 2016.).

SOLVING PROBLEMS OF FLOODS IN SLOVENIA

Uroš Krajnc*, Miha Kračun

Institut za ekološki inženiring d.o.o., Ljubljanska ulica 9, SI-2000 Maribor, Slovenia

Review paper

Summary

Slovenia is increasingly at risk from flooding. The concerned public wonders how the state is responding to the floods. Slovenia is at a turning point in improving flood measures. It is a problem that was very neglected over the last 25 years. The implementation of the European Floods Directive (2007/60/EC) has been transferred into Slovenian legislation. Now we are facing the most difficult step with the realisation of projects for the improvement of flood protection.

In recent years, we have started to implement such measures in the Savinja and Drava river basins. Experience in these projects, in particular with the agricultural sector and nature conservationists, must constitute the basis for new planning and regulation of the wider "green" profiled riverbeds and a system of determining the appropriate compensation for planned retention areas (e.g. dry dams).

In this article, we want to show the historical cross-section of the floods in Slovenia, the deadlock in solving this problem in independent Slovenia, the flood directive of the European Union, its implementation in Slovenia, the projects on the Savinja and Drava Rivers that are currently being implemented and the future plans of solving flood-prone areas.

Keywords: floods in history, Slovenia, Floods Directive, Savinja, Drava

NITROGEN COMPOUNDS IN GROUNDWATERS OF EASTERN CROATIA

UDC: 628.112 : 543.544(475.54)

Edgar Kralj^{1*}, Vera Santo², Mirna Habuda-Stanić³

¹*Inspecto d.o.o., Frankopanska 99, HR-31000 Osijek, Croatia*

²*Public Health Institute for Osijek-Baranya County, Drinska 8, HR-31000 Osijek, Croatia*

³*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia*

Original scientific paper

Summary

Groundwater are the main source of drinking water in Eastern Croatia. Shallow underground water sources (less than 5 meters) are prone to various contaminations caused by percolation of stormwater and usage of fertilizers, manure, wastewater treatment, food industry related activities, as well as percolation of septic tanks or improper discharge of sewage water.

In this paper, the results of analysis of nitrogen compounds in groundwater of Eastern Croatia, are shown. Concentrations of nitrates, nitrites and ammonia are shown. High concentrations of ammonia can be related to fecal pollution of groundwater. Low concentrations of nitrite and ammonia ions in analyzed samples can be related to the fact that this compounds are relative unstable and are converted to other compounds.

While nitrogen compounds in groundwater are present in non-toxic concentrations, high nitrite concentrations can lead to health problems in infants related to methemoglobinemia (reduced ability of hemoglobin to bind and carry oxygen in the body), which can cause death in extreme cases.

This paper studies the concentrations of nitrogen compounds in raw groundwater used for public water supply of Eastern Croatia, and covers samples taken from 40 locations in 6 years period.

Keywords: groundwater quality, raw water, nitrogen compounds, Eastern Croatia

Introduction

Nitrogen compounds in raw groundwater may be hazardous to human health, damaging to processes related to industry, as well as harmful or beneficial in agriculture (McGee et al., 1963). Substantial increase in nitrogen compounds in a surface of groundwater system, either progressively with time or downgradient in a system at a single time, may be indicator of pollution from domestic and farm wastes, as well as industrial waste, or return flow from irrigation. Primary form of nitrogen in water is NO_3^- (nitrate), and it is analyzed for two reasons: (1) NO_3^- is the end member of the oxidation path of nitrogen in water and the form in which it occurs most abundantly and frequently, especially in groundwater; and (2) it is the nitrogen-bearing compound most commonly analyzed for and reported in the

*edgar.kralj@yahoo.co.uk

literature. As NO_2^- (nitrite) and NH_4^+ (ammonium ion) are generally transitory, the laboratory analysis of groundwater may not represent true form in which nitrogen compounds actually occur in situ.

The purpose of this paper is to show the results of analysis of groundwater of Eastern Croatia area, in regards to concentrations of nitrates, nitrites and ammonia, gathered and analyzed in given spatial and temporal frame, since no comprehensive analysis of quality of groundwater in the given area was published.

Materials and methods

For the analysis of samples, the following equipment was used: Ion chromatography system ICS 3000 with AS40 automated sampler (Dionex, USA), and corresponding certified standard solutions (Sigma-Aldrich, Swiss). Operating parameters are given in Table 1. Used system is comprised of DP gradient pumps, eluent generator, and DC module with injection valve with loop, guard columns, columns, suppressors and conductivity detectors, with Chromeleon Chromatography Workstation 6.8. For the preparation of mobile phases, demineralized water of $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (25 °C) was used. Prior to use, mobile phases were degassed in ultrasonic bath. All the samples were analyzed according to accredited methods according to HRN EN ISO 10304-1:2009/Ispr.1:2012 and HRN EN ISO 14911:2001 norms. Water was sampled and transported in pre-washed 1 liter glass bottles, according to HRN EN ISO 5667: 2 to 11 norms. All samples were kept at temperature below 8 °C, and analyzed within 6 hours period.

Table 1. Operating parameters of ICS 3000

	Anions	Cations
Column	Dionex Ionpac AS19 (4x250mm)	Dionex Ionpac CS16 (5x250mm)
Guard Column	Dionex Ionpac AG19 (4x50mm)	Dionex Ionpac CG16 (5x50mm)
Suppressor	ASRS 300 4mm	CSRS 300 4mm 88mA
Mobile phase	KOH	Methanesulphonic acid
Flow	1 mL/min	1 mL/min
Loop	50 μL	100 μL
Pressure	2300 psi	1600 psi
Baseline conductivity	0,3 μS	0,5 μS
Run time	40 minutes	40 minutes

Area of study included eastern parts of Croatia between borderline with Hungary on north, Serbia on east, and Bosnia and Herzegovina on south, as well as western border comprised of the line between towns of Slavonski Brod and Donji Miholjac. In this area three international rivers are located: Sava, Drava and Danube (Dunav).

Proceedings

Samples were collected from wells used for public water supply, but water was not processed, i.e. raw water was used for analysis.

Table 2. Number of samples during four-year period

Water supply	No. Of wells	No. of samples per year	No. of years	Total number of samples
Non-urban water supply	39	4	4	624
Urban water supply	3	4	4	48
Total				672



Fig. 1. Sampling locations in Eastern Croatia

Since there are two distinct counties in this area, Osijek-Baranya County and Vukovar-Syrmia County, there was some differences in number of samples analyzed through the years. Namely, samples in Vukovar-Syrmia County were analyzed in 27 locations in two years period, while in Osijek-Baranya County were analyzed in six years period on 25 locations, with decline of numbers of samples in 2014-2015 period.

Results and discussion

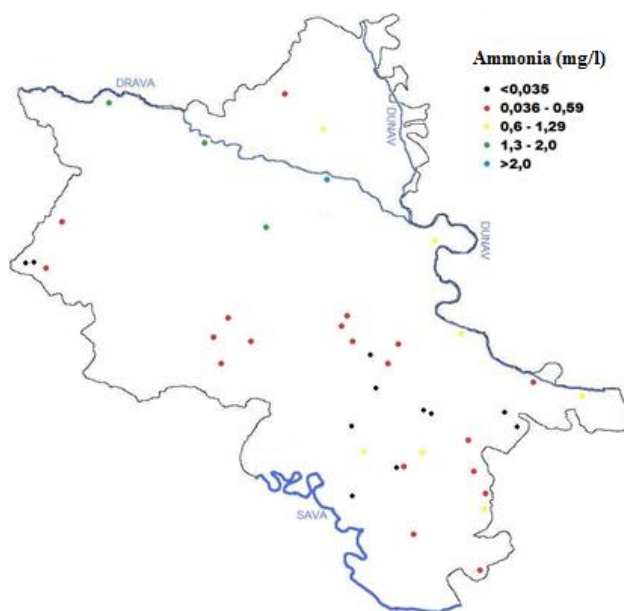


Fig. 2. Concentrations of ammonia in groundwater of Eastern Croatia

Elevated levels of NH_4^+ in municipal water can react with chlorine used for disinfection, and can lead to increase in total coliform populations. This compound can also oxidize to NO_3^- which can lead to decreased levels of dissolved oxygen and the eutrophication of certain ecosystems. Under anoxic conditions, heterotrophic microbes break down soil organic matter and produce NH_4^+ , but the concentration of ammonia produced by ammonification is typically low, due to the limited amount of organic matter present in the subsurface.

Ammonia is determined in concentration range of <LOQ to 2.42 mg/L, with the average value of 0.87 mg/L. 62.7% of samples complied with Croatian standard, and 47.8% with WHO recommendations. Highest values of ammonia were determined in rural areas and

Proceedings

the peak value was in Osijek in June 2011. This result was expected, as the wells for water supply for this location are located in the vicinity of city, in rural area.

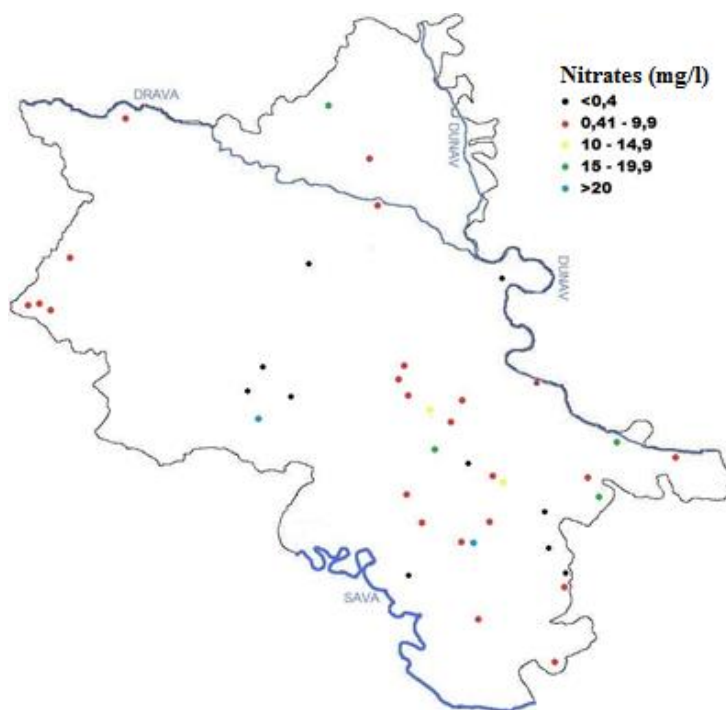


Fig. 3. Concentrations of nitrate in groundwater of Eastern Croatia

Nitrification occurs in the presence of oxygen, where NH_4^+ is oxidized to form NO_3^- . This process takes place when bacteria such as *Nitrosomonas* (Nitrobacteraceae) convert NH_4^+ to NO_2^- and then *Nitrobacter* bacteria oxidize NO_2^- to NO_3^- .

Nitrate concentration was up to 102.2 mg/L, detected in Otok in September 2013, while the average value was 12.83 mg/L. This concentration may be high, but only 1.2% of total number of samples didn't comply with Croatian standards, i.e. 98.8% complied with Croatian, as well as European and WHO standards.

The highest concentrations of nitrate in groundwater tend to occur in autumn-winter and early spring period, which can be explained by higher rainfall in this period and intense plant absorption of nitrate in spring-summer period (Šimunić et al, 2002).

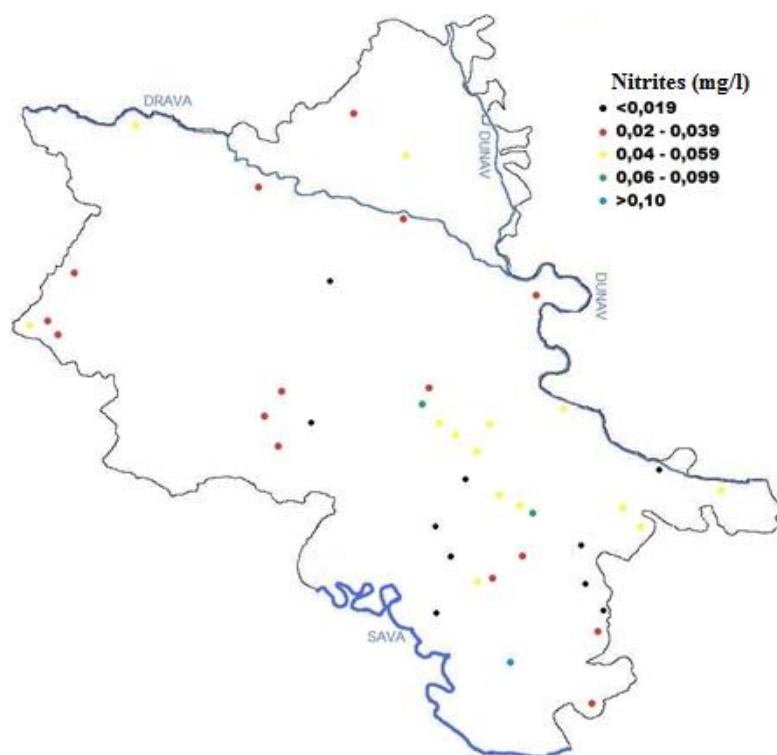


Fig. 4. Concentrations of nitrite in groundwater of Eastern Croatia

Nitrites can cause problems in young children and farm animals, as they bind very strongly to hemoglobin, and can affect the blood's ability to carry and release oxygen. Nitrates are ingested - through water, or food - and nitrate-reducing bacteria in an infant's digestive tract convert these nitrates to nitrites. These nitrites find their way to the circulatory system, and bind very tightly with hemoglobin, which is the component of the blood that attaches to oxygen in the lungs, and releases oxygen to the body tissues that need it. If the nitrites bind to hemoglobin, it is practically useless for oxygen transfer; causing shortness of breath, increased susceptibility to illness, heart attacks, and even death by asphyxiation in extreme cases. As a child develops, the acidity of the stomach becomes stronger, and the nitrate-reducing bacteria are killed. Nitrates are not usually a problem for healthy older children and adults (Knobeloch et al., 2000; Fewtrell, 2004).

According to Fewtrell (2004) effect of nitrate ions on health is referred as primary toxicity. Ingestion of water high in nitrates can cause abdominal pain, vomiting, hypertension, diabetes, irregularities in fetus developing, spontaneous abortions and several changes of the immune system.

Proceedings

In tertiary toxicity, the reaction between nitrite and secondary or tertiary amine in acidic medium can result in the formation of *N*-nitroso compounds, some of which are known to be carcinogenic, teratogenic and mutagenic (Samatya et al., 2006).

The values for nitrite concentrations in groundwater of Eastern Croatia were from LOQ up to 0.111 mg/L (found in water from Vrbanja, sampled in September 2013), with the average value of 0.037 mg/L. 98.5% of all results complied with Croatian standard. The main sources of nitrites were usage of fertilizers, as well as leakage and discharge from septic tanks and sewers.

Table 3. Parameters according to Croatian Standard (2015)

Parameters	Croatian standard (2015)	
	Maximum allowable concentration (MAC)	% complies with
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.5	62.7
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.5	98.8
NO ₃ ⁻ (mg/L)	50	98.5

Table 4. Parameters according to EU and WHO standards

Parameters	EU standard (1998)		WHO standard (1993)			
	MAC	% complies with	Recommended value	% complies with	MAC	% complies with
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.388	54	0.2	47.8	0.5	62.7
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.50	98.8	3	100		
NO ₃ ⁻ (mg/L)	50	98.5	50	98.5	-	-

Table 5. Values of parameters in groundwater

Parameters	Values in groundwater
NH ₄ ⁺ (mg/L)	<LOQ – 2.42
NO ₂ ⁻ (mg/L)	<LOQ – 0.111
NO ₃ ⁻ (mg/L)	<LOQ – 102.2

Conclusions

Studies of groundwater pollution by nitrogen compounds have a long history. The information presented in this paper has been collected from groundwater monitoring data through 6 years, with varying number of samples taken.

Despite the complexity of the processes occurring in the subsurface, certain patterns can be identified from the data acquired:

- 1.) Groundwater is contaminated by nitrogen compounds only locally, mostly due increased concentration of ammonia, while on regional scale there is very high percentage of samples that comply with national, European and WHO standards.
- 2.) Nitrogen compounds take an active part in biochemical reactions, and their speciation and concentrations in groundwater can vary drastically.
- 3.) Some patterns in nitrogen compounds distribution can be found. Locations with similar concentrations are mostly grouped together, especially in central and southern areas.
- 4.) Since this area has increased agricultural activity, high concentrations of ammonia, as a common indicator of anthropogenic impact, can be found.
- 5.) Nitrogen compounds found in groundwater of eastern Croatia are present in concentrations that are not harmful to human health, and are mostly in compliance with standards, while only ammonia is present in increased concentrations, and this problem is solved with chlorination and other processes used for water conditioning.

References

- Fewtrell, L. (2004): Drinking-water nitrate, mehemoglobinemia, and Global burden of disease: A discussion, *Environ. Health Perspect.* 112 (14), 1371-1374.
- HRN EN ISO 10304-1:2009./Ispr.1:2012. – Kakvoća vode -- Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom - 1. dio: Određivanje bromida, klorida, fluorida, nitrata, nitrita, fosfata i sulfata; Water quality. Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007; EN ISO 10304-1:2009).
- HRN EN ISO 14911:2001. Određivanje otopljenih Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} ionskom kromatografijom – Metoda za vode i otpadne vode; Water quality. Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography. Method for water and waste water (ISO 14911:1998; EN ISO 14911:1999).
- Kakvoća vode -- Uzorkovanje - 11. dio: Smjernice za uzorkovanje podzemnih voda (ISO 5667-11:2009); Water quality -- Sampling -- Part 10: Guidance on sampling of groundwaters (ISO 5667-11:2009).
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., Anderson, H. (2000): Blue babies and nitrate-contaminated well water, *Environ. Health Perspect.* 108, 675-678.
- McKee, J. E., Wolf, H. W. (1963): Water quality criteria 2nd ed., California State Water Quality Control Board, pub. No. 3-A, Sacramento, 463 p.
- Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., Yüksel, M. (2006): Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *React. Funct. Polym.* 66, 1206-1214.
- Šimunić, I., Tomić, F., Mesić, M., Kolak, I. (2002): Nitrogen Leaching from Hydroameliorated Soil, *Die Bodenkultur* 53, 73-83.

ODREĐIVANJE KATIONA U PRIRODNIM VODAMA MIKROČIP ELEKTROFOREZOM S C⁴D DETEKTOROM

UDK: 628.1 : 54-128.4

628.1 : 543.545.2

**Marija Kraševac¹, Marija Jozanović^{1*}, Milan Sak-Bosnar¹, Maja Karnas¹,
Martina Medvidović-Kosanović¹, Zdenko Lončarić², Nikola Sakač¹**

¹Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 31000 Osijek, Hrvatska

Originalni znanstveni rad

Sažetak

Kapilarna elektroforeza (CE) je vrlo učinkovita separacijska tehnika za kvantifikaciju različitih nabijenih specija. Elektroforeza na mikročipu (MCE) je minijaturizirana verzija CE.

Alkalijski i zemnoalkalijski metali rutinski se prate u različitim uzorcima vode, koji su važni u industriji voda za piće i otpadnih voda industrije.

MCE uređaj sa kapacitivno spregnutim, beskontaktnim, konduktometrijskim detektorom (C⁴D) uspješno je primijenjen za analizu nekoliko kationa, pojedinačno i u smjesi. Separacija je provedena na borosilikatnom mikročipu, duljine separacijskog kanala 4 mm. Kao pufer korištena je 0,5 mol/dm³ octena kiselina, pH = 2,5. Primijenjeni napon injektiranja iznosio je +0,7 kV, a napon separacije +1,4 kV. Istraživan je utjecaj sljedećih parametara na učinkovitost separacije: vrijeme injektiranja, napon injektiranja, vrijeme separacije i napon separacije. Ustanovljen je linearni odziv za svaki pojedini ispitivani kation, pojedinačno i smjesi pomoću linearne regresije. Metoda je primijenjena za određivanje kationa u vodi iz slavine, flaširanoj vodi i u kišnici.

Ključne riječi: kationi, prirodne vode, C⁴D detektor, elektroforeza na mikročipu, mikrofluidika

Uvod

Elektroforeza na mikročipu (*electrophoresis on microchip*, MCE) je minijaturizirana verzija kapilarne elektroforeze (*capillary electrophoresis*, CE) u kojoj se analiza provodi u mikrokanalima. Analiti se separiraju od ostalih specija kompleksnog sistema pomoću jakog električnog polja koje uzrokuje njihovu migraciju. Separacija u mikrokanalu inkorporiranom u mikročipu se provodi u pomoćnom elektrolitu prema veličini, masi i naboju te se separirane specije detektiraju različitim vrstama detektorima. MCE posjeduje brojne prednosti u odnosu na konvencionalnu CE: kratko vrijeme analize, mali utrošak otopine uzorka i pomoćnog elektrolita, niska cijena, male dimenzije uređaja, lakoća i

*mjozanovic@kemija.unios.hr

moćnost izvođenja paralelnih operacija (Li and Kricka, 2006; Vlčková and Schwarz, 2007).

Alkalijski i zemnoalkalijski metali se rutinski određuju u različitim uzorcima prirodnih i industrijskih voda, što je važno za mnoge industrijske grane kao što je pročišćavanje vode za piće i otpadnih voda, farmaceutsku, prehrambenu industriju i industriju obrade metala (Shakulashvili i sur., 2000; Sirén i Väntsi, 2002). Najčešće korištene metode za određivanje kationa su ionska kromatografija (*ion chromatography*, IC), titracije, analiza injektiranjem u protok (*flow injection analysis*, FIA) i atomska apsorpcijska spektrometrija (*atomic absorption spectrometry*, AAS) (Olšauskaite et al., 2000; Karlos et al., 2012).

Prvi kapacitivno spregnuti, beskontaktni, konduktometrijski detektor, (*capacitively-coupled contactless conductivity detection*, C⁴D) za upotrebu u MCE razvijen je 2001. C⁴D je jednostavna i univerzalna (detektira sve nabijene specije) detekcijska metoda (Kubán and Hauser, 2008). Posjeduje brojne prednosti pred optičkim metodama. Glavne prednosti su mali i prijenosni uređaj niske proizvodne cijene i niska cijena analize uzorka, te izbjegavanje derivatizacije analita.

Cilj ovih istraživanja je razvitak jeftine i prijenosne detekcijske metode za brzu i pouzdanu simultanu detekciju alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa u različitim uzorcima prirodnih voda baziranu na C⁴D detektoru koji ne zahtijeva derivatizaciju.

Materijali i metode

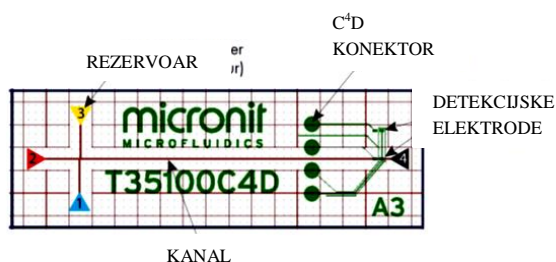
Kemikalije i materijali

Za pripremu otopina uzoraka i otopine pomoćnog elektrolita (*background electrolyte*, BGE) koristile su se slijedeće kemikalije: LiAc, Na₂SO₄, KNO₃, CaCl₂, MgCl₂ x 6H₂O. Otopina 0,5 mol/dm³ NaOH je korištena za prekondicioniranje mikročipa. Otopina 0,5 mol/dm³ HAc je korištena kao pomoćni elektrolit. Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće. Sve pripremljene otopine su filtrirane kroz filtere za špricu od regenerirane celuloze sa dijametrom pora 0,22 µm (Macherey-Nagel GmbH & Co, Njemačka) i stavljene u ultrazvučnu kupelj (5 minuta). Prije analize uzorci ruske flaširane vode su razrijeđeni u omjeru 1:2 (v:v).

Uređaji

Elektroforetska separacija je provedena u borosilikatnim mikročipovima (Micronit Microfluidics B.V., Nizozemska) dimenzija 15,0 x 45,0 mm (w x h) i debljine 1,1 mm. Dimenzije mikrokanala su: širina: 100 µm, dubina: 10,0 µm. Duljina mikrokanala iznosi 40 mm Slika 1.

Detekcijske elektrode su natiskane pri kraju separacijskog kanala, čini ih sloj platine i tantala debljine 200 nm, širine 200 µm i duljine 500 µm.



Slika 1. MCE mikročip.

Fig. 1. MCE microchip.

MCE uređaj model ER255 (eDAQ, Australija) s C⁴D detektorom koji koristi operacijsku frekvenciju od 800 kHz, korišten je za detekciju. Kao izvor visokog napona korišten je HV Sequencer (ER230). Maksimum napona koji je primjenjiv na pojedini kanal iznosi 3 kV, dok minimum iznosi 300 V. Platforma mikročipa (Micronit ET225) s gornje strane ima četiri otvora kroz koja se ubrizgavaju pomoćni elektrolit i uzorak u mikročip. Svaki otvor je povezan na izvor visokog napona. Poklopac platforme sadrži visokonaponske elektrode za uvođenje i separaciju uzorka i kablove sa SHV konektorima (*safe high voltage*), kojima je uređaj spojen na izvor visokog napona i detektor. Mikročip sadrži četiri točke za električni kontakt s C⁴D detekcijskim krugom. Dva kontakta se koriste kao ekscitacijska i osjetna elektroda dok ostala dva služe kao referentne elektrode. Software PowerChrom (eDAQ, Australija) je korišten za prikupljanje i obradu podataka.

Analiza

Prije upotrebe mikročip se prekondicionira sa NaOH (0,5 mol/dm³), zatim se mikrokanali elektrokinetički kondicioniraju sa BGE 10 minuta te potom ispiru sa BGE dok se bazna linija ne stabilizira.

Prije mjerenja i između svake serije mjerenja injekcijski i separacijski mikrokanal se ispiru profiltriranom ultračistom vodom, te zatim sa BGE. Stabilnost mjernog uređaja, propusnost kapilara mikročipa i električna vodljivost BGE testiraju se prije početka svake nove serije mjerenja snimanjem bazne linije. Napon injektiranja od +0,70 kV u trajanju od 12 s korišten je za elektrokinetičko injektiranje uzorka, za separaciju komponenata uzorka korišten je napon od +1,40 kV u trajanju 120 s. U rezervoar mikročipa za uzorak dodano je 50 µL otopine uzorka, a u ostala tri rezervoara 50 µL otopine BGE i uključeno je mjerenje. Posebno se provodi elektroforeza otopine samog BGE, potom uzorka, a po potrebi primjenjuje se i metoda poznatog dodatka.

Na kraju radnog dana injekcijska i separacijska kapilara mikročipa ispiru se profiltriranom ultračistom vodom.

Rezultati i rasprava

MCE je jednostavna metoda visoke rezolucije, kojom razdvajamo nabijene specije na temelju njihovih elektroforetskih mobilnosti primjenom električnog polja. Za separaciju kationa elektroda pozitivnog polariteta se smješta sa injekcijske strane, primjenom napona kationi s najvišom pozitivnom elektroforetskom mobilnošću migriraju prvi, slijede ih kationi sa nižim pozitivnim nabojem.

Što su bliže vrijednosti elektroforetskih mobilnosti određenih kationa, teže je postići njihovu separaciju. U našem BGE redosljed elektroforetskih mobilnosti kationa je: $K^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$. Na^+ i Mg^{2+} imaju vrlo bliske vrijednosti elektroforetskih mobilnosti zbog čega je njihovu separaciju najteže postići, te je potrebno provesti temeljitu optimizaciju BGE i elektroforetskih parametara.

Karakteristike odziva MCE/ C^4D prema kaliju, kalciju, magneziju, natriju i litiju

Preliminarna ispitivanja pokazuju linearni odziv C^4D detektora za smjesu kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija u području od $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ do $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ u odnosu na kalij, kalcij, magnezij, natrij i litij.

Elektroferogram smjese kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija za koncentraciju $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ u odnosu na kalij, kalcij, magnezij, natrij i litij prikazan je na Slici 2.

Kao što se vidi na Slici 2 na elektroferogramu je prisutno nekoliko pikova. Pik koji odgovara retencijskom vremenu od 13 s pripada kaliju, pik koji odgovara retencijskom vremenu od 16 s pripada kalciju, pik koji odgovara retencijskom vremenu od 17,5 s pripada magneziju, pik koji odgovara retencijskom vremenu od 19 s pripada natriju, dok pik koji odgovara retencijskom vremenu od 25 s pripada litiju, pri $pH = 2,5$.

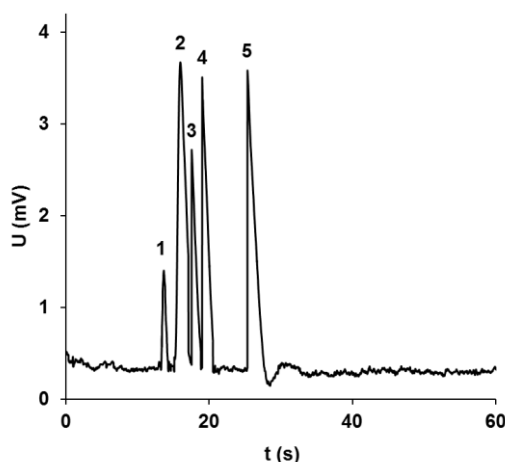
Elektroferogram smjese kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija ispoljava pet jasno izraženih, oštarih, dobro definiranih, separiranih i pravilnih pozitivnih pikova, koji služe za njihovu kvantifikaciju.

Baždarni pravci za smjesu kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija prikazani su na Slici 3.

U smjesi je moguća kvantifikacija svih navedenih kationa sa zadovoljavajućim koeficijentom korelacije.

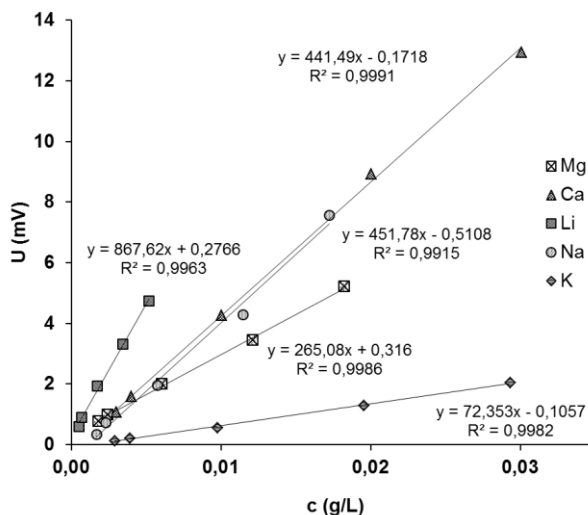
Kao što se može vidjeti na Slici 3, prisutna je jaka linearna povezanost između koncentracije kalija i odgovarajućih visina pikova ($R^2 = 0,9984$), između koncentracije kalcija i odgovarajućih visina pikova ($R^2 = 0,9993$), između koncentracije magnezija i odgovarajućih visina pikova ($R^2 = 0,9991$), te između koncentracije natrija i odgovarajućih visina pikova ($R^2 = 0,9987$). Također, prisutna je i zadovoljavajuća linearna povezanost između koncentracije litija i odgovarajućih visina pikova ($R^2 = 0,9981$).

Parametri linearne regresijske linije za svih pet ispitivanih kationa su prikazani na Slici 3, područje linearnog odziva je $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 - 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.



Slika 2. MCE/C⁴D elektroferogram smjese kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija, $c = 2,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³ u 0,5 mol/dm³ octenoj kiselini (pH = 2,5). Identifikacija pikova: 1, kalij; 2, kalcij; 3, magnezij; 4, natrij; 5, litij

Fig. 2. MCE/C⁴D electropherogram of mixture potassium, calcium, magnesium, sodium and lithium, $c = 2,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³ in 0.5 mol/dm³ HAc (pH 2,5). Peak identification: 1, potassium; 2, calcium; 3, magnesium; 4, sodium; 5, lithium



Slika 3. Kalibracijski graf za smjesu kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija u 0,5 mol/dm³ HAc
Fig. 3. Calibration graph of mixture potassium, calcium, magnesium, sodium and lithium in 0.5 mol/dm³ HAc

Tablica 1. Parametri pravaca regresije za visine pikova smjese kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija (srednje vrijednosti, N = 5) (BGE: 0,5 mol/dm³ HAc)**Table 1.** Response characteristics for peak heights of potassium, calcium, magnesium, sodium and lithium (mean values, N = 5) (BGE: 0.5 mol/dm³ HAc)

	Vrijeme zadržavanja (s)	Jednadžba regresije	R ²	Područje linearnog odziva (mol/dm ³)	Područje linearnog odziva (g/L)	LOD	LOQ
Kalij	13,45	$y = 72,353x - 0,1057$	0,9982	$7,5 \times 10^{-5} - 7,5 \times 10^{-4}$	2,93 – 29,32	0,0139	0,0465
Kalcij	16,14	$y = 441,49x - 0,1718$	0,9991	$7,5 \times 10^{-5} - 7,5 \times 10^{-4}$	3,01 – 30,06		
Magnezij	17,58	$y = 265,08x + 0,316$	0,9986	$7,5 \times 10^{-5} - 7,5 \times 10^{-4}$	1,82 – 18,23		
Natrij	19,44	$y = 451,78x - 0,5108$	0,9915	$7,5 \times 10^{-5} - 7,5 \times 10^{-4}$	1,72 – 17,24		

Parametri regresijske analize navedeni su u Tablici 1.

Iz Tablice 1 vidljiva je visoka linearna korelacija između visine pikova i koncentracije kalija ($R^2 = 0,9982$), kalcija ($R^2 = 0,9991$), magnezija ($R^2 = 0,9986$), natrija ($R^2 = 0,9915$) i litija ($R^2 = 0,9963$) u smjesi koja sadrži od 2,93 – 29,32 g/L kalija, 3,01 – 30,06 g/L kalcija, 1,82 – 18,23 g/L magnezija, 1,72 – 17,24 g/L natrija i 0,52 – 5,21 g/L litija, tj. $7,5 \times 10^{-5} - 7,5 \times 10^{-4}$ mol/dm³ navedenih kationa. Razlika u vremenima zadržavanja iznosi približno 1,5 s i dovoljna je za kvantitativnu separaciju navedenih kationa u smjesi. Zadovoljavajuće visoke vrijednosti nagiba za kalij (72,353), kalcij (441,49), magnezij (265,08), natrij (451,78), i litij (867,62) ukazuju na dovoljno veliku osjetljivost MCE elektroforetskog određivanja navedenih kationa u smjesi.

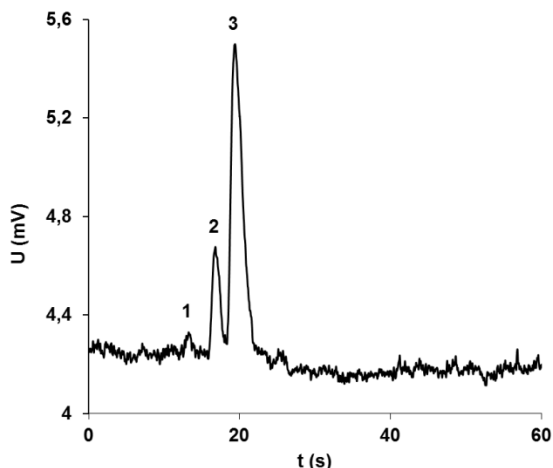
MCE/C⁴D separacija i kvantifikacija kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija u prirodnim vodama

Točnost rezultata pojedinačnog određivanja kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija (izraženih kao iskorištenje (*recovery*)), testirana je metodom poznatog dodatka, te se kreće se u rasponu od 89,8 do 107,1 %, 98,2 do 103,4 %, 96,8 do 104,6 %, 99,2 do 103,2 % i 89,2 do 106,8 %, respektivno (na bazi srednjih vrijednosti od 5 mjerenja za svaki nivo koncentracija).

MCE je uspješno primijenjena i za separaciju i kvantifikaciju kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija u smjesi svih navedenih kationa. Točnost određivanja kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija testirana je na smjesi svih pet kationa rezultati za pojedinačno određivanje kalija, kalcija, magnezija, natrija i litija u smjesi kreću u rasponu od 95,6 do 106,3 %, 88,4 do 102,2 %, 98,7 do 106,0 %, 96,6 do 108,0 % i 87,0 do 107,2 %, respektivno. Rezultati su dobiveni metodom poznatog dodatka na bazi srednjih vrijednosti od 5 mjerenja za svaki nivo koncentracija.

Analiza kationa u uzorcima prirodnih voda vrlo je zahtjevan zadatak. Glavni problem je složenost kemijskog sastava uzoraka voda iz različitog izvora.

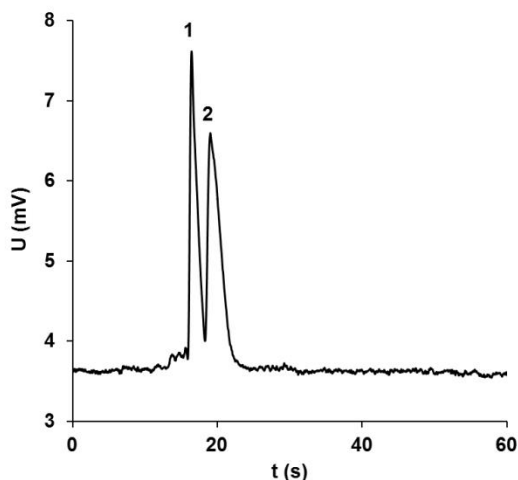
Tipični elektroferogrami uzorka prirodnih voda prikazani su na Slikama 4, 5 i 6.



Slika 4. MCE/C⁴D elektroferogram kišnice (Hrvatska, Osijek, travanj 2016.) (BGE 0,5 mol/dm³ HAc). Identifikacija pikova: 1, kalij; 2, kalcij; 3, natrij.

Fig. 4. MCE/C⁴D electroferogram of rainwater (Croatia, Osijek, april 2016) (BGE 0.5 mol/dm³ HAc). Peak identification: 1, potassium; 2, calcium; 3, sodium.

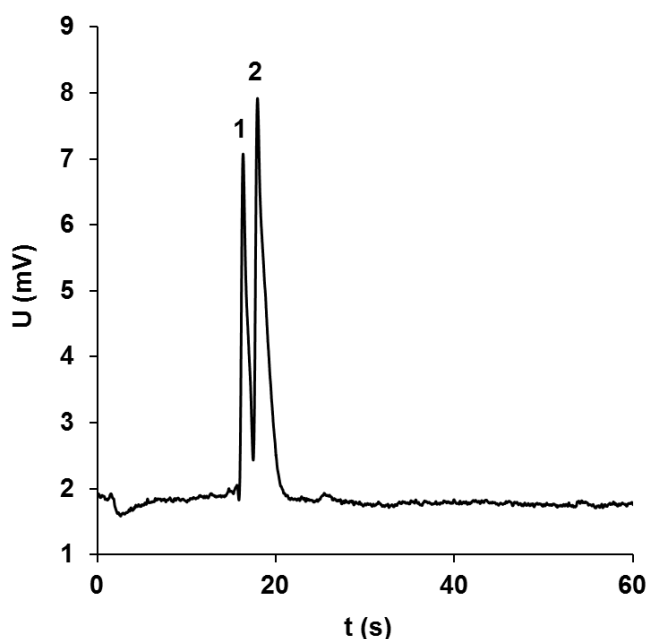
Kao što vidimo na Slici 4 elektroferogram uzorka kišnice sadrži pikove kalija, kalcija i natrija, no količina kalija u uzorku je ispod granice kvantifikacije korištene metode.



Slika 5. MCE/C⁴D elektroferogram Ruske flaširane mineralne vode (BGE 0,5 mol/dm³ HAc). Identifikacija pikova: 1, kalcij; 2, natrij.

Fig. 5. MCE/C⁴D electroferogram of Russian bottled mineral water (BGE 0.5 mol/dm³ HAc). Peak identification: 1, calcium; 2, sodium.

Kao što vidimo na Slici 5 elektroferogram uzorka Ruske flaširane mineralne vode sadrži pikove kalcija i natrija, a elektroferogram Ruske vode iz slavine (Slika 6) sadrži pikove kalcija i magnezija.



Slika 6. MCE/C⁴D elektroferogram vode iz slavine (Rusija, St. Petersburg, veljača 2016.) (BGE 0,5 mol/dm³ HAc). Identifikacija pikova: 1, kalcij; 2, magnezij.

Fig. 6. MCE/C⁴D electropherogram of tap water (Russia, St. Petersburg, February 2016) (BGE 0.5 mol/dm³ HAc). Peak identification: 1, calcium; 2, magnesium.

Rezultati MCE određivanja koncentracija ispitivanih kationa u uzorcima prirodnih voda s pripadajućom statističkom obradom prikazani su u Tablici 2.

Rezultati određivanja alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa u prirodnim vodama pokazuju da je u kišnici prisutna najmanja koncentracija kationa, što je u skladu s poznatom činjenicom da je kišnica meka voda. Voda iz slavine sadrži oko deset puta veće koncentracije kationa od kišnice, no voda iz boce je najtvrdja i sadrži oko sto puta veće koncentracije kationa od kišnice. Odstupanja rezultata dobivena na različitim uzorcima prirodnih voda kreću se u intervalu od 5,3 do 12,5 %.

Proceedings

Tablica 2. Rezultati MCE/C⁴D određivanja koncentracije ispitivanih kationa u uzorcima prirodnih voda s pripadajućom statističkom obradom (BGE: 0,5 mol/dm³ HAc)**Table 2.** Results of the MCE/C⁴D determining the concentration of investigated cations in samples of natural waters with the corresponding statistical analysis (BGE: 0.5 mol/dm³ HAc)

Uzorak	Kation	X_{sr} (g/L)	SD	CV (%)	$X_{sr} \pm CL$ (%) (g/L \pm %)
Kišnica	Ca ²⁺	0,000593	0,000036	6,0	0,000593 \pm 5,3%
	Na ⁺	0,000629	0,000089	14,2	0,000629 \pm 12,5%
Voda iz slavine	Ca ²⁺	0,009042	0,000572	6,3	0,009042 \pm 5,5%
	Na ⁺	0,005829	0,000360	6,2	0,005829 \pm 5,4%
Voda iz boce	Ca ²⁺	0,012841	0,000905	7,1	0,012841 \pm 8,0%
	Mg ²⁺	0,019506	0,001504	7,7	0,019506 \pm 8,7%

Legenda (n = 5 mjerenja). Legend (n = 5 measurements).

Za mjerenje sadržaja alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa u uzorcima prirodnih voda često se primjenjuje ICP-OES metoda.

U Tablici 3 prikazani su rezultati dobiveni na istim uzorcima primjenom naše MCE/C⁴D metode i ICP-OES metode.

Tablica 3. Usporedba rezultata dobivenih ICP-OES metodom i našom MCE/C⁴D metodom**Table 3.** Comparison of the results obtained by ICP-OES method and our MCE/C⁴D method

Uzorak	Kation	ICP-OES (g Cat/L vode) $X_{sr} \pm CL$ (% , p=0,05)	MCE (g Cat/L vode) $X_{sr} \pm CL$ (% , p=0,05)
Kišnica	Ca ²⁺	0,000575 \pm 2,1%	0,000593 \pm 5,3%
	Na ⁺	0,000637 \pm 1,7%	0,000629 \pm 12,5%
Voda iz slavine	Na ⁺	0,008972 \pm 2,4%	0,009042 \pm 5,5%
	Ca ²⁺	0,005986 \pm 1,9%	0,005829 \pm 5,4%
Voda iz boce	Na ⁺	0,013134 \pm 1,6%	0,012841 \pm 8,0%
	Mg ²⁺	0,020018 \pm 2,2%	0,019506 \pm 8,7%

Legenda (n = 5 mjerenja). Legend (n = 5 measurements).

Manja odstupanja, prema očekivanju, dobivena su primjenom ICP-OES metode (\pm 1,6 tj. 2,4 %) u odnosu na MCE/C⁴D metodu (\pm 5,4, tj. 12,5 %).

Zaključci

Pet važnih kationa, kalij, kalcij, magnezij, natrij i litij, uspješno su separirani, te kvantificirani u modelnim i realnim sustavima primjenom elektroforeze na mikročipu (MCE) s C⁴D detektorom. Razvijena je brza, jednostavna, jeftina i reproducibilna metoda

za katione koje najčešće nalazimo u prirodnim vodama različitog porijekla. Elektroforetska separacija je postignuta u 60 sekundi, sa dobrom ponovljivošću između zasebnih serija. Ispitan je utjecaj sljedećih parametara na efikasnost separacije: napon injektiranja, vrijeme injektiranja, napon separacije. U cilju optimiranja postupka separacije temeljito je ispitan i optimiran sastav pomoćnog elektrolita (BGE). Podaci dobiveni elektroforetskim postupkom izraženi su mjerenjem visine odzivnog pika. Vremena zadržavanja su konstantna i reproducibilna, te neovisna o koncentraciji uzorka. Primjenom regresijske analize ispitano je područje linearnog odziva za svaki kation, pojedinačno i u smjesi. Točnost i reproducibilnost mjerenja određeni su metodom poznatog dodatka. Točnost rezultata određivanja ispitivanih kationa u prirodnim vodama iznosi od 87 do 108 %.

Rezultati MCE određivanja kationa u prirodnim vodama na MCE uređaju uspoređeni su s rezultatima dobivenim ICP-ODS metodom. Nešto veća odstupanja rezultata dobivena su za MCE metodu.

S obzirom na prednosti koje nudi MCE/C⁴D ova metoda se može upotrijebiti za terenske analize jer ovaj sustav omogućava prenosivost.

Literatura

- Coltro, W.K.T., Lima, R.S., Segato, T.P., Carrilho, E., de Jesus, D.P., do Lagobe, C.L., da Silva, J.A.F. (2012): Capacitively coupled contactless conductivity detection on microfluidic systems - Ten years of development, *Anal. Methods* (4), 25-33.
- Kubán, P., Hauser, P.C. (2008): A review of the recent achievements in capacitively coupled contactless conductivity detection, *Anal. Chim. Acta* (607), 15-29.
- Li, S.F.Y., Kricka, L.J., (2006): Clinical analysis by microchip capillary electrophoresis, *Clin. Chem.* (52), 37-45.
- Olšauskaite, V., Paliulionyte, V., Padarauskas, A. (2000): Rapid analysis of cation constituents of urine by capillary electrophoresis, *Clin. Chim. Acta* (293), 181-186.
- Shakulashvili, N., Faller, T. Engelhardt, H. (2000): Simultaneous determination of alkali, alkaline earth and transition metal ions by capillary electrophoresis with indirect UV detection, *J. Chromatogr. A* (895), 204-212.
- Sirén, H., Väntsi, S. (2002): Environmental water monitoring by capillary electrophoresis and result comparison with solvent chemistry techniques, *J. Chromatogr. A* (957), 17-26.
- Vlčková, M., Schwarz, M.A. (2007): Determination of cationic neurotransmitters and metabolites in brain homogenates by microchip electrophoresis and carbon nanotubes modified amperometry, *J. Chromatogr. A* (1142), 214-221.

DETERMINATION OF CATIONS IN NATURAL WATERS USING MICROCHIP ELECTROPHORESIS WITH C⁴D DETECTOR

Marija Kraševac¹, Marija Jozanović^{1*}, Milan Sak-Bosnar¹, Maja Karnaš¹,
Martina Medvidović-Kosanović¹, Zdenko Lončarić², Nikola Sakač¹

¹Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8A, HR-31000 Osijek, Croatia

²Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agriculture in Osijek, Kralja Petra Svačića 1d, HR-31000 Osijek, Croatia

Original scientific paper

Summary

Capillary electrophoresis (CE) is a highly efficient separation technique for quantitation of different charged compounds. Electrophoresis on microchip (MCE) is a miniaturized version of the CE.

Alkali metals and earthalkali cations are routinely monitored in a variety of aqueous samples, which are important to several industries such as the drinking and waste water industries.

In this investigations a MCE device with capacitively coupled contactless conductivity detection (C⁴D) was successfully applied for analysis of several cations, individually and in mixture. The separation was carried out on a borosilicate microchip with the separation channel length of 4 mm. Acetic acid solution of the concentration 0.5 mol/dm³ was used as a buffer (pH = 2.5). The applied injection voltage was +0.7 kV and the separation voltage was +1.4 kV. The influence of the following parameters on the separation ability was investigated: injection time, injection voltage, separation time and separation voltage. The linear response region for each particular cation investigated, both single and in a mixture, was determined using linear regression. The method was applied for determination of cations in tap water, mineral water and rain water.

Keywords: cations, natural waters, C⁴D detector, microchip electrophoresis, microfluidics

SEZONSKE PROMJENE BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA TIJEKOM PRERADE OTPADNE VODE GRADA VINKOVACA

UDK: 628.312.3(497.54 Vinkovci)

**Zorica Kuveždić¹, Mirjana Šarić Oroz², Jelena Đugum³,
Mirna Habuda-Stanić^{4*}**

¹Vinkovački vodovod i kanalizacija, Dragutina Žanića - Karle 47a, 32100 Vinkovci, Hrvatska

²Oroz pharm d.o.o., Kralja Zvonimira 24, 34310 Pleternica, Hrvatska

³Ministarstvo poljoprivrede, Ulica grada Vukovara 78, 10000 Zagreb, Hrvatska

⁴Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Stručni rad

Sažetak

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) je parametar kakvoće vode kojim se određuje masena koncentracija otopljenog kisika potrebna da se pod određenim uvjetima biološki oksidiraju organske i/ili anorganske tvari u vodi. Parametar se najčešće određuje za razdoblje od 5 dana te se označava kao BPK₅.

Kisik u vodu dopijeva putem dvije reakcije: procesom fotosinteze koju obavljaju autotrofne biljke i procesom otapanja kisika iz atmosfere. Količina otopljenog kisika iz atmosfere ovisi o parcijalnom tlaku i temperaturi, a koncentracija kisika u vodi značajno utječe na procese razgradnje organskih tvari. Postoje godišnje i dnevne oscilacije koncentracije kisika u vodi. Godišnje oscilacije koncentracije kisika ovise o parcijalnom tlaku i temperaturi vode u pojedinom periodu godine, dok dnevne oscilacije ovise o dijelu dana pri čemu je ključan čimbenik temperatura vode jer topljivost kisika raste s opadanjem temperature vode. Sadržaj kisika je obično manji u odnosu na koncentraciju pri zasićenju uslijed potrošnje kisika za oksidaciju različitih organskih i anorganskih tvari u vodi. Koncentracija kisika u vodi najčešće se izražava kao kemijska potrošnja kisika (KPK) i/ili biokemijska potrošnja kisika (BPK). Biokemijska potrošnja kisika se najčešće određuje i izražava kao BPK₅, odnosno količina kisika potrebna za biokemijske procese tijekom 5 dana. Određivanje BPK vrijednosti se provodi tako da se odredi trenutna količina otopljenog kisika i količina otopljenog kisika preostala nakon nekog vremena, odnosno 5 dana na 20 °C. Dobivena razlika pokazuje količinu kisika koju su mikroorganizmi prisutni u otpadnoj vodi potrošili za oksidaciju prisutne organske i/ili anorganske tvari.

Cilj ovog rada bio je pratiti sezonske promjene BPK₅ vrijednosti u ulaznoj nepročišćenoj i izlaznoj pročišćenoj otpadnoj vodi grada Vinkovaca tijekom petogodišnjeg razdoblja (2011.-2015.), odnosno utvrditi utjecaj pojedinog dijela godine na količinu kisika potrebnog da se razgradi biološki razgradiva organska tvar u vodi djelovanjem aerobnih mikroorganizama izražene kao BPK₅ vrijednost.

Ključne riječi: obrada otpadnih voda, biokemijska potrošnja kisika, sezonske promjene, Vinkovci

* mirna.habuda-stanic@ptfos.hr

Uvod

Ekološki trendovi u svijetu, kao i načela održivog razvoja, bezuvjetno inzistiraju na pročišćavanju otpadnih voda jer su one značajni dio hidrološkog ciklusa pri čemu se teži da se vode nakon uporabe vraćaju u okoliš, odnosno prirodni recipijent, u što manje zagađenom stanju (Henze i sur., 2002; Tušar, 2009).

Grad Vinkovci od davne 1957. godine posjeduju kanalizacijski sustav kojim se prikupljaju otpadne vode, a koje se od 2005. godine prije ispuštanja u rijeku Bosut, biološkom obradom pročišćavaju na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda „Jošine“. Procjenjuje se da je na javni vodoopskrbni i kanalizacijski sustav grada Vinkovaca spojeno približno 89 % kućanstava. Dnevno se u pogonu tvrtke „Vinkovački vodovod i kanalizacija“ d.o.o. pročišćava prosječno 9650 m³ otpadnih voda koje uglavnom potječu iz kućanstava i javnih tvrtki te, u manjoj mjeri, iz industrije.

Proces pročišćavanja otpadnih voda grada Vinkovaca sastoji se od dvije faze:

- a) mehaničkog i biološkog pročišćavanja koje se odvija uz produženu aeraciju i uklanjanje spojeva dušika i ugljika te
- b) aerobne stabilizacije aktivnog mulja.

Proces obrade otpadne vode završava dehidratacijom i odvozom suvišnog mulja na deponiju (Kuveždić i sur., 2011).

Biološka obrada otpadne vode odvija se u aeracijskim bazenima djelovanjem mješovite populacije mikroorganizama, a učinkovitost obrade otpadnih voda ovisi o nekoliko ključnih čimbenika i to prije svega o omjeru kisika i ugljičnog dioksida, temperaturi, pH vrijednosti, osmotskom tlaku te vrsti i koncentraciji hranjivih supstrata u otpadnoj vodi (Henze i sur., 2002; Wéry i sur., 2008; Tušar, 2009). Uređaj za biološku obradu otpadnih voda predstavlja konstruirani ekosustav koji je neprestano izložen ekstremnim okolišnim uvjetima (Von Sperling i Chernicharo, 2005; Kato i sur., 2013; Kauppinen i sur., 2014).

Ovisno o godišnjem dobu, mješovita populacija mikroorganizama aktivnog mulja, koja razgrađuje najveći dio organskih tvari otpadne vode, posjeduje različitu aktivnost jer je jedan od važnijih čimbenika brzine rasta mikroorganizama temperatura medija, a s obzirom da se aerobno biološko pročišćavanje vode odvija na otvorenom prostoru (Von Sperling i Chernicharo, 2005). Iako je svaka mikrobna populacija aktivnog mulja na uređaju za pročišćavanje otpadne vode zapravo jedinstven ekosustav, poznato je da se optimalne temperature za njihov intenzivan rast kreću oko 37 °C. Osim toga, temperaturne oscilacije tijekom godine značajno utječu i na koncentraciju otopljenog kisika u vodi koji je, također, jedan od važnijih čimbenika učinkovitosti obrade otpadne vode (Tušar, 2009).

Više znanstvenih studija provedenih tijekom prošlog desetljeća zabilježile su povezanost sezonskih klimatskih uvjeta i učinka pojedinih metoda pročišćavanja otpadnih voda, a naročito značajan utjecaj temperaturnih oscilacija tijekom kalendarske godine uočen je na djelovanje mikrobne populacije koja razgrađuje zagađivala u otpadnim vodama (Jones i Schuler, 2010; Krzeminski i sur., 2012; Kim, 2013; Sari i sur., 2014; Sun i sur., 2014).

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj sezonskih promjena, odnosno godišnjih doba i temperaturnih oscilacija tijekom godišnjih doba na učinkovitost biološkog pročišćavanja otpadne vode grada Vinkovaca, kao i na ukupnu učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda grada Vinkovaca.

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Vinkovaca „Jošine“

Na kraju kanalizacijskog sustava grada Vinkovaca, na lokaciji Jošine u jugoistočnom dijelu grada, izgrađen je uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) „Jošine“. Izgradnjom ovog uređaja drugog stupnja pročišćavanja otpadnih voda, koji je u funkciji od početka 2005. godine, grad Vinkovci se uvrstio u urbane sredine koje zadovoljavaju visoke ekološke standarde očuvanja okoliša.

Cjelokupna izgradnja pročištača otpadnih voda grada Vinkovaca planirana je kroz dvije faze. U prvoj fazi uređaj je izveden za prihvrat otpadnih voda na temelju opterećenja od 43 000 ES, što čini 67 % od ukupno predviđenog kapaciteta od 64 000 ES. Druga faza uređaja, na puni kapacitet uređaja, planira se izvesti u skladu s porastom broja stanovnika, odnosno opterećenja UPOV-a otpadnim vodama.

Projektirani hidraulički dotok otpadne vode na uređaj iznosi:

- maksimalno 700 m³/h, odnosno 9000 m³/dan u sušnom periodu
- maksimalno 1300 m³/h u kišnom periodu

uz zadane parametre na ispustu:

- BPK₅ (biokemijska potrošnja kisika) maksimalno 25 mg/L O₂
- KPK_{Cr} (kemijska potrošnja kisika) maksimalno 125 mg/L O₂



Slika 1. Uređaj za pročišćavanje otpadne vode „Jošine“

Fig. 1. Wastewater treatment plant “Jošine”

Uređaj za pročišćavanje otpadne vode grada Vinkovaca „Jošine“ (Slika 1) se sastoji od sljedećih objekata:

- Retencijski bazen
- Ulazna crpna stanica
- Ulazni Venturijev kanal
- Objekt rešetki
- Pjeskolov/mastolov
- Kontaktni bazen
- Aeracijski bazeni s puhalima
- Sekundarni taložnici
- Ugušćivač mulja
- Filtar preša
- Crpna stanica mulja
- Ispusni Venturijev kanal
- Objekt dehidracije mulja s odlagalištem mulja
- Objekt kontrolne zgrade s laboratorijem

Otpadna voda koja dotječe iz mješovitog kanalizacijskog sustava uvodi se u ulaznu crpnu stanicu čiji je kapacitet dimenzioniran prema protoku u kišnom periodu godine. U slučaju većeg dotoka otpadne vode od projektiranog, dolazi do prelijevanja vode u retencijski bazen volumena 1600 m³, a vode iz retencijskog bazena upuštaju se u proces pročišćavanja naknadno, nakon što se dotok iz kanalizacijskog sustava normalizira. U crpnoj stanici instalirane su ukupno četiri pužne crpke i to tri crpke dimenzionirane prema ukupnoj količini dotoka otpadne vode za sušni period, svaka kapaciteta 120 l/s te jedna veća crpka kapaciteta 178 l/s, koja se uključuje u kišnom periodu. Crpke se uključuju automatski ovisno o dotoku i nivou vode u retencijskom bazenu, a izrađene od antikorozivnog materijala s obzirom na fizikalno-kemijska svojstva otpadnih voda. Crpke za otpadnu vodu rade kontinuirano, bez kavitacija ili vibracija, u svim mogućim konfiguracijama rada. Na ulaznoj crpnoj stanici otpadna voda podiže se na potrebnu geodetsku visinu kako bi dalje voda kroz sve daljnje dijelove uređaja do ispusta u recipijent rijeku Bosut tekla uslijed djelovanja gravitacije.

Otpadna voda iz crpne stanice u pogon za obradu otpadne vode ulazi Venturijevim kanalom, na kojem se mjeri protok i ulazna temperatura vode. Na temelju mjerenog protoka i temperature vode dobivaju se podaci o maksimalnoj i minimalnoj temperaturi vode na ulazu u UPOV „Jošine“ te se računa prosječna temperatura. Na temelju svakodnevnog praćenja ulazne količine otpadne vode na uređaj, bilježi se i maksimalni te minimalni dnevni protok i ukupna mjesečna količina obrađene vode na UPOV „Jošine“.

Pročišćavanje otpadnih voda na UPOV-u „Jošine“ započinje na objektu rešetki gdje se nalaze dvije paralelne linije finih rešetki kojima se mehaničkim postupcima provodi preliminarno pročišćavanje pri čemu se iz vode uklanjaju krute tvari dimenzija većih od 6 mm, odnosno grube primjese, inertni materijal te dio krupnijih biološki razgradljivih nečistoća. Objektom rešetki voda prolazi prosječnom brzinom od 1,2 m/s. Rešetke su

načinjene od nehrđajućeg čelika i postavljene pod kutom od 35°. Izdvojene krute tvari se pužnim transporterom prenose u postavljeni kontejner kapaciteta 4 m³. Nakon rešetki otpadna voda otječe u dva paralelna aerirana pjeskolova/mastolova gdje masnoće i druge nečistoće s gustoćom manjom od gustoće vode isplivavaju na površinu otpadne vode te se odvoje u posebni spremnik za masnoće. Upuhivanjem zraka u dno mastolova dodatno se postiže isplivavanje nečistoća na površinu. U istom objektu se provodi i izdvajanje pijeska i mineralnih tvari utjecaj gravitacijske sile, a pijesak istaložen na dnu bazena se transportira pomoću crpki za pijesak do klasirnog uređaja gdje se provodi odvajanje čvrste od tekuće komponente. Izdvojeni pijesak odlaže se u poseban kontejner. Pjeskolov i mastolov su dimenzionirani za količinu vode koja na uređaj dolazi u kišnom razdoblju, odnosno za maksimalno opterećenje. Učinak pjeskolova ovisi o njegovim dimenzijama i načinu rada. Za taloženje čestica mora se zadovoljiti uvjet da vrijeme protjecanja vode kroz pjeskolov ne bude manje od trajanja taloženja čestica. Pri tome se izdvajaju sve čestice pijeska veće od 0,2 mm što čini i do 95 % ukupne količine pijeska. Kod mastolova je bitna brzina podizanja i vrijeme isplivavanja masti, što ovisi o vrsti i karakteristikama ulja/masti prisutnih u ulaznoj vodi. Količina zraka koja se upuhuje u otpadnu vodu iznosi oko 0,2 m³/m³ otpadne vode.

Nakon mehaničkog čišćenja, odnosno izdvajanja plivajućih masti i istaloženog pijeska, otpadna voda dalje otječe u kontaktni bazen gdje se provodi homogenizacija otpadne vode u dotoku i povratnog mulja. Iz kontaktnog bazena otpadna voda se ravnomjerno raspoređuje na dvije tehnološke linije, odnosno u aeracijske bazene gdje se upuhuje komprimirani zrak i provodi biološka obrada otpadne vode, pri čemu mikroorganizmi troše organske tvari prisutne u otpadnoj vodi i time ih uklanjaju iz vode. Uz razgradnju organskih tvari, tijekom biološke obrade vode, odvija se i proces nitrifikacije kojim se amonijakalni dušik prevodi u nitrite i nitrate te daljnjim procesom denitrifikacije prevode u plinoviti dušik koji se iz pročišćene otpadne vode otpušta u atmosferu.



Slika 2. Ispust u Venturijev kanal UPOV „Jošine“
Fig. 2. Venturi flume in wastewater treatment plant “Jošine”

Sustav za aeraciju sastoji se od finih membranskih aeratora smještenih na dnu bazena, a pomoću sonde uronjene u vodu kontinuirano se prati koncentracija kisika u vodi.

Iz aeracijskih bazena otpadna voda i aerirani mulj se odvoje u dva paralelna taložnika gdje se mulj izdvaja iz pročišćene otpadne vode. Dio mulja se vraća u proces pročišćavanja vode, a drugi dio, takozvani „višak mulja“, odlazi u ugušćivač mulja na proces ugušćivanja.

Pročišćena otpadna voda iz taložnika ispusnim Venturijevim kanalom odlazi u rijeku Bosut. Na ovom dijelu uređaja se uzimaju uzorci vode za analize kojima se utvrđuje kakvoća pročišćene vode prije ispusta u recipijent rijeku Bosut (Slika 2).



Slika 3. Ugušćivač mulja UPOV „Jošine“

Fig. 3. Sludge thickener tank in wastewater treatment plant “Jošine”

U ugušćivaču mulja se odvaja nastali otpadni mulj od pročišćene vode te se voda odvodi do ulazne crpne stanice, miješa s ulaznim dotokom i time ponovo uvodi u proces pročišćavanja. Višak mulja se u ugušćivaču mulja homogenizira i ugušćuje sve dok se ne postigne udio suhe tvari u mulju od 2 do 3 % (Slika 3).

Iz ugušćivača mulj se transportira na prešu gdje se uz dodatak sredstva za ugušćivanje (kationskog polimera) i djelovanje tlaka dehidrira do razine 20-25 % suhe tvari. Ukoliko je potrebno mulju povećati udio suhe tvari, provodi se postupak dehidracije doziranjem vapna. Dehidrirani mulj se odlazi na odlagalište mulja unutar kompleksa UPOV-a, gdje odležava 6 mjeseci, a potom se odvozi na sanitarnu deponiju ili se koristiti u poljoprivredi kao organsko gnojivo (Slika 4). Naime, analize mulja pokazuju da otpadni mulj, nastao kao krajnji produkt obrade otpadne vode na UPOV-u „Jošine“ ne sadrži toksične tvari te se stoga može zbrinuti i na poljoprivrednim površinama.



Slika 4. Sanitarna deponija za otpadni mulj UPOV „Jošine“

Fig. 4. Sanitary landfill for disposal of sewage sludge in wastewater treatment plant “Jošine”

Materijali i metode

Biokemijska potrošnja kisika određivana je za razdoblje od 5 dana (BPK_5). Pri određivanju BPK_5 , pH vrijednost analiziranih uzoraka otpadne vode treba biti između 6 i 8, a smetnje pri određivanju BPK_5 mogu uzrokovati tvari koje su toksične za mikroorganizme, kao što su baktericidi, toksični metali i slobodni klor. Mjerenje BPK_5 je provedeno pomoću uređaja OxiTop® koji se sastoji od vakuumске boce s digitalnim čepom, a koji se drže u inkubatoru na temperaturi od 20 °C tijekom 5 dana. Princip određivanja BPK_5 se temelji na mjerenju razlike tlaka nastalog u boci s uzorkom vode uslijed aktivnosti mikroorganizama, odnosno njihovoj oksidaciji i razgradnji organske tvari uz trošenje prisutnog kisika otopljenog u vodi kroz vremensko razdoblje od 5 dana pri konstantnoj temperaturi. Pomoću elektronskog senzora izmjerene razlike tlakova u boci i volumena analizirane otpadne vode, računa se BPK_5 vrijednosti.



Slika 5. Uređaj za određivanje vrijednosti BPK_5 - WTW OxiTop® IS 6

Fig. 5. WTW OxiTop® IS 6 for measurement of BOD_5

Proceedings

Rezultati i rasprava

Utjecaj sezonskih promjena na biokemijsku potrošnju kisika u procesu pročišćavanja otpadne vode grada Vinkovaca praćen je tijekom petogodišnjeg razdoblja (2011.-2015.) redovitim analizama, tj. određivanjem vrijednosti BPK₅ ulazne nepročišćene i izlazne pročišćene otpadne vode na UPOV-u "Jošine". Određivanje BPK₅ vrijednosti provodilo se dva puta tjedno, a ukupno je u navedenom razdoblju analizirano 520 uzoraka ulazne nepročišćene i 520 uzoraka izlazne pročišćene otpadne vode. Prosječne mjesečne BPK₅ vrijednosti ulazne nepročišćene i izlazne pročišćene otpadne vode tijekom praćenog razdoblja prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Prosječne mjesečne vrijednosti biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) ulazne nepročišćene otpadne i izlazne pročišćene otpadne vode na UPOV „Jošine“ tijekom petogodišnjeg razdoblja (2011.-2015.)

Table 1. Average values of biological chemical demand (BOD) for WWTP influent and effluent during five-year-period (2011-2015)

BPK ₅ BOD ₅ (mgO ₂ /l)	2011.	2012.	2013.	2014.	2015.
	ulaz/izlaz influent/effluent				
siječanj january	71,4 / 9,1	192,3 / 7,7	153,3 / 6,1	145,6 / 7,0	77,8 / 15,4
veljača february	103,3 / 7,6	124,5 / 6,6	144,5 / 9,8	94,4 / 5,3	58,6 / 5,6
ožujak march	127,3 / 12,6	177,3 / 6,3	103,8 / 2,9	153,9 / 6,3	59,8 / 5,6
travanj april	112,4 / 11,0	193,4 / 7,8	123,8 / 8,0	122,8 / 6,6	72,3 / 5,2
svibanj may	116,0 / 9,2	106,8 / 4,4	87,4 / 4,0	48,6 / 6,7	78,5 / 4,4
lipanj july	128,9 / 7,2	136,5 / 5,3	67,0 / 4,6	62,0 / 4,3	89,7 / 5,2
srpanj june	150,4 / 6,3	136,0 / 3,9	72,9 / 3,0	90,9 / 8,6	111,9 / 4,4
kolovoz august	108,3 / 5,2	205,1 / 5,4	82,7 / 2,7	52,9 / 4,5	76,9 / 4,8
rujan september	129,8 / 5,9	198,6 / 4,6	98,8 / 2,6	172,0 / 7,2	104,5 / 5,9
listopad october	119,8 / 5,0	167,6 / 5,1	54,8 / 2,1	96,4 / 11,0	82,6 / 5,1
studen november	166,0 / 4,5	126,8 / 7,0	117,9 / 5,8	100,9 / 3,6	89,9 / 3,2
prosinac december	182,0 / 9,2	134,4 / 5,5	91,3 / 6,0	97,6 / 3,3	64,0 / 7,5
granična vrijednost za emisiju otpadnih voda u površinske vode* maximum value** 25,0 mgO ₂ /l					

*sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/2013)

**Ordinance on emission limit values for wastewater discharges (NN 80/2013)

Prosječne mjesečne vrijednosti biološke potrošnje kisika (BPK₅) ulazne otpadne vode na UPOV „Jošine“ kretale su se u rasponu od najviše 205,1 mgO₂/L određene u kolovozu 2012. godine do najniže prosječne mjesečne vrijednosti od 48,6 mgO₂/L određene u svibnju 2014. godine.

U cilju boljeg razumijevanja dobivenih rezultata i utjecaja sezonskih promjena na BPK₅, tijekom praćenog razdoblja, uz BPK₅ praćen je i dotok otpadne vode na UPOV „Jošine“ a prosječne vrijednosti dnevnog dotoka otpadne vode za pojedine mjesece u godini prikazane su u Tablici 2. Iz navedene tablice uočava se da se raspon prosječnog dnevnog dotoka otpadne vode na uređaj kreće od 5636 m³ (veljača 2011.) do 27 116 m³ (veljača 2015.) te da dotok otpadne vode na uređaj značajno ovisi o količini padalina tijekom pojedinog mjeseca.

Tablica 2. Prosječne mjesečne vrijednosti dotoka ulazne otpadne vode (m³) na UPOV „Jošine“ tijekom petogodišnjeg razdoblja (2011. - 2015.)

Table 2. Average values of wastewater inflow (m³) in wastewater treatment plant “Jošine” during five-year-period (2011-2015)

Dotok inflow	2011. m ³	2012. m ³	2013. m ³	2014. m ³	2015. m ³
siječanj january	19428	19428	8520	9696	17691
veljača february	5636	15636	7763	10829	27116
ožujak march	17617	17615	10111	12060	22867
travanj april	17106	17106	10603	11743	20113
svibanj may	13597	13597	11012	17479	17315
lipanj july	13245	13245	9858	13828	21453
srpanj june	12572	12572	7819	15289	12639
kolovoz august	11067	11067	7007	13663	12440
rujan september	9959	9978	7291	16648	13425
listopad october	9994	8787	8469	16558	12340
studeni november	7837	8732	8909	13604	15242
prosinac december	9285	9925	10553	15180	13620

Usporedbom podataka prikazanih u Tablici 2, uočava se trend smanjenog dotoka otpadne vode na UPOV tijekom jesenskih mjeseci (rujan, listopad, studeni) u odnosu na ostale

Proceedings

mjesece u godini. Navedeni trend je i u skladu s podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda o ukupnim mjesečnim i godišnjim količinama oborina koji ukazuju na smanjenu količinu oborina tijekom jesenskih mjeseci u praćenom petogodišnjem razdoblju (http://klima.hr/klima_arhiva.php). Usporedbom mjesečnih prosječnih vrijednosti BPK₅ i prosječnih vrijednosti dnevnog dotoka otpadne vode, može se uočiti i povezanost dotoka vode na uređaj i zabilježenih prosječnih mjesečnih BPK₅ vrijednosti ulazne vode.

Pri sljedećem koraku utvrđivanja utjecaja sezonskih promjena na vrijednost BPK₅, analizirane su vrijednosti temperature vode na ulazu i izlazu iz UPOV-a "Jošine". Odnosi prosječnih mjesečnih vrijednosti temperatura ulazne otpadne i izlazne pročišćene vode prikazane su u Tablici 3.

Tablica 3. Prosječne mjesečne vrijednosti temperatura ulazne otpadne i izlazne pročišćene vode na UPOV „Jošine“ tijekom petogodišnjeg razdoblja (2011.-2015.)

Table 3. Average values of wastewater inflow's temperature in wastewater treatment plant "Jošine" during five-year-period (2011-2015)

temperatura temperature (°C)	2011.	2012.	2013.	2014.	2015.
	ulaz/izlaz influent/effluent				
siječanj january	11,9 / 11,5	12,1 / 11,2	19,0 / 10,4	14,6 / 11,2	14,7 / 11,3
veljača february	11,2 / 10,9	8,8 / 7,6	18,8 / 11,0	13,8 / 11,1	13,2 / 11,4
ožujak march	12,4 / 11,5	13,1 / 12,2	17,9 / 10,0	13,7 / 10,2	14,6 / 12,2
travanj april	14,0 / 13,2	14,1 / 13,3	18,1 / 12,1	15,6 / 12,6	14,8 / 13,8
svibanj may	15,9 / 15,0	16,3 / 15,5	21,7 / 15,3	14,8 / 12,6	15,6 / 15,5
lipanj july	17,9 / 17,0	18,4 / 17,7	22,8 / 16,0	16,0 / 15,9	17,2 / 15,8
srpanj june	19,6 / 18,3	20,6 / 19,7	24,9 / 18,0	19,1 / 17,2	17,9 / 16,0
kolovoz august	19,6 / 18,8	21,7 / 20,4	26,1 / 19,2	18,7 / 17,4	19,6 / 16,4
rujan september	19,4 / 18,9	19,6 / 18,7	25,4 / 13,9	20,0 / 17,1	19,9 / 18,5
listopad october	17,1 / 16,2	18,5 / 17,8	24,4 / 14,9	18,0 / 16,6	18,6 / 16,9
studen november	15,2 / 14,3	15,6 / 14,9	24,8 / 14,8	18,4 / 14,4	17,9 / 14,1
prosinac december	13,0 / 12,0	12,1 / 11,3	22,8 / 12,5	16,8 / 12,6	17,1 / 13,7
granična vrijednost za emisiju otpadnih voda u površinske vode* maximum value** 30 °C					

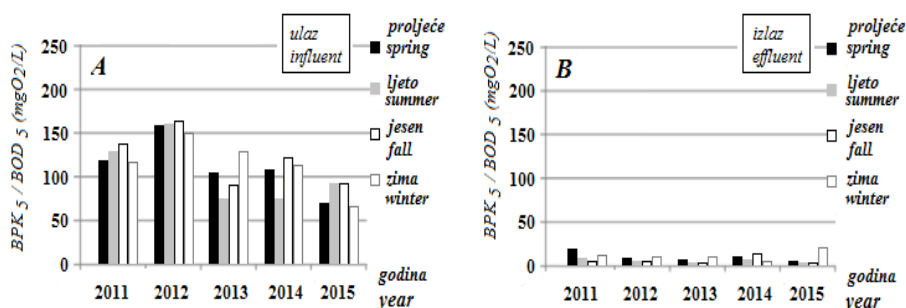
*sukladno Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/2013)

**Ordinance on emission limit values for wastewater discharges (NN 80/2013)

Prosječne mjesečne vrijednosti temperature ulazne otpadne vode na UPOV „Jošine“ praćene tijekom petogodišnjeg razdoblja (od 2011. do 2015.) bile su u rasponu od 8,8 °C (veljača 2012.) do najviše prosječne mjesečne vrijednosti od 26,1 °C (kolovoz 2013.) Iz podataka prikazanih u Tablici 3, jasno se uočava trend povećanih temperatura ulazne otpadne vode tijekom ljetnih mjeseci, dok razlika između temperature ulazne otpadne vode tijekom ljetnih i zimskih mjeseci nije bila veća od 8 °C. Razlike u prosječnoj temperaturi izlazne pročišćene vode također prate sezonske oscilacije pri čemu je najveća razlika zabilježena 2012. godine (7,6 °C za veljaču i 20,4 °C za kolovoz). Tijekom ostalih praćenih kalendarskih godina, razlika između prosječne mjesečne najniže i najviše temperature izlazne pročišćene vode bila je najčešće 7 °C.

Usporedbom prosječnih BPK₅ vrijednosti prikazanih u Tablici 1 i prosječnih mjesečnih vrijednosti temperatura ulazne otpadne vode na uređaj prikazanih u Tablici 3, ne uočava se značajnija povezanost navedenih parametara.

Utvrđivanje utjecaja sezonskih promjena na BPK₅ vrijednosti dodatno je prikazana na Slici 6 gdje su izračunate prosječne vrijednosti navedenog parametra grupirane prema dijelu godine, odnosno godišnjem dobu.



Slika 6. Utjecaj promjene godišnjih doba na BPK₅ vrijednosti ulazne otpadne i izlazne pročišćene vode na UPOV „Jošine“ tijekom petogodišnjeg razdoblja (2011. - 2015.)

Fig. 6. Effect of seasonal variation onto biological chemical demand (BOD₅) values of influent and effluent in wastewater treatment plant “Jošine” during five-years-period (2011-2015)

Usporedba prosječnih BPK₅ vrijednosti ulazne nepročišćene i izlazne pročišćene otpadne vode prikazanih na slikama 6A i 6B ukazuje na visoku učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda grada Vinkovaca biološkom obradom. Usporedbom ulaznih vrijednosti BPK₅ prikazanih na Slici 6A čini se da ne postoji izražena povezanost između dijela godine, odnosno godišnjeg doba i BPK₅ vrijednosti ulazne vode iako su prosječno najviše BPK₅ vrijednosti zabilježene tijekom jesenskih mjeseci, dok kod drugih godišnjih doba nije uočen trend promjene vrijednosti BPK₅ i dijela godine. Naime, na Slici 6A uočava se da su tijekom cijele 2012. godine zabilježene povišene vrijednosti biokemijske potrošnje kisika,

Proceedings

dok se prosječno najniže BPK₅ vrijednosti bilježe tijekom 2015. godine također neovisno o klimatološkom dijelu godine. Nepovezanost prosječnih mjesečnih BPK₅ vrijednosti ulazne otpadne vode i dijela godine moguće je tumačiti činjenicom da otpadna voda na uređaj dolazi zatvorenim sustavom mješovite kanalizacijske mreže koja osigurava slab utjecaj vanjskih čimbenika na temperaturu komunalne otpadne vode. S druge strane, sa slike 6B uočava se da ne postoji značajniji utjecaj klimatološkog dijela godine na kakvoću izlazne pročišćene otpadne vode. Važno je i napomenuti da su sve BPK₅ vrijednosti izlazne pročišćene otpadne vode bile ispod MDK vrijednosti od 25 mgO₂/l regulirane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09, 63/11, 130/11, 15/13).

Zaključci

U ovom radu praćene su sezonske promjene biokemijske potrošnje kisika tijekom prerade otpadne vode grada Vinkovaca u razdoblju od 2011. do 2015. godine. Zabilježene mjesečne BPK₅ vrijednosti uspoređene su s prosječnim mjesečnim dotokom otpadne vode na uređaj kao i prosječnim mjesečnim temperaturama ulazne nepročišćene i izlazne pročišćene otpadne vode.

Prosječne vrijednosti biokemijske potrošnje kisika tijekom navedenog razdoblja kretale su se od 48,6 mgO₂/l do najviše 205,1 mgO₂/l pri čemu nije utvrđena značajnija povezanosti prosječnih mjesečnih vrijednosti BPK₅ i klimatološkog dijela godine. Usporedbom prosječnih mjesečnih vrijednosti BPK₅ i prosječnih vrijednosti dotoka otpadne vode na UPOV „Jošine” te usporedbom prosječnih mjesečnih vrijednosti BPK₅ i prosječnih vrijednosti temperature ulazne nepročišćene i izlazne pročišćene otpadne vode uočena je slaba povezanost među navedenim parametrima.

Na temelju navedenog može se zaključiti da se biokemijska potrošnja kisika ulazne nepročišćene i izlazne pročišćene otpadne vode vrlo malo mijenja promjenom godišnjih doba te da postupci koji se provode na UPOV-u „Jošine” u cilju pročišćavanja otpadnih voda ima visoku učinkovitost jer su vrijednosti BPK₅ izlazne pročišćene otpadne vode ujednačene tijekom svih godišnjih doba i ne prelaze maksimalno dozvoljenu vrijednost prema odredbama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13).

Literatura

- Henze, M., Harremoës, P., Cour Jansen, J. la, Arvin, E. (2002): Wastewater treatment. Biological and chemical processes, 3th Edition, New York Springer.
- Jones, A.J., Schuler, A.J. (2010): Seasonal variability of biomass density and activated sludge settleability in full-scale wastewater treatment systems, *Chem. Eng. J.* 164 (1)16-22.
- Kato, K., Inoue, T., Ietsugu, H., Koba, T., Sasaki, H., Miyaji, N., Kitagawa, K., Sharma, K.P., Nagasawa, T. (2013): Performance of six multi-stage hybrid wetland systems for treating high-content wastewater in the cold climate of Hokkaido, Japan, *Ecol. Eng.* 51, 256-236.

- Kauppinen, A., Martikainen, K., Matikka, V., Veijalainen, A-M., Pitkänen, T., Heinonen-Tanski, H., Miettinen, I.T. (2014): Sand filters for removal of microbes and nutrients from wastewater during a one-year pilot study in a cold temperate climate, *J. Environ. Manage.* 133, 206-213.
- Kim, Y.M. (2013): Acclimatization of communities of ammonia oxidizing bacteria to seasonal changes in optimal conditions in a coke wastewater treatment plant, *Bioresource Technol.* 147, 627-631.
- Krzeminski, P., Iglesias-Obelleiro, A., Madebo, G., Garrido, J.M., van der Graaf, J.H.J.M., van Lier, J.B. (2012): Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment, *J. Membrane Sci.* 423-424, 348-361.
- Kuveždić, Z., Radojević Lacković, S., Habuda-Stanić, M. (2011) Zbrinjavanje i obrada otpadnih voda grada Vinkovci. In: 13th Ružička days "Today science - tomorrow industry" Proceedings, Šubarić, D. (ur.), Osijek, HR, pp. 466-473.
- Sari, S., Ozdemir, G., Yangin-Gomec, C., Zengin, G.E., Topuz, E., Aydin, E., Pehlivanoglu-Mantas, E., Okutman Tas, D. (2014): Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey, *J. Hazard. Mater.* 272, 155–164.
- Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X., Yu, C-P. (2014): Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China, *J. Hazard. Mater.* 277, 69-75.
- Tušar, B. (2009): Pročišćavanje otpadnih voda. Kigen d.o.o., Zagreb.
- Von Sperling, M., Chernicharo, C.A.L. (2005): Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. London. IWA Publishing.
- Wéry, N., Lhoutellier, C., Ducray, F., Delgenès, J-P., Godon, J.-J. (2008): Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR, *Water Research* 42(1-2), 53-62.
- Hrvatski hidrometeorološki zavod. 2016. http://klima.hr/klima_arhiva.php. Pristupljeno: 25.5.2016.

SEASONAL VARIATION OF BIOLOGICAL OXYGEN DEMAND DURING WASTEWATER TREATMENT IN TOWN OF VINKOVCI

**Zorica Kuveždić¹, Mirjana Šarić Oroz², Jelena Đugum³,
Mirna Habuda-Stanić^{4*}**

¹Vinkovački vodovod i kanalizacija, Dragutina Žanića - Karle 47a, HR-32100 Vinkovci, Croatia

²Oroz pharm d.o.o., Kralja Zvonimira 24, HR-34310 Pleternica, Croatia

³Ministry of Agriculture, Ulica grada Vukovara 78, HR-10000 Zagreb, Croatia

⁴Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Professional paper

Summary

Biochemical oxygen demand (BOD) is a parameter that determines the weight concentration of dissolved oxygen required to oxidize biological organic and/or inorganic substances in the water. Oxygen presence in water is a result of two reactions: photosynthesis process performed by plants and autotrophic organisms, and solubility of air in the water. The amount of dissolved oxygen in the water derived from atmosphere depends on the partial pressure and temperature. Increasing of water-body temperature can reduce the concentration of oxygen, as well as the presence of elevated amount of organic substances. The oxygen concentration in water-body can fluctuate on an annual and daily basis. Annual fluctuations depend on the air pressure and water temperature, while daily oscillations depend on the time of day since decreasing of water temperature causes increasing of oxygen concentration in water. The oxygen content is typically lower than the saturation concentration of oxygen consumption due to the oxidation of various organic and inorganic substances in the water. The concentration of oxygen in the water can be determined as chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD). Biochemical Oxygen Demand is usually expressed as BOD₅, i.e. the amount of oxygen required for biochemical processes during 5 days. Determination of BOD value implies the determination of current oxygen concentration and oxygen concentration in the same water sample stored for five days at 20 °C. This paper investigated the effect of seasonal variation onto BOD₅ value of the wastewater purified in wastewater-treatment plant in the town of Vinkovci during a five-year-period (from 2010 to 2015).

Keywords: wastewater treatment, biochemical oxygen demand, seasonal variation, Vinkovci

**STANJE BIOLOŠKE RAZNOLIKOSTI RIJEKE SAVE KROZ
USPOREDNU ANALIZU UTVRĐENIH VRSTA NATURA 2000
REPUBLIKE HRVATSKE I BOSNE I HERCEGOVINE**

UDK: 574.5 : (282.24 Sava)(497.5)(497.6)

Tomislav Lukić^{1*}, Svjetlana Stanić-Koštroman², Nevenko Herceg²

¹*Federalno ministarstvo okoliša i turizma, Marka Marulića 2, 71000 Sarajevo, Bosna i Hercegovina*

²*Sveučilište u Mostaru, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Matice hrvatske bb, 88000 Mostar, Bosna i Hercegovina*

Pregledni rad

Sažetak

Rijeka Sava je jedan od najvažnijih riječnih ekosustava u regiji, koji se odlikuje specifičnom biološkom raznolikošću. Zbog brojnih jedinstvenih staništa i vrsta, ova rijeka je cijelom dužinom toka uvrštena u Natura 2000 za Republiku Hrvatsku, sukladno Direktivi o staništima (engl. *Council Directive 92/43/EEC on the Conservation of Natural Habitats and of Wild Fauna and Flora*) i Direktivi o pticama (engl. *Council Directive 79/409/EEC; 2009/147/EC on the Conservation of Wild Birds*). Prema nacrtu iz 2015. godine, područje rijeke Save uključeno je i u prijedlog Natura 2000 ekološke mreže Bosne i Hercegovine. Kako bi se dugoročno očuvao ovaj jedinstveni prekogranični riječni ekosustav, nužna su daljnja biološka istraživanja rijeke Save te unificiranje podataka na obje njene obale

Cljučne riječi: Sava, ekološka mreža, Direktiva o staništima, Direktiva o pticama

Uvod

Sliv rijeke Save jedan je od najznačajnijih u jugoistočnoj Europi. Ukupna njegova površina iznosi oko 97 713,20 km² (ISRBC, 2010), a proteže se na teritoriji šest država: Slovenije, Hrvatske, Bosne i Hercegovine, Crne Gore, Srbije te malog dijela Albanije (Slika 1). Glavni pritoci Save su rijeke Savinja, Sutla, Krapina, Mirna, Krka, Kupa, Lonja, Orljava, Bosut, Una, Vrbas, Bosna, Tinja, Lukovac, Drina i Kolubara, a veći gradovi na njenim obalama su Kranj, Zagorje ob Savi, Sevnica an Krško, Zagreb, Sisak, Slavonski Brod, Bosanski Šamac, Orašje, Brčko, Županja, Sremska Mitrovica, Šabac i Beograd.

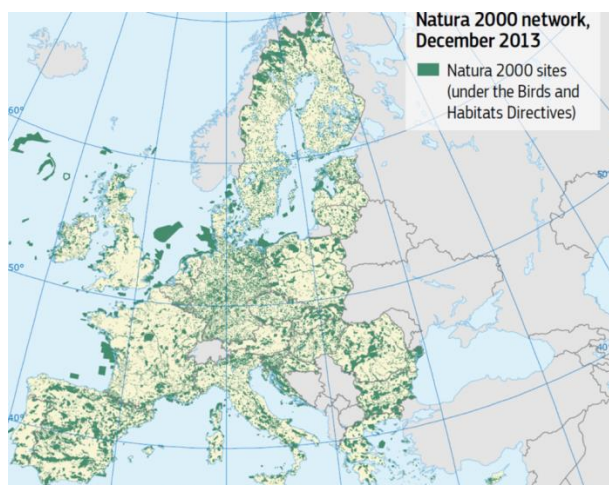
*tlukic2@gmail.com



Slika 1. Karta sliva rijeke Save (Izvor: <http://www.savacommission.org/>)
Fig. 1. Map of the Sava River Basin (Source: <http://www.savacommission.org/>)

Na slivnom području Save živi oko 8 176 000 stanovnika, od čega 75 % ukupnog stanovništva Bosne i Hercegovine, 61 % Slovenije te 50 % Hrvatske. Gospodarski subjekti u slivu ove rijeke zapošljavaju više od 2 379 000 osoba (ili 45 % svih zaposlenih), što uz obilje otpadnih voda koje se uglavnom ne pročišćavaju predstavlja značajan pritisak na okoliš i vodna tijela (ISRBC, 2010). Istodobno, slivno područje rijeke Save od iznimnog je značaja zbog svoje velike biološke i krajobrazne raznolikosti. Obuhvaća najveći kompleks aluvijalnih močvara i veliki nizinski kompleks šuma koje su još uvijek očuvane. U slivu postoji nekoliko očuvanih površina poplavnih pašnjaka koji su zbog nestanka tradicionalnog stočarstva danas među najugroženijim tipovima staništa (ISRBC, 2010). U Republici Hrvatskoj (RH) je cijeli tok rijeke Save zaštićen u sklopu ekološke mreže Natura 2000, dok je njen tok u Bosni i Hercegovini (BiH) uvršten u prijedlog područja ekološke mreže.

Natura 2000 je ekološka mreža koja obuhvaća područja važna za očuvanje ugroženih vrsta biljaka i životinja te stanišnih tipova, s osnovnim ciljem zaštite biološke raznolikosti (Slika 2). Svrha ove mreže je ublažiti negativne posljedice fragmentacije staništa, omogućiti kretanje vrsta te uspostaviti funkcionalnu vezu između zaštićenih dobara, osiguravajući zadovoljavajuće stanje vrsta i staništa. Na područjima uključenim u ovu mrežu treba održavati postojeće stanje prirode, nastaviti s odvijanjem održivih djelatnosti, a spriječiti one djelatnosti koje će djelovati negativno na prirodu (Herceg, 2013).



Slika 2. Karta Natura područja u Europi (Izvor: <http://natura2000.eea.europa.eu>)

Fig. 2. Map of the Natura protected areas in Europe (Source: <http://natura2000.eea.europa.eu>)

Mreža Natura 2000 zaživjela je 1992. godine usvajanjem Direktive o staništima (engl. *Council Directive 92/43/EEC on the Conservation of Natural Habitats and of Wild Fauna and Flora*), koja zajedno s Direktivom o pticama (engl. *Council Directive 79/409/EEC; 2009/147/EC on the Conservation of Wild Birds*) predstavlja temelj europske politike o očuvanju prirode. Uspostava ekološke mreže dio je obveza zemalja kandidatkinja za članstvo u Europskoj Uniji (Herceg, 2013; Herceg i sur., 2009, 2010).

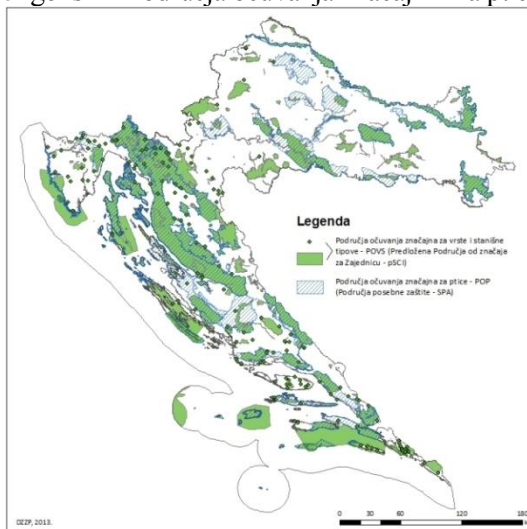
Materijali i metode

Temelj izrade Natura 2000 su standardni obrasci (SDF) koji se izrađuju za svako područje, a sadrže sve informacije važne za opis staništa i biološku raznolikost vrsta u određenom području. SDF obrasci su izvor najnovijih podataka i javno su dostupni dokumenti podložni stalnim ažuriranjima. Temelje se na znanstvenim istraživanjima jedne zemlje provedenim za navedeno područje. Kako je Natura 2000 u RH usvojena, a BiH je pripremila svoj prijedlog područja Natura 2000, napravljena je usporedba SDF obrazaca područja za rijeku Savu od Jasenovca do Račinovaca. Analizirani su SDF obrasci: HR2001311 pod nazivom „Sava nizvodno od Hrušćice“ zadnjeg ažuriranja 4/2015 i BA7300073 pod nazivom „rijeka Sava“ (6/2014). Uz standardne obrasce analizirana je dostupna literatura za vrste navedene u obrascima te njihova staništa.

Rezultati i rasprava

Ekološka mreža u RH obuhvaća 36,67 % kopnenog teritorija i 16,39 % obalnog mora, a sastoji se od 571 poligonskog Područja očuvanja značajnih za vrste i stanišne tipove (POVS), 171

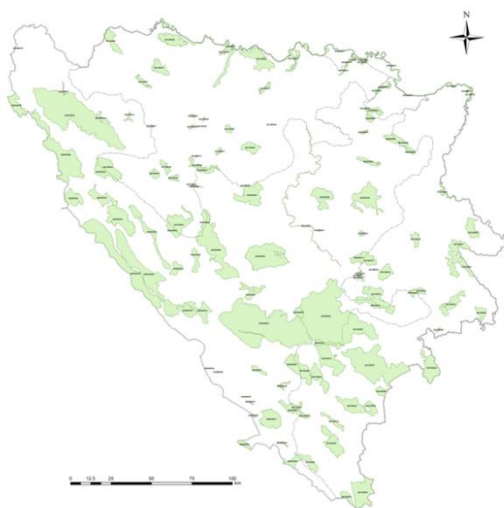
točkastog Područja očuvanja značajnih za vrste i stanišne tipove (najvećim dijelom špiljski objekti) (POVS) te 38 poligonskih Područja očuvanja značajnih za ptice (POP) (Slika 3).



Slika 3. Ekološka mreža Republike Hrvatske (Izvor: <http://www.dzpz.hr>)

Fig. 3. Ecological network in the Republic of Croatia (Source: <http://www.dzpz.hr>)

U BiH ekološka mreža (Slika 4) sastoji se od 122 potencijalna područja (9567,7 km² ili 18,68 % teritorija) koja nisu podijeljena u podkategorije sukladno Direktivama i njihovim aneksima.



Slika 4. Prijedlog karte Natura staništa u BiH (Izvor: Izvješće o provedbi Natura 2000 za BiH)

Fig. 4. The proposal of the Natura sites in B&H (Source: The report on the implementation of Natura 2000 in B&H)

Staništa

Duž toka Save utvrđena su četiri stanišna tipa (Tablica 1), od kojih su dva zajednička za obje države. Iako je riječ o pograničnom području, određene razlike u tipovima staništa moguće su zbog velikih razlika u strukturi pritoka, degradaciji površina izgradnjom nasipa te većeg broja Natura područja koja graniče s rijekom Savom. Tako je stanišni tip 3150 (Prirodne eutrofne vode s vegetacijom *Hydrocharition* ili *Magnopotamion*) specifičan RH, obzirom na blizinu retencijskog područja Lonjskog polja, koje je od iznimne vrijednosti sa stajališta rasprostranjenosti navedenog stanišnog tipa. Nasuprot tome, na teritoriju BiH poplavne površine su značajno smanjene izgradnjom nasipa te ne postoji značajnija površina u koritu rijeke Save koja ima značajke poplavnih pašnjaka. Stanište 91F0 (Nizinske šume tvrdih lišćara) navedeno je samo u SDF obrascu za rijeku Savu u BiH, dok je na strani RH utvrđeno nekoliko izdvojenih područja ovog stanišnog tipa, uz samo korito Save.

Tablica 1. Usporedba staništa u SDF obrascima za rijeku Savu

Table 1. Comparison of the habitats in SDF forms for the Sava River

No.	Stanište	SDF RH	SDF BiH
1.	*91E0 Šume mekih lišćara na fluvisolima	•	•
2.	3270 Rijeke s muljevitim obalama obraslim vegetacijom sveza <i>Chenopodion rubri</i> i <i>Bidention</i>	•	•
3.	3150. Prirodne eutrofne vode s vegetacijom <i>Hydrocharition</i> ili <i>Magnopotamion</i> .	•	
4.	91F0 Nizinske šume tvrdih lišćara		•

Beskralješnjaci

Prema analiziranim obrascima, na toku Save u području od Jasenovca do Račinovaca, zabilježene su ukupno četiri vrste beskralješnjaka, od kojih su dvije značajne za oba područja (Tablica 2). Zajednička vrsta je obična riječna dagnja *Unio crassus* (Philipsson, 1788), ugrožena vrsta čija populacija u europskim vodotocima kontinuirano opada (smanjena za više od 50 % u posljednjih 50-60 godina). Vretence rogati regoč, *Ophiogomphus cecilia* (Fourcroy, 1785) vrsta je koja se pojavljuje u SDF obrascima RH dok u BiH u dostupnoj literaturi nije zabilježena. Nasuprot tome obični jelenak, *Lucanus cervus* (Linnaeus, 1778) je vrsta zabilježena u SDF obrascima BiH dok ga nema u RH, iako uz rijeku Savu postoje sastojine hrasta lužnjaka, preferiranog staništa ovog kukca. Jelenak nastanjuje tople listopadne šume bogate starim i raspadajućim deblima. Najčešće ga možemo naći u termofilnim hrastovim šumama, no uz njih nije usko vezan pa dolazi i u drugim tipovima šuma (Nieto i sur., 2010).

Proceedings

Tablica 2. Usporedba beskralješnjaka u SDF obrascima za rijeku Savu**Table 2.** Comparison of invertebrates in SDF forms for the Sava River

No.	Vrsta	SDF RH	SDF BiH
1.	<i>Unio crasus</i> (Obična riječna dagnja)	•	•
2.	<i>Ophiogomphus cecilia</i> (Rogati regoč)	•	
3.	<i>Lucanus cervus</i> (Jelenak)		•

Ribe

Analizom podataka o vrstama riba koje se pojavljuju na SDF obrascima Hrvatske i Bosne i Hercegovine došli smo do vrlo različitih podataka. Od ukupno 20 vrsta koji se pojavljuju u SDF obrascima u obje države, samo je njih sedam zajedničkih (Tablica 3). U SDF obrascu BiH navedene su dvije vrste riba: čikov *Misgurnus fossilis* (Berg, 1949) i crnka *Umbra krameri* (Walbaum, 1792). Obje vrste nastanjuju muljevite mirne vode (Mrakovčić i sur., 2006), iako rijeka Sava na teritoriji BiH cijelom dužinom toka nema ovakva vodena staništa. Istodobno, vrste nisu navedene u SDF obrascu RH, premda su staništa koja nastanjuju brojna. U Hrvatskoj je vrsta *Umbra krameri* točkasto rasprostranjena, dok brojnije njene populacije nisu zabilježene. Nađena je na više lokaliteta uz rijeke Dravu i Muru, a jedini poznati lokalitet u slivu rijeke Save su poplavne šume na graničnom području Parka prirode Lonjsko polje (Čaleta, 2007). Inače, populacije crнке u Europi smanjene su za više od 30 % u posljednjih desetak godina te je vrsta svrstana u IUCN kategoriju osjetljivih (VU) vrsta, a nalazi se i na listi zaštićenih vrsta Uredbom Bernske konvencije (1979) Appendix I - Annex I. Samo u SDF obrascu BiH navedene su i vrste: gavčica, *Rhodeus amaurus* (Bloch, 1782) te sabljarka, *Pelecus cultratus* (Linnaeus, 1758), za čije su populacije slični podaci kao i za prethodne. Dunavska zlatva, *Alosa immaculata* (Bennett, 1835) ugrožena je vrsta koja je također navedena samo za BiH, premda se spominje u Crvenoj knjizi riba RH u kojoj autori navode da živi u Dunavu, a povremeno zalazi u Dravu i Savu (Mrakovčić i sur., 2006). Slična situacija odnosi se i na peša, *Cottus gobio* (Linnaeus, 1758), ukrajinsku paklaru, *Eudontomyzon mariae* (Berg, 1931) i dunavskog balavca, *Gymnocephalus baloni* (Holcık i Hensel, 1974), koji su navedeni samo u obrascu BiH.

Nasuprot tome, plotica, *Rutilus virgo* (Heckel, 1852) se pojavljuje u SDF obrascu Hrvatske dok nije navedena u SDF obrascu BiH. Samo za Hrvatsku navedene su i vrste: dunavska bjeloperajna krkuša, *Romanogobio vladkovici* (Fang, 1943), manić, *Lota lota* (Linnaeus, 1758), vijun, *Cobitis elongatoides* (Băcescu i Mayer, 1969) i kečiga, *Acipenser ruthenus* (Linnaeus, 1758). Navedene vrste nisu uvrštene u SDF obrazac BiH iako ih navode autori u pregledu Sektor ribarstva i akvakulture u Bosni i Hercegovini za 2015. godinu.

18th March 2016

Osijek, Croatia

Tablica 3. Usporedba vrsta riba u SDF obrascima za rijeku Savu**Table 3.** Comparison of the fish species in SDF forms for the Sava River

No.	Vrsta	SDF HR	SDF BiH
1.	<i>Misgurnus fossilis</i> (Čikov, legbaba, piškor)		•
2.	<i>Zingel streber</i> (Mali vretenac, baba, čep, fratar)	•	•
3.	<i>Umbra krameri</i> (Crnka, rapa, umbra, mrguda)		•
4.	<i>Rhodeus amaurus</i> (Gavčica, plojka, platica)		•
5.	<i>Pelecus cultratus</i> (Sabljarka, britvaš, kosač, nož, sabljar)		•
6.	<i>Rutilus virgo</i> (Plotica)	•	
7.	<i>Romanogobio vladykovi</i> (Dunavska bjeloperajna krkušica)	•	
8.	<i>Lota lota</i> (Manić)	•	
9.	<i>Cobitis elongatoides</i> (Vijun)	•	
10.	<i>Alosa immaculata</i> (Dunavska zlatva)		•
11.	<i>Aspius aspius</i> (Bolen, bucov, albaluk)	•	•
12.	<i>Cobitis elongata</i> (Veliki vijun, vijunica)	•	•
13.	<i>Cottus gobio</i> (Peš, glavoč, keljavac, žaba-riba)		•
14.	<i>Eudontomyzon mariae</i> (Ukrajinska paklara)		•
15.	<i>Eudontomyzon vladykovi</i> (Vladikova /Dunavska paklara)	•	•
16.	<i>Gymnocephalus baloni</i> (Dunavski balavac, grbasti okun)		•
17.	<i>Gymnocephalus schraetzer</i> (Prugasti balavac, smrkež, kurjak savski)	•	•
18.	<i>Hucho hucho</i> (Mladica, losos dunavski, sulec)	•	•
19.	<i>Misgurnus fossilis</i> (Čikov, legbaba, piškor)	•	•
20.	<i>Acipenser ruthenus</i> (Kečiga)	•	

Sisavci, vodozemci i ptice

Sisavci, vodozemci i ptice se nalaze samo na SDF obrascima BiH, u kojima se navodi osam vrsta sisavaca, dvije vrste vodozemaca i četiri vrste ptica (Tablica 4). Vrste navedene u SDF obrascu naseljavaju obalna područja Save, a osim njih postoji i nekoliko kolonija bregunica, *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758), koje nisu navedene u obrascu. Sisavci, ptice i vodozemci nisu navedeni u SDF obrascu za rijeku Savu u Hrvatskoj, obzirom da su uz samo korito ove rijeke brojna Natura područja, pa su ove skupine kralješnjaka uključene u SDF obrasce: Donja Posavina, Jelas polje, Jelas polje s ribnjacima, Dvorina, Gajna i Spačvanski bazen. Nedostajući podaci o vrstama iz obrasca Sava u RH imaju opravdanje jer znanstveno gledano podjela na ovakva područja proizvod je isključivo Direktiva o staništima i pticama.

Proceedings

Tablica 4. Popis sisavaca, vodozemaca i ptica u SDF obrascima BiH**Table 4.** List of mammals, amphibians and birds in SDF forms for B&H

No.	Vrsta	SDF BiH
Sisavci		
1.	<i>Barbastella barbastellus</i> (Širokouhi mračnjak)	•
2.	<i>Lutra lutra</i> (Vidra)	•
3.	<i>Miniopterus schreibersi</i> (Dugokrili pršnjak)	•
4.	<i>Myotis bechsteinii</i> (Velikouhi šišmiš)	•
5.	<i>Myotis blythii</i> (Oštrouhi šišmiš)	•
6.	<i>Myotis myotis</i> (Veliki šišmiš)	•
7.	<i>Rhinolophus ferrumequinum</i> (Veliki potkovnjak)	•
8.	<i>Rhinolophus hipposideros</i> (Mali potkovnjak)	•
Vodozemci		
1.	<i>Bombina variegata</i> (Žuti mukač)	•
2.	<i>Triturus carnifex</i> (Veliki vodenjak)	•
Ptice		
1.	<i>Alcedo atthis</i> (Vodomar)	•
2.	<i>Ciconia ciconia</i> (Bijela roda)	•
3.	<i>Lanius collurio</i> (Rusi svračak)	•
4.	<i>Picus canus</i> (Siva žuna)	•

Biljke

Prema analiziranim SDF obrascima u BiH nije zabilježena niti jedna biljka koja se nalazi na listi aneksa Direktive o staništima, dok u SDF obrascu RH postoje dvije vrste: klupčasti oštrik, *Cyperus glomeratus* L. i rezač, *Stratiotes aloides* L. Obje su vrste klasificirane kao nacionalno važne vrste.

Zaključci

Završno izvješće o izboru potencijalnih staništa predloženih za Naturu 2000 u BiH svakako nije konačno jer SDF obrasci koji su urađeni zbog kratkog vremenskog roka nisu obuhvatili sve potrebne znanstvene podatke. Posebno su problematična granična područja koja su ipak dostupna provjerama, a u konačnom izvješću prema EU imati će zajednički SDF obrazac. Korišteni podatci su zastarjeli, nepotpuni i nereprezentativni. Uz sve ovo ponudeni su nepotpuni SDF obrasci, bez procjena stanja vrsta i bez zavičajno značajnih vrsta.

Manjkavost prikazanih podataka posljedica je nedovoljne istraženosti staništa te neadekvatnih podataka o rasprostranjenosti i gustoći populacija beskralješnjaka, vodozemaca, gmazova, ptica i sisavaca, a osobito je važan nedostatak podataka na nacionalnoj razini. Stoga su za realno iscrtaivanje granica Natura 2000 područja u BiH nužna nova sustavna istraživanja, inventarizacije i kartiranja. Također, neophodno je izraditi listu kritičnih i ugroženih vrsta u koju mogu biti uvršteni naši endemi i specifična staništa.

Nedovoljnim se ocjenjuje i vrijeme koji je skroman tim domaćih eksperata imao za utvrđivanje stanja. Bosna i Hercegovina mora osigurati sredstva kako bi postojeći prijedlog revidirala, a na pojedinim područjima provela dodatna istraživanja.

Literatura

- Council of Europe (1979): Convention on the conservation of European wildlife and natural habitats (Bern Convention).
- Čaleta, M. (2007): Ekološke značajke ihtiofaune nizinskog dijela rijeke Save, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- European Union (1992): Council Directive 92/43/EEC of 21 May 1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora.
- European Union (2009): Directive 2009/147/EC of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on the conservation of wild birds.
- Herceg, N. (2013): Okoliš i održivi razvoj, Sveučilište u Mostaru, Mostar, 2013.
- Herceg, N., Lukić-Bilela, L., Cero, M., Lukić, T. (2009): Zaštita prirode - zakonski i institucionalni aspekti u Bosni i Hercegovini, Zbornik radova I. međunarodni geografski znanstveni simpozij „Transformacija ruralnog područja u uvjetima tranzicije i integriranja u Europsku Uniju“, Kupres.
- Herceg, N., Cero, M., Lukić, T., Korać, A. (2010): Zaštite prirode u Bosni i Hercegovini u svjetlu novoga Zakona o zaštiti prirode i Strategije biološke i krajobrazne raznolikosti, Međunarodni kolokvij 2010.godina bioraznolikosti/International Colloquium „2010th year of biodiversity“, Zbornik radova, Livno.
- ISRBC (2010): Analiza sliva rijeke Save, Međunarodna komisija za sliv rijeke Save, Zagreb.
- IUCN (2007): 2007 IUCN Red List of Threatened Species. World Wide Web electronic publication. www.iucnredlist.org. (05.08.2008.)
- Mrakovčić M., Brigić A., Buj I., Čaleta M., Mustafić P., Zanella D. (2006): Crvena knjiga slatkovodnih riba Hrvatske. Ministarstvo kulture, Državni zavod za zaštitu prirode, Zagreb.
- Nieto, A. Mannerkoski, I., Pettersson, R., Mason, F., Méndez, M., Schmidl, J. (2010): *Lucanus cervus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2010: e.T157554A5094499.
- Sektor ribarstva i akvakulture u Bosni i Hercegovini (2015): Priprema analiza sektora šumarstva i ribarstva u Bosni i Hercegovini u svrhu IPARD-a, Regionalna kancelarija za Europu i Centralnu Aziju, Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih nacija.

THE STATE OF BIODIVERSITY OF THE SAVA RIVER THROUGH COMPARATIVE ANALYSIS NATURA 2000 SPECIES IN CROATIA AND BOSNIA AND HERZEGOVINA

Tomislav Lukić^{1*}, Svjetlana Stanić-Koštroman², Nevenko Herceg²

¹*Federal Ministry of Environment and Tourism, Marka Marulića 2, 71000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina*

²*Faculty of Science and Education, University of Mostar, Matice hrvatske bb, 88000 Mostar, Bosnia and Herzegovina*

Review paper

Summary

The Sava River is one of the most important aquatic ecosystems in the region, with specific biodiversity. Due to the many unique habitats and species, this river is included in the Natura 2000 sites for Republic of Croatia, in accordance with the Habitats Directive (Council Directive 92/43/EEC) and the Birds Directive (Council Directive 79/409/EEC, 2009/147/EC). In 2015 the Sava River is also included in the proposal for the Natura 2000 of Bosnia and Herzegovina. In order to better preserve this unique trans-boundary ecosystem over the long term, further biological studies of the Sava River and unification of data on both its banks are needed.

Keywords: the Sava River, ecological network, The Habitats Directive, the Birds Directive

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY FOR APPLICATION OF NATURAL INORGANIC SORBENT (AKSIL) FOR HEAVY METALS REMOVAL FROM WATER RESOURCES

UDC: 628.316.12 : 546.76(497.7)

**Hamdije Memedi^{1*}, Katerina Atkovska², Kiril Lisichkov², Mirko Marinkovski²,
Zoran Bozinovski³, Stefan Kuvendziev², Arianit A. Reka¹**

¹*Faculty of Natural Sciences and Mathematics, State University of Tetovo, str. Ilindenn.n., 1200 Tetovo, Macedonia*

²*Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril and Methodius", Rugjer Boskovic 16, Skopje, Macedonia*

³*Public Enterprise, "Water Supply and Sewage", Center for Sanitary Control, Skopje, Macedonia*
Original scientific paper

Summary

Heavy metal pollution is a serious problem for the environment, and therefore it is very important to enable cost-effective heavy metal ions removal from the contaminated water. Among viable options, natural inorganic materials are considered as possible sorbents for the heavy metal ions elimination. The aim of this work is to investigate the adsorption ability of aksil, natural mineral collected in the north east of the Republic of Macedonia in Kriva Palanka, to remove chromium (VI) ions from aqueous solutions. The adsorption experiment was performed at constant room temperature and initial Cr(VI) ions concentration at different pH of the solution. The following experimental techniques were used for aksil characterization: XRD, TGA-DTA and FT-IR. The surface area of the sorbent was measured by BET method. The results confirm the possibility of applying the natural aksil as effective sorbent for Cr(VI) removal from water resources.

Keywords: heavy metal, Cr(VI) ions, aksil, adsorption, equilibrium

Introduction

Among various metals such as heavy metals that occur as most toxic pollutant of wastewater ranks chromium. The toxic effect of chromium is correlated with its valence. Six valent chromium Cr (VI), is toxic to all life forms and is considered a major pollutant. Cr (VI) is used in many industries such as: manufacturing of paints, metalworks, manufacture of automobile parts and in the petrochemical industry (Chakir et al., 2002). Wastewater from these industries contain significant quantities of chromium that are scattered in environment through land, water and eventually accumulate through the food chain. It is soluble in water and can be adsorb in living organisms. When it accumulates in living organisms can cause major health problems. Exposure to lower concentrations may cause lung tumor, liver, kidney and other reproductive problems. International Agency for Research on Cancer has classified as

* hamdijememedi@hotmail.com

carcinogenic chromium (Biswajit et al., 2013). Hexavalent form of chromium, Cr (VI), is most damaging for the health of humans for Carcinogens and Mutagens properties. Although the limit for Cr (VI) in the waste water is only 0.05 mg/l, the actual amounts are much higher (ATSDR, 2002). To comply with this limit, industries have to treat their effluents to reduce the Cr(VI) concentration in wastewater to acceptable levels. In waste water treatment for removal of Cr (VI) various technologies are available such as adsorption, advanced oxidation processes, nanofiltration, reverse osmosis, ion exchange and the use of membrane systems (Naiya et al., 2009). In recent years, adsorption proves to be an alternative method for removal of metal ions from wastewater, including the Cr (VI). There are used various minerals such as red mud (Gupta et al., 2001), silicates (Chiron et al., 2003), modified zeolites (Wingenfelder et al., 2005). The removal of chromium, Cr (VI), is tried with adsorbents such as activated carbon (Srivastava et al., 1996), Spirogyra Biosorbents (Gupta et al., 2001), floating ashes (Bayat and Gupta, 2004). They are also used by: soybean, tires, hazelnut shell, saw dust. In recent years, the elimination of heavy metals from wastewater is achieved by using certain types of natural or agricultural waste (Chatterjee et al., 2010; Khambhaty et al., 2009). Precisely the existence of these functional groups in organic adsorbents enables adsorption of Cr (VI). Also, for this purpose, in recent years they had explored effectively removing Cr(VI) using natural adsorbents that are cost effective such as sunflower handle (Sun and Shi, 1998), bark of Eucalyptus (Sarin, 2006), bran of corn (Singh et al., 2006), shell of coconut, leaves of trees, shells of peanuts and nuts (Karthikeyan et al., 2005).

Materials and methods

Aksil source

The aksil, used as adsorbent for Cr(VI) removal from aqueous solutions was collected in Kriva Palanka, Republic of Macedonia. The aksil samples in this study were used in their natural state without any treatment.

Characterization methods

The pH of the solution was measured with the GMH 3500 Series-Greisinger, Germany. Spectrophotometer (HACH DR/2010) was used to determine the Cr(VI) concentration in standard and treated solutions after adsorption experiments. X-ray analysis of aksil was recorded on DRON instrument, radiation $\text{CuK}\alpha$, wavelength $\lambda=1,54056$ nm, test interval $5\text{--}70^\circ$, voltage 38kV, current intensity 18nA, recording speed $1^\circ/\text{min}$. FT-IR analysis of aksil was recorded on Perkin Elmer FTIR 2000 instrument with the use of a method of the pressed tablet of KBr. 1mg of sample is dispersed string 250 mg of KBr after wich a prepared tablet is photographed. TG/DTA analysis were measured by Perkin Elmer -7 DYAMOND System, in air, in the range from 30 to 1000 °C with heating rate of 10 K/min, using ~ 15 mg of sample. For determination of the point of zero charge, PZC, of the natural mineral aksil, a 0.2 g material was weight and then

transferred to a 300 ml Erlenmeyer flasks to which 100 ml of distilled water, with varying pH ($\text{pH}_{\text{initial}}$) from 2 to 10, were added. The initial pH was adjusted by adding either HCl or NaOH solutions. The Erlenmeyer flasks were continuously shaken in an atomic shaker with 140 rpm for 24 hours at room temperature. Then the suspensions were filtered and pH (pH_{final}) of each filtrate was measured. The surface area was measured using gravimetric method.

Adsorption experiment

Standard solution of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ with concentration of 1000 mg/l was used to prepare solution with initial Cr(VI) concentrations of 0.5 mg/l. This solution was placed in 400 ml beakers and 1 g of aksil was added into each beaker. The mixture of adsorbent and Cr(VI) solution was stirred using magnetic stirrer at 400 rpm, at pH of the solution 1 to 4, at room temperature, for 2 h. pH of the solution adjusted by adding HCl solution as required. The samples were taken at 120 minutes, filtered and filtrates were collected for analysis and the remaining Cr(VI) concentration was determined using UV-visible spectrophotometer using 1,5-diphenylcarbazide method as laid down in standard methods for examination of water and wastewater (APHA, AWWA, WEF 1998 edition).

Results and discussion

Characterization of the adsorbent

Physical and mechanical properties showed that aksil represents sedimentary silicate sample with compressive strength which ranges from 8-14 MPa. The specific mass of the sample varies between 2.57-2.58 g/cm³, and the volume mass ranging from 1.01-1.05 g/cm³. The ratio of the specific mass and volume mass of the sample indicates the presence of high porosity. The total porosity of the sample ranged from 58-60% and the open porosity ranges from 42-45%. These values can be concluded that the total porosity is approximately 2/3 open porosity and 1/3 closed porosity. These values are given in Table 1.

Table 1. Physical-mechanical characteristics of aksil

Physical – mechanical characteristics	Values
Specific mass	2.57 – 2.58 g/cm ³
Volume mass	1.01 – 1.05 g/cm ³
Water absorption	41 – 43%
Total porosity	58 – 60%
Open porosity	42 – 45%
Compressive strenght	8 – 14 MPa
Whiteness	(average value, in relation to BaSO ₄) 73
pH of 10% water suspension	7

From a chemical composition, sample aksil represents acidic metallic material where the percentage of SiO_2 is between 58.0 to 62.0%. The percentage of Al_2O_3 ranged from 16.8 to 18.0% while the percentage of Fe_2O_3 is in the range from 4.0 to 5.0%. Alkaline earth oxides CaO 5.0-6.0%, MgO 2.2-2.7% while alkaline oxides K_2O 2.3-2.7%, Na_2O 3.0-3.2%. The chemical composition of the sample aksil is given in Table 2.

Table 2. Chemical composition of the aksil [wt.%]

Chemical composition	wt. %
SiO_2	58.0 – 62.0
Al_2O_3	16.8 – 18.0
Fe_2O_3	4.0 – 5.0
CaO	5.0 – 6.0
MgO	2.2 – 2.7
TiO_2	0.10 – 0.13
MnO	0.03 – 0.05
Na_2O	3.0 – 3.2
K_2O	2.3 – 2.7
SO_3	0.0
P_2O_5	0.03 – 0.06
LOI (1000 °C)	4.2 – 4.5%

Mineralogical composition of the sample aksil is examined with X-ray structural analysis by Debye-Scherrer powder method. The results of X-ray examination of the aksil are presented in Figure 1. From X-ray diffractogram can be concluded that in the sample aksil predominates minerals are: feldspar, montmorillonite, illite, quartz amorphous phase.

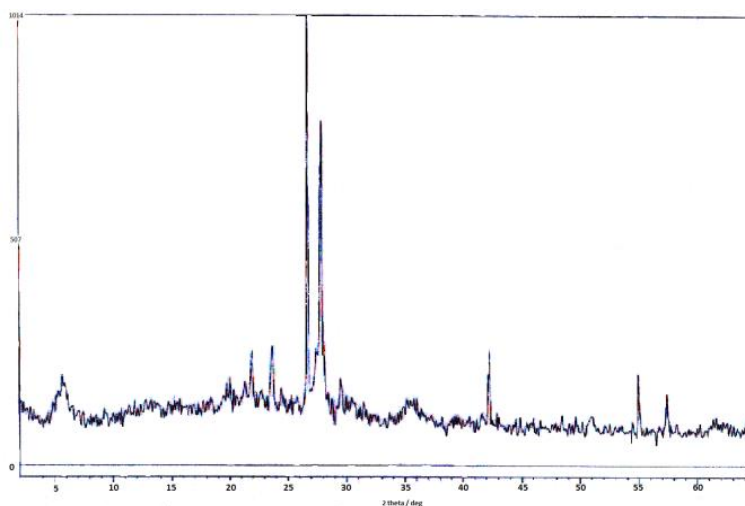


Fig. 1. XRD of investigated material (aksil)

Fourier transform infrared spectra (FTIR) for aksil is presented in Fig. 2. From figure it can be concluded that adsorption bands at 450, 792 and 1092 cm^{-1} are as result of presence of quartz in the sample, while the bands at 1042 and 1642 cm^{-1} are due to the presence of amorphous SiO_2 . The strips 535, 575 and 625 cm^{-1} indicate the presence of feldspar in the aksil. Bar at 1642 cm^{-1} and a broad band in the range of 3400 to 3650 cm^{-1} are due to the presence of crystal water and OH^- groups in the clay minerals (illite and montmorillonite) and in the amorphous SiO_2 .

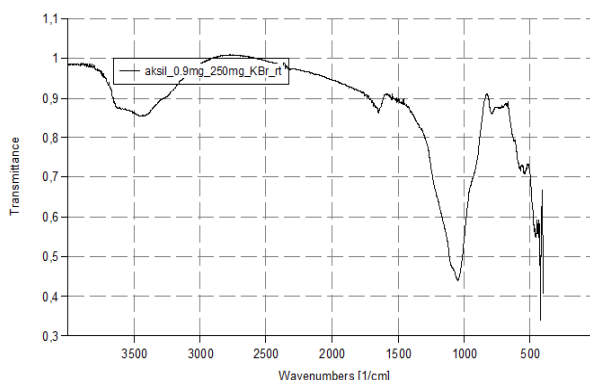


Fig. 2. FTIR spectra of aksil

Differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TGA) for aksil is presented in Fig. 3. From thermogravimetric curve it can be concluded that from room temperature up to 700 $^{\circ}\text{C}$ have continuous loss of weight. This weight loss at low temperatures to 120 $^{\circ}\text{C}$ is due to dehydration of the sample. The loss of weight at temperatures above 120 $^{\circ}\text{C}$ is due to removal of crystal water and OH^- groups of clay minerals and amorphous SiO_2 . Exothermal peak shown in the DTA curve at 325 $^{\circ}\text{C}$ is resulting from the present mineral illite in the aksil.

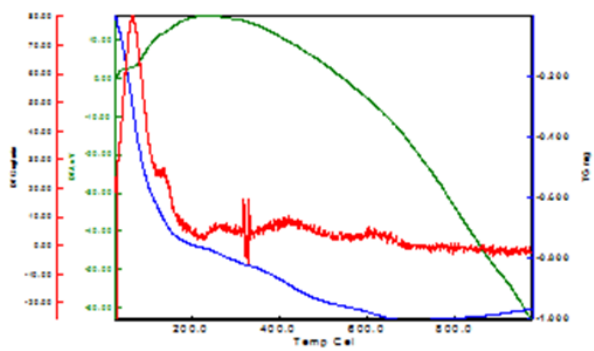


Fig. 3. DTA/TGA of aksil

Proceedings

The point of zero charge of an adsorbent surface corresponds to the pH (pH_{PZC}) at which the surface has a net natural charge. The point of zero charge of the sample is defined as the pH value of the plateau on the graph of dependence $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$. pH_{PZC} for aksil is obtained, Fig. 4, and has value of 6.8. The pH_{PZC} represents that pH value above which the removal of cations will be favored. In this case, the optimal pH is in the range of 2 - 4, because chromium ions are in the form of HCrO_4^- .

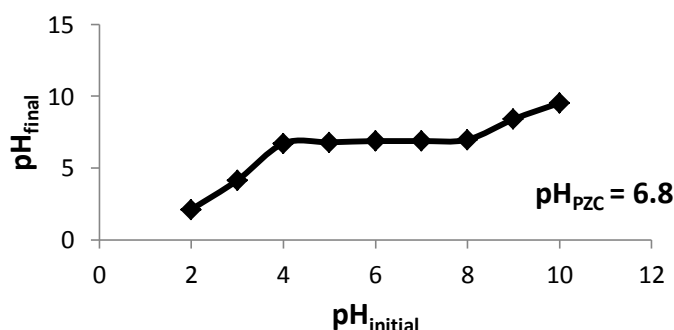


Fig. 4. Point of zero charge of aksil

Adsorption studies

The adsorption experiment was conducted at constant room temperature, pH of the solution (2-4), with an amount of the aksil 2.5 g/l and initial metal ion concentrations of 0.5 mg/l. The effect of the pH on the percentage of removal is shown in Fig. 5. It can be seen that the maximum removal of Cr(VI) from aqueous solutions is achieved at pH=2 for 2 hours.

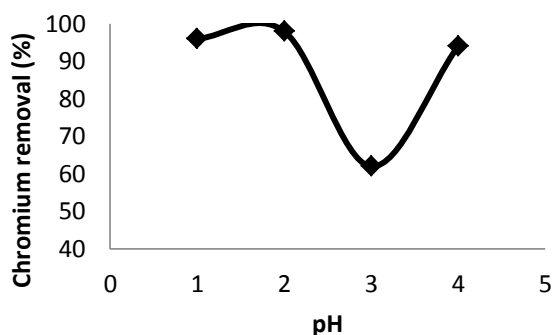


Fig. 5. Effect of pH on Cr (VI) removal
(Adsorbent concentration 2.5 g/l, initial Cr(VI) concentration 0.5 mg/l,
room temperature, 400 rpm, time of adsorption 2h)

The percentage of removal of Cr(VI) ions was calculated using the following equation expressed as:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

where C_0 is initial concentration of the Cr(VI) ions [mg/l], C_e is equilibrium concentration of Cr(VI) ions [mg/l].

Conclusions

In this study, the adsorption of Cr(VI) on aksil was investigated. The adsorption characteristics have been examined at different pH values, 0.5 mg/l initial metal ion concentrations, contact time 2 hour, adsorbent dosages 1g/400ml. The optimum pH for the removal of Cr(VI) was found to be 2. From a chemical composition, sample aksil represents acidic metallic material where the percentage of SiO_2 is between 58.0 to 62.0%. From X-ray diffractogram can be concluded that in the sample aksil predominates minerals: feldspar, montmorillonite, illite, quartz amorphous phase. The point of zero charge of the material was determined and the value is $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.8$. The optimal removal of Cr(VI) is in $\text{pH}=2$ where its value arrives 98%.

It can be concluded that the aksil, an raw inorganic material, could be effectively used as low-cost adsorbent for the removal of chromium ions from aqueous solutions. The obtained results from this investigation shows that this natural adsorbent, with its characteristics, represents potential porous material for removal of heavy metals pollutants from different aqueous resources.

References

- APHA, AWWA, WEF, (1998): Standard methods for examination of water and wastewater, 20th Edition, Washington DC, New York.
- Bayat, B. (2002): Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II), *J. Hazard.Mater* 95, 275.
- Biswajit, D., Naba, K. M., Palas, R., Soumya, Ch. (2013): *Chem. Sci Trans.* 2 (1), 85-104
- Chakir, A.,Bessiere, J.,Kacemi, K.EL.,Marouf, B. (2002): A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *J. Hazard. Mater.* 95, 29.
- Chatterjee, S.K., Bhattachacharjee, I., Chandra, G. (2010): Biosorption of heavy metals from industrial waste water by geobacillusthermodenitrificants, *Journal of hazardous Materials* 175 (1-3), 117-125.
- Chiron, N., Guilet, R., Deydier, E. (2003): Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models, *Water Res.* 37, 3079.

Proceedings

- Gupta, V. K., Ali, I. (2004): Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste, *J. Colloid Interface Sci.* 271, 321.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. (2001): Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud an aluminium industry waste, *Water Res.* 35, 1125.
- Gupta, V.K., Srivastava, A. K., Jain, N. (2001): Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species, *Water Res.* 35, 4079.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L. R. (2005): Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Heveabrazilensis sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 124 (1-3), 192-199.
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha S., Jha, B. (2009): Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Biosorption of Hexavalent Chromium by Dead Fungal Biomass of Marine *Aspergillusniger*, *Chemical Engineering Journal* 145 (3), 489-495.
- Naiya, T.K., Bhattacharjee, A.K., Sarkar, D., Das, S.K. (2009): Applicability of shrinking core model on the adsorption of heavy metals by clarified sludge from aqueous solutions, *Adsorption* 15, 354-364.
- Sarin, V.(2006): Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresource Technol.* 97 (1), 15-20.
- Singh K., Talat, K., Hasan, M.S.H. (2006): Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran, *Bioresource Technol.* 97 (16), 2124-2130.
- Srivastava, S. K., Gupta, V. K., Mohan, D. (1996): Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material, *Environ. Modell. Assess* 1, 281.
- Sun, G., Shi, W. (1998): Sun flowers stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (4), 1324-1328.
- Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G., Schulín, R. (2005): Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, *Water Res.* 39, 3287.

KVANTIFIKACIJA ORGANSKOG UGLJIKA I REDUCIRANIH SUMPORNIH VRSTA U DRENAŽNOJ VODI HIDROMELIORIRANOG TLA NA PODRUČJU SREDNJE POSAVINE

UDK: 631.62 : 631.417.1(497.542)

631.62 : 631.416.3(497.542)

631.6.06 : 631.416.3(497.542)

**Palma Orlović-Leko^{1*}, Kristijan Vidović², Irena Ciglenečki³, Jelena Dautović³,
Ivan Šimunić⁴, Nuri Al Ahmed¹, Vilim Filipović⁴**

¹Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zavod za kemiju, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

³Institut "Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

⁴Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za melioracije, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Hrvatska

Originalni znanstveni rad

Sažetak

Organska tvar tla izaziva pozornost zbog utjecaja na riječne sustave. U ovom radu provedeno je istraživanje organske tvari u drenažnoj vodi, na hidromelioriranom pseudoglej-glejnom tlu, na pokusnom polju, na području srednje Posavine. Određena je koncentracija: topljivog organskog ugljika (Dissolved Organic Carbon, DOC), suspendiranog organskog ugljika (Particulate Organic Carbon, POC), organske i anorganske frakcije reduciranih sumpornih vrsta (reduciranih sumpornih specija, RSS) te ukupna površinska aktivnost topljive organske tvari. Dodatno je u tlu (na dubini: 0 - 25 i 25 - 50 cm) određena količina ukupnog ugljika (C) i sumpora (S). Maksimalna količina C (1,96 %) i S (0,055 %) utvrđena je na dubini od 0 do 25 cm. Koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC = POC + DOC) kretale su se u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C/dm³ (prosječna vrijednost: 7,11 ± 3,71 mg C/dm³). Otopljeni organski ugljik dominantna je frakcija s udjelom od 69 – 93 %. Najveća izmjerena koncentracija RSS iznosila je 0,4 µmol/dm³. Otopljena organska frakcija nehlapljivih sumpornih spojeva bila je manje zastupljena do 36 %.

Ključne riječi: organski ugljik, reducirane sumporne vrste, površinski aktivne tvari, hidromeliorirano tlo, drenažna voda

Uvod

Organska tvar tla i vodenih sustava složena je smjesa organskih molekula (lipida, proteina, ugljikohidrata) i humusnih tvari (heterogenih polimera s velikim rasponom molekularnih masa), a sadrži dvije operativno definirane frakcije: (i) topljivi organski ugljik (Dissolved Organic Carbon, DOC) i (ii) suspendirani organski ugljik (Particulate Organic Carbon, POC) (Deb and Shukla, 2011). DOC je definiran veličinom organskih molekula koje prolaze kroz filter veličine pora 0,45

* palma.orlovic-leko@oblak.rgn.hr

μm ili 0,7 μm . POC je obično definiran kao organska tvar veća od 0,7 μm (Dawson et al., 2004). DOC je najvažniji oblik prijenosa organskog ugljika iz kopnenih u vodene sustave, sa širokim rasponom ekoloških utjecaja. DOC u tlu nastaje otapanjem organske tvari u površinskom A-horizontu za vrijeme i između kišnih epizoda kao i u visoko reaktivnom B-horizontu u kojem je skladištena značajna količina DOC u malim porama (Jardine et al., 1990). Čimbenici koji kontroliraju ispiranje i prienos organske tvari iz tla u vodene sustave uključuju fizičko/kemijska svojstva tla te okolišne parametre kao što su temperatura i oborine. Na poljoprivrednim površinama, gnojidbom se povećava količina u vodi ekstrabilnog organskog ugljika za faktor 2,7 do 3,2 ovisno o vrsti dodanog gnojiva (Kalbitz et al., 2000).

Topljiva organska tvar ima središnju ulogu u biogeokemiji i fotokemiji prirodnih voda; utječe na stanje, raspodjelu i sudbinu tragova metala i organskih onečišćivala (stvara komplekse s fosfornim spojevima, metalnim kationima i toksičnim tvarima) a humusni DOC promjenom boje vode utječe na raspon fotičke zone (Dunalska et al., 2004 i reference u njemu). POC ima utjecaj na fotokemiju površinske vode (raspršenje svjetla na česticama) a može reducirati bioraspoloživost onečišćivala (adsorpcija toksičnih tvari na čestice) (Miller i Zepp, 1979). Sedimentirani POC kemijski je labilan te pri re-suspenziji i razgradnji generira labilne oblike organske tvari (Kieber et al., 2006). U različitim dijelovima Europe, uočeno je povećanje DOC koncentracija u potocima i jezerima (Skjelkvale et al., 2001; Hejzlar et al., 2003; Evans et al., 2005) što ima negativan učinak na kvalitetu i habitus vode (Delpla et al., 2009); vode poprimaju žutu do smeđu boju, dolazi do rasta mikroorganizama i pokretljivosti toksičnih tvari a sve to može narušiti ravnotežu vodenog ekosustava i izazvati onečišćenje izvora pitke vode (Lavonen et al., 2013). Organska tvar koja ima površinski aktivna svojstva, procesima adsorpcije koncentrira se na prirodnim granicama faza vode s atmosferom, sedimentom i živom i neživom dispergiranom tvari te mijenjajući svojstva međupovršina, utječe na procese prijenosa tvari i energije. Zato je za bolje razumijevanja ponašanja organske tvari u vodenom okolišu, potrebno istraživanje površinske aktivnosti (Čosović i Vojvodić, 1998).

Studije su pokazale kako 10 – 20 % topljivog sumpora u tlu i podzemnim vodama može biti vezano za topljivu organsku tvar (Dissolved Organic Matter, DOM) te topljivi organski sumpor (Dissolved Organic Sulfur, DOS), u nekim slučajevima (ovisno o sezoni i području), može biti značajan konstituent ukupnog fluksa sumpora iz kopnenog prema vodenom okolišu. Sumpor (S) se u DOM pojavljuje u reduciranim (sulfidi i tioli) ili oksidiranim (sulfonati i sulfati) oblicima. Reducirane sumporne vrste (reducirane sumporne specije, RSS), utječu na mobilnost toksičnih metala (žive i olova). Topljivi organski ugljik vodenih sustava sadrži više reduciranih vrsta S nego uzorci organskog tla koji opet sadrže više takvih vrsta od uzoraka mineralnog tla (Schroth et al., 2007 i reference u njemu; Wang et al., 2012 i reference u njemu). Organski sumpor važan je za ispiranje S posebno iz tala koji sadrže malo anorganskog sumpora i primaju malo atmosferskog sulfatnog iona (Kaiser i Guggenberger, 2005). U posljednja dva desetljeća (1990. do 2011.) koncentracije SO_2 u atmosferi, u Europi smanjena je za 74 % (<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emission-trends-of-sulphur-dioxide->

so₂) što ima za posljedicu smanjenje količine sumpora i u drugim sastavnicama okoliša. Međutim, obogaćivanje tala sumporom postiže se i gnojibom kao i uporabom pojedinih sredstva za zaštitu bilja.

Cilj ovog istraživanja bio je kvantificirati organski ugljik raspodijeljen između otopljene (DOC) i suspendirane (POC) frakcije kao i detektirati i odrediti razine RSS u drenažnoj vodi s hidromelioriranog tla, zbog mogućeg utjecaja na površinske vode.

Materijali i metode

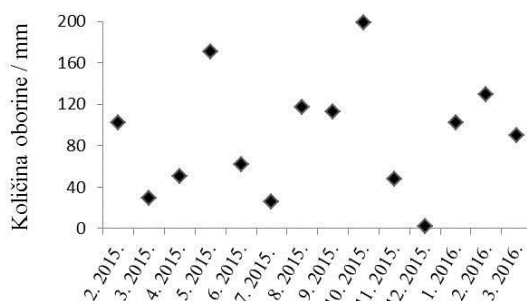
Lokacija istraživanog područja

U ovom radu, uzorci tla i drenažne vode uzimani su na hidromelioriranom pseudoglejnom tlu, na pokusnom polju, na području srednje Posavine, gdje se nalazi i najveće močvarno područje u ovom dijelu Europe (Park prirode Lonjsko polje). Polje zauzima površinu od 34 200 m² a tekstura mu je do 0,75 m dubine praškasta glina; povećanjem dubine od 0,75 do 1,15 m, smanjuje se sadržaj gline. Količina humusa na dubini od 0 do 30 cm iznosi 3,03 % (tlo je dosta humozno), a sadržaj P₂O₅ i K₂O je vrlo nizak. Ukupni volumen pora kreće se od 46 % do 49 %, kapacitet za vodu do 45 %, dok je kapacitet za zrak mali (4 %).

Tlo je drenirano s četiri različita razmaka drenažnih cijevi (15 m, 20 m, 25 m i 30 m), postavljenih u četiri ponavljanja. Drenirane varijante imaju površinu: 1425 m² (za razmak cijevi od 15 m), 1900 m² (20 m), 2375 m² (25 m) i 2850 m² (30 m). Iznad drenažnih cijevi postavljen je kontaktni materijal šljunak. Dužina cijevi na svim varijantama je 95 m, promjer 65 mm, prosječni pad 3 ‰ i prosječna dubina 1 m. Suvišne vode ulijevaju se izravno iz cijevi u otvoreni melioracijski kanal (Šimunić et al., 2011).

Uzorkovanje

Uzorci tla uzimani su na četiri točke, međusobno udaljene od 50 do 100 m, na dvije dubine (0 - 25 cm i 25 - 50 cm), 2015. godine. Priprema uzoraka provedena je prema normi HRN ISO 11464 (2004). Uzorci su osušeni na zraku, samljeveni, prosijani kroz sito promjera 2 mm i homogenizirani. Uzorci drenažne vode sakupljani su na izljevu drenažnih cijevi u kanal. Uzorkovanje je provedeno 2015./2016. godine nakon obilnijih oborina: u veljači (snijeg) i svibnju 2015. te u veljači 2016. Ranije je utvrđena vrlo visoka korelacija između količine oborina i drenažnog isteka na svim razmacima drenažnih cijevi (Šimunić et al., 2011). Na Slici 1 prikazana je ukupna mjesečna količina oborina u promatranom razdoblju (http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina).



Slika 1. Ukupna mjesečna količina oborina u istraživanom razdoblju
(http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina)

Fig. 1. Monthly total precipitation in the investigation period
(http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina)

Analitičke metode

Određivanje ukupnog ugljika i sumpora u tlu provedeno je metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru, Elementar, prema protokolima HRN ISO 10694 (2004) i HRN ISO 15178 (2005).

Otopljeni i suspendirani organski ugljik (DOC i POC) u drenažnoj vodi mjereni su metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije s nedisperznom infracrvenom detekcijom uz Pt/Si katalizator. Za određivanje topljivog organskog ugljika (DOC), uzorci drenažne vode filtrirani su preko staklenog filtra Whatman GF/F, veličina pora 0,7 µm koji je potom korišten za mjerenje POC. Za analizu DOC korišten je Shimadzu (Japan) TOC-VCPH analizator ugljika dok je POC određen uz pomoć modula za krute uzorke SSM-5000A povezanim s TOC-VCPH analizatorom ugljika kalibriranim s glukozom.

Površinski aktivne tvari (PAT) određene su elektrokemijskom tehnikom fazno osjetljive voltametrije izmjenične struje (a.c. voltametrija), temeljenoj na mjerenjima adsorpcijskih učinaka PAT na potencijalu -0,6 V prema Ag|AgCl elektrodi, na površini živine elektrode (Ćosović i Vojvodić, 1998). Relativna, ukupna koncentracija PAT nepoznate smjese izražena je u ekvivalentima (mg/dm³) modelne površinski aktivne tvari, Tritona-X-100, u filtriranim uzorcima. Za navedena mjerenja korišten je instrument µ-Autolab povezan sa GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).

RSS karakterizirane su i kvantificirane elektrokemijskom metodom, cikličkom voltametrijom prema standardu Na₂S (Ciglencečki i Ćosović, 1997; Bura-Nakić et al., 2009). Metoda uz postupak zakiseljavanja uzoraka tijekom mjerenja omogućuje određivanje prisutnosti sulfida u odnosu na nehlapljive sumporne vrste, elementni S te ostale organosumporne spojeve. Mjerenja su provedena na automatskoj Hg elektrodi (VA Stand 663, Metrohm, Švicarska) spojenom na µ-Autolab, elektrokemijski potenciostat, kontroliran s GPES 4.6 softwarom (ECO-Chemie, Nizozemska).

Kiselost uzoraka mjerena je pH metrom, model Metrohm 691.

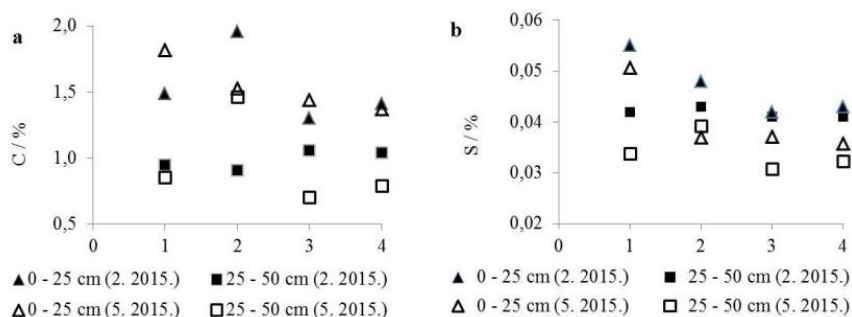
Za određivanje redoks potencijala (Eh) drenažne vode, korišten je prijenosni pH/redoks metar 913 (Methrom, Švicarska).

Rezultati i rasprava

Raspodjela C i S u hidromelioriranom tlu

Na Slici 2 prikazana je horizontalna i vertikalna raspodjela ukupnog ugljika (Slika 2a) i sumpora (Slika 2b) na istraživanom hidromelioriranom tlu u različitim sezonama 2015.

Srednja vrijednost količine ukupnog ugljika (C) u tlu, na dubini od 0 do 25 cm, iznosila je u obje sezone (zima/proljeće) 1,54 %. Maksimalna izmjerena vrijednost bila je 1,96 %. Slične srednje vrijednosti količine C (1,44 %) utvrdili su Kisić et al. (2011) u svojim istraživanjima kemijskih parametara poljoprivrednog tla (područje Ivanić Grada). Količina C mijenja se s dubinom sukladno s promjenom količine organske tvari. Na dubini od 25 do 50 cm, srednja vrijednost količine C iznosila je 0,99 % u veljači i 0,95 % u svibnju. Općenito, gospodarenje i korištenje tala te klimatski i topografski uvjeti važni su čimbenici za skladištenje C u tlu (Kalbitz et al., 2000 i reference u njemu). Srednja vrijednost količine ukupnog sumpora (S) na dubini od 0 do 25 cm bila je slična u veljači (0,047 %) i svibnju (0,040 %) odnosno na dubini od 25 do 50 cm bila je nešto viša u veljači (0,042 %) nego u svibnju (0,034 %). Maksimalna vrijednost od 0,055 % izmjerena je na prvoj dubini u veljači. Kisić et al. (2011) odredili su nešto niže srednje vrijednosti ukupnog S u poljoprivrednom zemljištu 0,029 %. Sadržaj sumpora opada s porastom dubine jer je sumpor uglavnom vezan za organsku tvar tla i mikrobiološke procese koji su najintenzivniji na dubini od 5-10 cm (Kaiser i Guggenberger, 2005). Radi usporedbe, u Tablici 1 prikazani su rezultati mjerenja ukupnog organskog C i S u sedimentu različitih prirodnih vodenih sustava. Može se zaključiti kako je tlo, istraživano u ovom radu, siromašnije na C i S u odnosu na sedimente slatkovodnih, morskih i anoksičnih vodenih sustava.



Slika 2. Raspodjela: a) ugljika i b) sumpora u različitim sezonama 2015. god. i na različitim dubinama, na hidromelioriranom tlu

Fig. 2. Distribution of: a) Carbon; b) Sulfur in different seasons 2015, and in the different depth on the hydroameliorated soil

Proceedings

Tablica 1. Ukupni organski ugljik (TOC) i ukupni sumpor (TS) u sedimentu, u različitom vodenom okolišu (Ciglencečki et al., 2015)

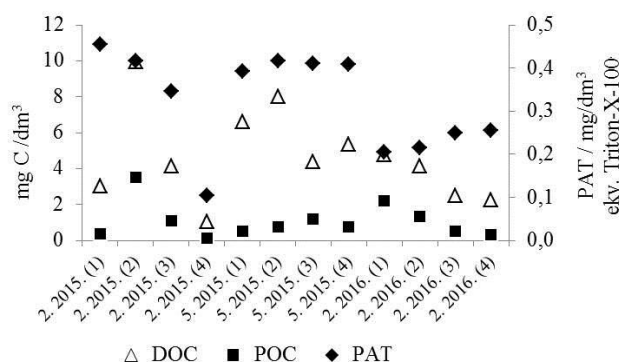
Table 1. Total organic carbon (TOC) and total sulfur (TS) in the sediment, in the different aquatic environment (Ciglencečki et al., 2015)

Sediment	TOC (%)	TS (%)
Jezero Visovac (sezonsko anoksični slatkovodni sustav)	1,0 - 3,8	
Jezero Rogoznica (anoksični morski sustav)*	3,5 - 7,0	0,34 - 0,80
Jezero Mir u NP Talaščica (povremeno anoksično slano jezero) *	3,5 - 10	

*neobjavljeni rezultati

Organska tvar u drenažnoj vodi

Na dijagramu, na Slici 3, prikazane su koncentracije DOC i POC te relativne koncentracije PAT, u uzorcima drenažne vode u različitim sezonama 2015./2016. godine.



Slika 3. Koncentracije DOC, POC i PAT u različitim sezonama 2015./2016., u uzorcima drenažne vode

Fig. 3. Concentrations of DOC, POC and SAS in different seasons 2015/2016, in the drainage water samples

Ukupni organski ugljik izračunat je kao suma izmjerjenog topljivog i suspendiranog organskog ugljika (TOC = POC + DOC). U istraživanim uzorcima, koncentracije TOC

kretale su se u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C/dm³ (srednja vrijednost: $5,74 \pm 3,25$ mg C/dm³). DOC je dominantna frakcija s udjelom od 69 % do 93 %. DOC koncentracije bile su u rasponu od 1,07 do 9,93 mg C/dm³ (srednja vrijednost: $4,68 \pm 2,52$ mg C/dm³). Najveća DOC vrijednost (9,93 mg C/dm³) izmjerena je u drenažnoj vodi uzetoj iz cijevi označenoj brojem 2, u veljači 2015., za vrijeme snježnih oborina. U uzorku vode iz iste cijevi, uzorkovane u veljači 2016., vrijednost DOC koncentracije bila je 2,4 puta manja ($4,12$ mg C/dm³). Prema tome, značajno ispiranja topljivog organskog ugljika iz tla može se javiti u razdoblju topljenja snijega što su potvrdila i ranija istraživanja (Kalbitz et al., 2000 i reference u njemu). Najveća srednja vrijednost DOC koncentracija drenažne vode iz četiri različite cijevi za isto vrijeme uzorkovanja, određena je u svibnju 2015. ($6,10$ mg/dm³) te se vjerojatno može povezati s najvećom količinom oborina, 171 mm (Slika 1). Kalbitz et al. (2000), u opsežnom preglednom članku, ukazuje na hidrologiju kao glavni čimbenik koji utječe na fluks topljive organske tvari u ekosustave. U slučaju velike količine oborina ili topljenja snijega, ispire se DOC iz mineralne faze tla, adsorbiran na Al i Fe okside/hidrokside i minerale gline (Yu et al., 2003). Adsorpcija DOC na mineralnu fazu ovisna je o pH tla (jača adsorpcija je uočena kod niskih vrijednosti pH), minerologiji te količini Fe i Al oksida u tlu (Jardine et al., 1998; Deb i Shukla, 2011). Frakcija suspendiranog organskog ugljika (POC) u ispitivanim uzorcima drenažne vode bila je od 3 do 13 puta manja od frakcije DOC. Koncentracije POC bile su u rasponu od 0,11 do 3,51 mg C/dm³ (srednja vrijednost: $1,06 \pm 0,96$ mg C/dm³). Najveća vrijednost izmjerena je u vrijeme topljenja snijega kada je izmjerena i najviša vrijednost koncentracije DOC. Utvrđena je značajna korelacija između ova dva parametra ($r = 0,68$, $P = 0,015$).

Općenito, topljiva organska tvar tla sadrži hidrofilne i hidrofobne tvari s različitim afinitetom za adsorpciju; hidrofobna frakcija ima visok afinitet prema tlu (Deb i Shukla, 2011 i reference u njemu). Naše istraživanje površinske aktivnosti uzoraka drenažne vode ukazuje kako je organska tvar pretežno hidrofilnog karaktera tj. najviše su zastupljene polifunkcionalne organske kiseline a u slučaju velike količine oborine, dolazi do ispiranja i hidrofobnih tvari (Orlović-Leko et al., 2016). Površinska aktivnost uzoraka vode ovisna je o pH vrijednosti te se zakiseljavanjem uzoraka na pH = 2 i primjenom specifičnih elektrokemijskih metoda, može procijeniti udio hidrofobnih/hidrofilnih organskih tvari u složenoj smjesi (Orlović-Leko et al., 2009). Raspon pH vrijednosti u promatranim uzorcima drenažne nalazio se između 7,02 i 7,96. Koncentracije površinski aktivnih tvari (PAT) kreću se u području koncentracija od 0,105 do 0,454 mg/dm³ ekvivalenta Tritona-X-100 (srednja vrijednost: $0,323 \pm 0,112$), Slika 3. Najveća vrijednost izmjerena je u vrijeme topljenja snijega. Korelacija između PAT i DOC vrijednosti ($r = 0,61$; $P = 0,035$) statistički je značajna. Izmjerene vrijednosti DOC, POC i PAT u drenažnoj vodi uspoređene su s onim određenim u različitim prirodnim vodenim sustavima, na području Hrvatske (Tablica 2). Kao što je vidljivo, najviše sličnosti s obzirom na izmjerene koncentracije DOC su s riječnim i močvarnim sustavima dok se koncentracije POC i PAT u drenažnoj vodi mogu usporediti s vrijednostima izmjerenim u oborinama ("bulk" uzorci).

Proceedings

Tablica 2. Koncentracije DOC, POC (mg C/dm³) i PAT (mg/dm³ ekvivalenta Tritona-X-100) u površinskim vodama**Table 2.** Concentration of DOC, POC (mg C/dm³) i PAT (mg/dm³ ekvivalenta Tritona-X-100) in the surface water

Vodeni sustav				DOC	POC	PAT	Literatura
Jezero Brljan (NP Hrvatska)*	Krka,	0,51 - 1,53	0,07 - 0,73	0,02 - 0,15	Ciglenečki et al. 2016		
Jezero Visovac (NP Hrvatska)*	Krka	0,40 - 1,48	0,11 - 1,67	0,01 - 0,17	Ciglenečki et al. 2015		
Estuarij rijeke Krke*		0,6 - 2,0	0,10 - 0,50	0,022 - 0,14	Marguš et al. 2016		
				0,022 - 0,30	Korlević et al. 2016		
					Vojvodić **		
					osobna komunikacija		
Rijeka Sava		1,57 - 3,83	n.m.	0,17 – 0,62	Orlović-Leko et al. 2004		
Rijeka Drava, Osijek		4,91	n.m	0,067	Cvrković-Karloci et al. 2011		
Rijeka Dunav, Batina		4,21	n.m	0,079	Cvrković-Karloci et al. 2011		
Kopački rit		10,13	n.m	0,077	Cvrković-Karloci et al. 2011		
Kiša ("bulk" uzorci) (kontinentalna Hrvatska)		0,67 - 4,03	0,04 – 3,09	0,055 - 0,45	Orlović-Leko et al. 2009; 2011		
Porna voda (obalni morski sediment, sloj do 25 cm dubine, ispod anoksičnog vodenog sloja bogatog s RSS		30 - 120	n.m	3 - 10	Ciglenečki et al. 2006		
					neobjavljeni podaci		

n.m. - nije mjereno; *raspon koncentracija za različite sezone u površinskom vodenom sloju do 10 m dubine; **podaci od 2010. do 2011. god.

Reducirane sumporne vrste (RSS)

U drenažnoj vodi istraživanih područja, reducirane sumporne vrste (RSS) utvrđene su samo u vrijeme topljenja snijega (2/2015.) s najvišom ukupnom koncentracijom od 0,4 µmol/dm³. Otopljena organska frakcija nehlapljivih sumpornih spojeva bila je manje zastupljena (do 36 %) s rasponom koncentracija od 0,055 µmol/dm³ do 0,129 µmol/dm³. U anorganskoj frakciji vrijednosti RSS bile su u rasponu od 0,081 µmol/dm³ do 0,228 µmol/dm³. Za usporedbu, u jezeru Visovac (anoksični slatkovodni sustav), u pridnenom vodenom sloju određene su koncentracije RSS u rasponu od 0,001 nmol/dm³ do 0,320 nmol/dm³. Najviše vrijednosti određene su za vrijeme zabilježenih hipoksično-anoksičnih uvjeta u tom vodenom sloju (Ciglencečki et al., 2015). U jezeru Rogoznica (anoksični morski sustav), u pornoj vodi sedimenta, koncentracija ukupnih RSS kreće se do 7x10⁻⁴ mol/dm³, s udjelom sulfida od 90 % (Ciglencečki et al., 2006). U uzorcima iz veljače 2016. prisutnost RSS nije detektirana, a u istim uzorcima izmjerene su visoke vrijednosti redoks potencijala, Eh (281 – 320 mV). Npr., Eh u anoksičnom sloju Rogozničkog jezera je oko -420 mV (Ciglencečki et al., 2006). Prema literaturi, u tlu, granična vrijednost Eh (mV): u oksidacijskim uvjetima je +700, a u

redukcijskim uvjetima -300. Nadalje, kod $-100 < E_h < 300$ mV, organsku tvar razlažu anaerobni mikroorganizmi, a pri $E_h \leq -100$ mV anaerobni organizmi (<http://ishranabilja.com.hr/literatura/Osnove%20agrikulture/Sastav%20i%20svojstva%20tla.pdf>). S obzirom na pojavu RSS u uzorcima drenažne vode uzetim u veljači 2015. nakon obilnih snježnih oborina, za pretpostaviti je kako je snježni pokrivač pogodovao stvaranju redukcijskih uvjeta u tlu (redoks potencijal nije mjereno). U istim uzorcima, određene su i maksimalne koncentracije DOC, što ukazuje na intenzivne procese mikrobiološke razgradnje u tlu koji su vjerojatno rezultirali akumulacijom potencijalno topljivih organskih tvari kao i RSS.

Zaključci

Koncentracija DOC, POC, PAT, RSS te pH vrijednost istraživane su u drenažnoj vodi, hidromelioriranog tla (srednja Posavina). Dodatno je u uzorcima tla određen sadržaj ukupnog ugljika i sumpora. Dobiveni su slijedeći rezultati:

- U tlu, maksimalna količina ugljika (1,96 %) i sumpora (0,055 %) određena je na dubini od 0 do 25 cm.
- Vrijednost pH ukazuje na neutralnu do slabo lužnatu drenažnu vodu ($7,02 < \text{pH} < 7,96$).
- Koncentracije ukupnog organskog ugljika ($\text{TOC} = \text{POC} + \text{DOC}$) su u rasponu od 1,17 do 13,44 mg C/dm³ (srednja vrijednost: $7,11 \pm 3,71$ mg C/dm³). DOC je dominantna frakcija s udjelom do 93 % i rasponom koncentracija od 1,07 do 9,93 mg C/dm³ (srednja vrijednost: $4,68 \pm 2,52$ mg C/dm³). Razine DOC najviše su ovisne o hidrologiji ali i oksidoredukcijskim uvjetima u tlu.
- Koncentracije POC su u rasponu od 0,11 mg C/dm³ do 3,51 mg C/dm³ (srednja vrijednost: $1,06 \pm 0,96$). Utvrđena je značajna korelacija između parametara DOC i POC ($r = 0,68$, $P = 0,015$).
- Relativne koncentracije PAT kreću se u području koncentracija od 0,105 do 0,454 mg/dm³ ekvivalenta Tritona-X-100 (srednja vrijednost: $0,323 \pm 0,112$). Prevladavaju PAT hidrofilnog tipa. Korelacija između DOC i PAT vrijednosti ($r = 0,61$; $P = 0,035$) statistički je značajna dok korelacija između parametara POC i PAT nije značajna.
- Reducirane sumporne vrste (RSS), u koncentraciji do 0,4 $\mu\text{mol/dm}^3$ i s udjelom organske frakcije nehlapljivih sumpornih spojeva do 36 %, detektirane su u drenažnoj vodi samo za vrijeme topljenja snijega jer je snježni pokrivač pogodovao stvaranju redukcijskih stanja u tlu.

Postignuti rezultati doprinose boljem uvidu unosa organskih tvari tj. različitih oblika ugljika s hidromelioriranog tla, agrarnog područja, u površinske vode. Površinski aktivna frakcija otopljenog organskog ugljika posebice je važna za razumijevanje ponašanja organske tvari na granicama faza u površinskim vodama. Iako na relativno malom broju uzoraka nije bilo moguće procijeniti sezonsku varijabilnost promatranih parametara, utvrđeno je da koncentracije organskog ugljika najviše ovise o hidrologiji (tj. o sezoni).

Proceedings

Nadalje, prisutnost kao i koncentracije RSS ukazuju na redukcijske uvjete u tlu koji se također sezonski izmjenjuju i vjerojatno su u većoj mjeri izraženiji nakon snježnih oborina. Međutim, u daljem radu potrebno je na većem broju uzoraka istražiti sezonsku ovisnost promatranih parametara.

Zahvala

Prikazani rezultati dio su istraživanja provedenih u okviru znanstveno-istraživačkog projekta HRZZ, "The Sulphur and Carbon Dynamics in the Sea and Fresh-Water Environment" (IP-11-2013-1205 SPHERE).

Literatura

- Bura-Nakić, E., Helz, G.R., Ciglencečki, I., Čosović, B. (2009): Reduced sulfur species in a stratified seawater lake (Rogonica Lake, Croatia); seasonal variations and argument for organic carriers of reactive sulfur, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3738-3751.
- Ciglencečki, I., Čosović, B. (1997): Electrochemical determination of thiosulfate in seawater in the presence of elemental sulfur and sulfide, *Electroanal.* 9, 1-7.
- Ciglencečki, I., Prohić, E., Čosović, B. (2006): Distribution of redox-sensitive elements in bottom 447 waters, porewaters and sediments of Rogoznica Lake (Croatia) in both oxic and anoxic 448 conditions, *Water Air Soil Poll.* 6, 534-545.
- Ciglencečki, I., Ahel, A., Omanović, D., Mikac, N., Bura Nakić, E., Marguš, M., Dautović, J., Caktaš Šagi, F., Čanković, M., Bačić, N. (2015): Eutrofikacijski procesi u ekosustavu rijeke Krke - područje Visovačkog jezera. In: 6. hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem, Hrvatske vode na investicijskom valu, Biondić, D., Holjević, D., Vizner, M. (ur.). Opatija, HR, pp. 353-362.
- Ciglencečki, I., Marguš, M., Dautović, J., Bura-Nakić, E., Čanković, M., Hodak Kobasić, V., Ahel M. (2015): Karakterizacija sumpornih spojeva i organske tvari u ekosustavu rijeke Krke u području Brkljanskog i Visovačkog jezera, Knjiga radova znanstveno stručnog skupa Vizija izazovi u upravljanju zaštićenim područjima prirode u Republici Hrvatskoj: Aktivna zaštita i održivo upravljanje u Nacionalnom parku "Krka": Šibenik, HR, u tisku.
- Cvrković-Karlović, Ž., Krznarić, D., Šeruga, M., Čosović, B. (2011): Simple Electrochemical Determination of Surface-Active Substances in Natural Waters, *Int. J. Electrochem.* Article ID 416834, <http://dx.doi.org/10.4061/2011/416834>
- Čosović B, Vojvodić V. (1998): Voltammetric analysis of surface active substances in natural seawater, *Electroan.* 10, 429-434.
- Dawson, J.J.C., Billet, M.F., Hope, D., Palmer, S.M., Deacon, C.M. (2004): Sources and sinks of aquatic carbon in a peatland stream continuum, *Biogeochem.* 70, 71-92.
- Deb, S.K., Shukla, M. K. (2011): A Review of Dissolved Organic Matter Transport Processes Affecting Soil and Environmental Quality, *J. Environ. Analytic Toxicol.* 1 (106) doi:10.4172/2161-0525.1000106
- Delpla, I., Jung, A.V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O. (2009): Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production, *Environ. Int.* 35 (8), 1225-1233.

- Dunalska, J., Górniak, D., Teodorowicz, M., Gąsecka, K. (2004): Seasonal Distribution of Dissolved and Particulate Organic Carbon in the Water Column of a Meromictic Lake, *Polish J. Environ. Studies*. 13 (4), 375-379.
- Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M. (2005): Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts, *Environ Pollut.* 137, 55-71.
- Hejzlar, J., Dubrovsky, M., Buchtelec, J., Ružička, M. (2003): The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malše River, South Bohemia), *Sci. Total Environ.* 310, 143–152.
- Jardine, P. M., McCarthy, J.F., Weber, N. L. (1998): Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1378-1385. doi:10.2136/sssaj1989.03615995005300050013x.
- Jardine, P. M., Wilson, G. V., McCarthy, J. F., Luxmoore, R. J., Taylor, D. L., Zelazny, L. W. (1990): Hydrogeochemical processes controlling the transport of dissolved organic carbon through a forested hillslope, *J. Contam. Hydrol.* 6 (1), 3-19.
- Kaiser, K., Guggenberger, G. (2005): Dissolved organic sulphur in soil water under *Pinus sylvestris* L. and *Fagus sylvatica* L. stands in northeastern Bavaria, Germany-variations with seasons and soil depth, *Biogeochem.* 72, 337-364. Doi: 10.1007/s10533-004-0155-5
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.H., Michalzik, B., Matzner, E. (2000): Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review, *Soil Sci.* 165, 277-304.
- Kaiser, K. and Guggenberger, G. (2005): Dissolved organic sulphur in soil water under *Pinus sylvestris* L. and *Fagus sylvatica* L. stands in northeastern Bavaria, Germany - variations with seasons and soil depth, *Biogeochem.* 72, 337-364. doi 10.1007/s10533-004-0155-5.
- Karlsson, J., Byström, P., Ask, J., Ask, P., Persson, L., Jansson, M. (2009): Light limitation of nutrient-poor lake ecosystems, *Nature* 460, 506-509.
- Kieber, R. J., Whitehead, R. F., Skrabal, S. A (2006): Photochemical production of dissolved organic carbon from resuspended sediments. *Limnol, Oceanogr.* 51 (5), 2187-2195.
- Kisić, I., Zgorelec, Ž., Jurišić, A., Bilandžija, D. (2011): Utjecaj konvencionalne i ekološke poljoprivrede na kemijske parametre tla, *Agronomski glasnik* 1-2, 27-40.
- Korlević, M., Šupraha, L., Ljubešić, Z., Henderiks, J., Ciglencčki, I., Dautović, J., Orlić, S. (2016): Bacterial diversity across a highly stratified ecosystem; a salt wedge Mediterranean Estuary, *Syst. Appl. Microbiol.*, na recenziji.
- Lavonen, E.E., Gonsior, M., Tranvik, L.J., Schmitt-Kopplin, P., Köhler, S.J. (2013): Selective Chlorination of Natural Organic Matter: Identification of Previously Unknown Disinfection Byproducts, *Environ. Sci. Technol.* 47, 2264-2271.
- Marguš, M., Bura-Nakić, E., Dautović, J., Ciglencčki, I., Kerl, C., Lohmayer, R., Reithmaier, G. M. S., Planer Fridrich, B., Dupčić, I., Hrustić, E. Organska tvar, nutrijenti i metali u tragovima na granici faza slatka/morska voda u estuariju rijeke Krke, Knjiga radova znanstveno stručnog skupa Vizija izazovi u upravljanju zaštićenim područjima prirode u Republici Hrvatskoj: Aktivna zaštita i održivo upravljanje u Nacionalnom parku "Krka": Šibenik, 2015, HR, u tisku
- Miller, G.C., Zepp, R.G. (1979): Photoreactivity of aquatic pollutants sorbed on suspended sediments, *Environ. Sci. Technol.* 13, 860-863.
- Orlović-Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B. (2004): Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (Zagreb), *Water Air Soil Poll.* 158, 295-310.

Proceedings

- Orlović-Leko, P., Plavšić, M., Bura-Nakić, E., Kozarac, Z., Čosović, B. (2009): Organic Matter in the Bulk Precipitations in Zagreb and Šibenik, Croatia, *Atmos. Envir.* 43 (4), 805-811.
- Orlović-Leko, P., Strmečki, S., Dautović, J., Kozarac, Z., Čosović, B., Plavšić, M. (2011): Oksidacijsko stanje organske tvari u oborinama. In: 5. hrvatska konferencija o vodama s međunarodnim sudjelovanjem, Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena, Biondić, D., Holjević, D., Tropan, L.J. (ur.), Opatija, HR, pp 169-175.
- Orlović-Leko, P., Vidović, K., Plavšić, M., Ciglencčki, I., Šimunić, I., Minkina, T. (2016): Voltammetry as a tool for rough and rapid characterization of dissolved organic matter in the drainage water of hydroameliorated agricultural areas in Croatia, *J. Solid State Electrochem.* 20 (11), 3097-3105.
- Skjeltkvalle B.L., Stoddard J.K., Andersen T. (2001): Trends in surface water acidification in Europe and North America (1989-1998), *Water Soil Air Poll.* 130, 787-792.
- Schroth, A. W., Bostick, B.C., Graham, M., Kaste, J.M., Mitchell, M.J., Friedland, A.J. (2007): Sulfur species behavior in soil organic matter during decomposition, *J. Geophys. Res.* 112, G04011, doi:10.1029/2007JG000538.
- Šimunić, I., Orlović-Leko, P., Lisko, T., Filipović, V., Minkina, T. (2011): Water quality in hydroameliorated agricultural areas, *Agric. Consp. Sci.* 76 1, 45-55.
- Wang, Z., Zhang, X., Wang, Z., Zhang, Y., Li, B., Vogt, R. (2012): Dissolved organic sulfur in streams draining forested catchments in southern China, *J. Environ. Sci. (China)* 24 (4), 704-710.
- Yu, C.H., Newton, S.Q., Norman, M.A., Schäfer, L., Miller, D.M. (2003): Molecular Dynamics Simulations of Adsorption of Organic Compounds at the Clay Mineral/Aqueous Solution Interface, *Structural Chem.* 14 (2), 175-185.
- Web citati:
- Državni hidrometeorološki zavod. Ukupne mjesečne i godišnje količine oborine [pristup 12. 4. 2016.]. Dostupno na: http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina.
- European Environment Agency. Sulphur dioxide (SO₂) emissions. [pristup 16. 4. 2016.]. Dostupno na: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emission-trends-of-sulphur-dioxide-so2>.
- Irena Jug. Sastav i svojstva tla. [pristup 16. 4. 2016.]. Dostupno na: <http://ishranabilja.com.hr/literatura/Osnove%20agrikulture/Sastav%20i%20svojstva%20tla.pdf>.

CONCENTRATION OF ORGANIC CARBON AND REDUCED SULFUR SPECIES IN THE WATER FROM THE HYDROAMELIORATED SOIL IN THE SAVA RIVER VALLEY (CROATIA)

Palma Orlović-Leko^{1*}, Kristijan Vidović², Irena Ciglencčki³, Jelena Dautović³,
Ivan Šimunić⁴, Nuri Al Ahmed¹, Vilim Filipović⁴

¹University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Croatia

²Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

³Ruder Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

⁴University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Svetošimunska cesta 25, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Summary

The soil-derived organic materials are of interest due the impact on the riverine systems. This study provides organic matter investigation in drainage water, on the hydroameliorated Gleyic Podzolovi sol in the central Sava river valley. Dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC), organic and inorganic reduced sulfur species (RSS), and total surface activity were measured in the investigated samples of water. Additionally, in the soil samples (collected in the depth: 0-25 and 25-50) total carbon (C) and sulfur (S) were determined. The maximum amount of C (1.96%) and S (0.055%) was founded at a depth of 0-25 cm. The average concentration of TOC (TOC = POC + DOC) was $7.11 \pm 3.71 \text{ mg C/dm}^3$ with a range from 1.17 to 13.44 mg C/dm^3 . The DOC (up to 93%) is dominante fraction. The RSS concentration was up to $0.4 \text{ }\mu\text{M}$. The dissolved non-volatile organic sulfur fraction was lower (up to 36%).

Keywords: organic carbon, reduced sulfur species, surface active substances, hydroameliorated soil, drainage water

ANAEROBNA OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA IZ PREHRAMBENE INDUSTRIJE: OPRAVDANOST I ISKUSTVA

UDK: 628.16.098.4 : 628.1.034.2
662.767.2

Mario Panjičko^{1*}, Gregor D. Zupančič¹, Gordana Šelo², Mladen Franjo³

¹Centar za razvoj održivih tehnologija d.o.o., D. Golika 63, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

³Brodarski institut d.o.o., Av. V. Holjevca 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

Pregledni rad

Sažetak

U radu je prikazana opravdanost primjene anaerobne obrade otpadnih voda iz prehrambene industrije na primjeru pivarske i mljekarske industrije. Otpadne vode prehrambene industrije većinom se ispuštaju u javni kanalizacijski sustav ili obrađuju aerobnim biološkim metodama. Porastom cijena energije i popularizacijom obnovljivih izvora, sve se više razmatra anaerobna obrada otpadnih voda prehrambene industrije, obzirom na visok sadržaj organskih tvari u njima. Te vode u pravilu imaju visoko organsko opterećenje (vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) otpadne vode pivarske industrije se kreću od 2500-4000 mg/L, a mljekarske industrije od 1500-3000 mg/L), koje je primjenom anaerobne obrade moguće sniziti do 90 %. Tako obrađene vode su, prema KPK vrijednostima, sličnije komunalnim otpadnim vodama te stoga i prihvatljivije za ispuštanje u javni kanalizacijski sustav. Uz snižavanje vrijednosti KPK, anaerobnom obradom proizvodi se bioplin, čijim je iskorištavanjem moguće supstituirati do 20 % prirodnog plina koji se koristi u proizvodnom procesu. Također, otpadnoj vodi moguće je dodavati i drugi tekući otpad (npr. kvasac, sirutka, proizvodi s isteklim rokom trajanja), koji može dodatno povećati proizvodnju bioplina do 60 %, bez negativnih posljedica na provedbu procesa. Uzimajući u obzir snižavanje pristojbi na otpadne vode i smanjenje potrošnje prirodnog plina, period povrata investicije u ovakve sustave iznosi od 3 do 5 godina što njihovu primjenu čini ekonomski opravdanom.

Ključne riječi: anaerobna digestija, bioplin, otpadna voda, energetska oporaba

Uvod

Tijekom proizvodnog procesa u prehrambenoj industriji troše se značajne količine pitke i tehnološke vode. Kao posljedica toga, proizvode se velike količine otpadnih voda, koje je potrebno obraditi prije ispuštanja u sustav javne odvodnje ili prirodni recipijent. U prošlosti, a na našim prostorima često i danas, proizvodni pogoni prehrambene industrije i industrije pića nemaju izgrađene uređaje za obradu otpadnih voda te se iste obično ispuštaju izravno u kanalizacijski sustav bez prethodne obrade. Posljedica takvog gospodarenja otpadnim vodama jest plaćanje skupih naknada komunalnim tvrtkama, koje doprinose visokim troškovima

*mario.panjicko@croteh.eu

proizvodnje. U zemljama Europske Unije (EU), navedene naknade u prosjeku iznose između 2 i 3 €/m³ otpadne vode (Zupančič i sur., 2006; Roš i Zupančič, 2010). Naknada se obično sastoji od dva dijela, dio koji se odnosi na odvodnju, koji se računa po ispuštenom m³ vode i čija je cijena fiksna (u prosjeku od 0,8 do 1,2 € po m³), te dio koji se odnosi na opterećenje, koji se računa po jasno definiranim jednadžbama, a koje se razlikuju ovisno o komunalnim poduzećima koje upravljaju komunalnom infrastrukturu, a čiji iznos u najvećoj mjeri ovisi o koncentraciji organskog opterećenja, koje se, u slučaju otpadnih voda, iskazuje parametrom kemijske potrošnje kisika (KPK). Budući da se iznosi troškova vezanih za obradu otpadnih voda mogu kretati u milijunima €, prehrambena industrija je već pred više godina počela razmatrati i uvoditi vlastitu predobradu otpadnih voda. Za otpadne vode, kod kojih su vrijednosti KPK veće od 2000 mg/L, jedna od najpogodnijih metoda predobrade otpadnih voda je svakako anaerobna obrada. Anaerobnom obradom moguće je razgraditi između 70 i 90 % organskog opterećenja te je nakon obrade moguće dobiti otpadnu vodu čije su vrijednosti KPK niže od 600 mg/L. Pored navedenog smanjenja organskog opterećenja, primjenom anaerobne obrade se također proizvodi bioplin, koji predstavlja obnovljivi izvor energije i koji može supstituirati prirodni plin, koji se koristi u proizvodnim procesima prehrambene industrije. Izgradnjom i implementacijom procesa anaerobne obrade otpadnih voda u proizvodne procese prehrambene industrije, moguće je ostvariti dvostruku korist, odnosno postići smanjenje troškova za naknade za obradu otpadnih voda te ostvariti smanjenje troškova za energiju budući da je određeni udio energije potrebne za proizvodni proces moguće proizvesti u procesu anaerobne obrade otpadnih voda (Zupančič i sur., 2006). U ovom radu predstavljeni su primjeri dobre prakse primjene procesa anaerobne obrade, koji su specifični za prehrambenu industriju i industriju pića, odnosno pivsku i mljekarsku industriju.

Karakteristike otpadnih voda pivarske i mljekarske industrije

Pivarska i mljekarska industrija proizvode visoko organsko opterećene otpadne vode, kod kojih se vrijednosti KPK kreću u rasponu između 2500 i 4000 mg/L. Otpadne vode nisu konstantnog sastava te variraju po protoku i sastavu ovisno o intenzitetu proizvodnje industrijskog procesa. U pivarskoj industriji, suvremene pivovare troše između 3,1 i 4,0 m³ vode po m³ proizvoda (piva i ostalih pića), u kojem 1 m³ vode biva ugrađen u proizvod, dok ostatak izlazi iz procesa kao otpadna voda. Kod starijih i tehnički zaostalijih pivovara, potrošnja vode doseže do čak 10 m³ vode po m³ proizvoda. Međutim, uslijed razvoja tehnologija i optimizacije potrošnje sirovina, potrošnja vode za potrebe proizvodnje značajno se smanjila. Na smanjenje potrošnje su u najvećoj mjeri utjecale optimizacije procesa pranja opreme i uređaja (engl. CIP – *Clean In Place*) s višestrukom upotrebom iste količine vode te naprednije tehnologije pranja i pripreme vode za proizvode. U najsuvremenijim pivovarama, potrošnja vode smanjena je čak i na ispod 2,0 m³, što se postiže recikliranjem i ponovnom uporabom pročišćenih otpadnih voda. Otpadne vode iz pivarske industrije čine većinom vode od pranja cijevi i posuda za varenje piva te pivske ambalaže. Nadalje, otpadne vode čine i različiti onečišćujući proizvodi, kao što su sredstva

za čišćenje i dezinfekciju. Ostali otpad i nusprodukti, kao što su kvasac, diatomejska zemlja i pivska komina odvajaju se zasebno te su obično u otpadnim vodama prisutni samo u minimalnim količinama. Količina otpadnih voda, kao i koncentracija KPK, varira u ovisnosti o intenzitetu proizvodnje. Obično su otpadne vode organski opterećenije u slučajevima kada se obavlja pranje varionice piva, odnosno manje organski opterećene, kada se obavlja punjenje piva u ambalažu. Također, količina otpadnih voda je znatno veća kod pranja staklene ambalaže, u odnosu na količine otpadnih voda koje nastaju tijekom pranja proizvodnog pogona. Otpadne vode su većinom opterećene ugljikohidratima (škrob i šećeri) te manje bjelančevinama i mastima.

U slučaju mljekarske industrije, organsko opterećenje otpadnih voda obično je niže u odnosu na otpadne vode iz pivarske industrije (vrijednosti KPK u rasponu od 1500 – 3000 mg/L). Osim toga, otpadne vode iz mljekarske industrije su i drugačijeg sastava (Demirel i sur., 2005; Buntner i sur., 2013). U otpadnim voda iz mljekarske industrije znatno je više bjelančevina i masti iako još uvijek prevladavaju ugljikohidrati, kao laktozni šećeri (Hassan i Nelson, 2012; Karadag i sur., 2015). Nadalje, mljekarska industrija je, u slučaju proizvodnje mlijeka (1,0 – 2,0 m³ vode po toni proizvoda), manje intenzivna u pogledu potrošnje vode. Kod proizvodnje ostalih proizvoda, kao što su sir, vrhnje i sladoled, potrošnja vode je obično u razini potrošnje pivarske industrije (3,0 – 4,0 m³ vode po toni proizvoda). Budući da otpadne vode sadrže više masti i bjelančevina, sadrže i više dušika i fosfora te suspendiranih čestica. Količine i koncentracije otpadnih voda također ovise o vrsti proizvodnog ciklusa, kao i o tipu CIP pranja. Otpadne vode većinom nastaju tijekom pranja proizvodnih postrojenja i dodavanjem neodgovarajućih proizvoda. Također, otpadne vode mljekarske industrije obično sadrže i sredstva za pranje i dezinfekciju. Nusprodukti se uobičajeno sakupljaju zasebno (kao npr. sirutka).

Kriteriji za odabir tehnologija biološke obrade otpadnih voda

U proizvodnim pogonima prehrambene industrije i industrije pića, u kojima je implementiran proces obrade otpadnih voda, u većini slučajeva riječ je o aerobnim procesima obrade. Jedan od razloga za to je činjenica da se aerobna razgradnja organskih tvari pri temperaturama ispod 20 °C odvija značajno brže u odnosu na razgradnju u anaerobnim uvjetima. Razlog veće brzine aerobnog procesa pri nižim temperaturama je u tome što se aerobnom razgradnjom oslobađa oko 10 puta više toplinske energije u odnosu na anaerobnu razgradnju te navedena toplinska energija održava aktivnost mikroorganizama na višoj razini. Iz tog je razloga, za održavanje visoke razine aktivnosti mikroorganizama, u anaerobne procese obrade potrebno dovoditi toplinsku energiju. Kod provedbe procesa anaerobne razgradnje, postoje tri različita temperaturna područja, koje predstavljaju raspone koji su povoljni za rast pojedinih skupina metanogenih mikroorganizama i koji imaju različitu brzinu djelovanja. Navedena temperaturna područja su psihrofilno (do 20 °C), mezofilno (20 °C – 40 °C) i termofilno područje (45 °C – 70 °C). Kod industrijskih procesa anaerobne obrade, naj zastupljenije je mezofilno temperaturno područje. Iako mezofilni mikroorganizmi mogu biti aktivni čak i pri 15 °C, mezofilni procesi se gotovo nikad ne koriste pri

temperaturama ispod 30 °C, budući da je pri nižim temperaturama brzina razgradnje procesa preniska za ekonomski održiv proces. Termofilno područje se vrlo rijetko upotrebljava u procesima obrade otpadnih voda, prvenstveno uslijed izrazito visokih potreba za toplinskom energijom, ali i nestabilnosti procesa. Anaerobnim procesima se, u prosjeku, može postići razgradnja KPK otpadnih voda prehrambene industrije od 70 – 90 %, što najčešće ipak nije dostatno za ispušt otpadnih voda u prirodni recipijent. U većini slučajeva je, nakon procesa anaerobne obrade, potrebno provesti aerobnu obradu. Ukoliko pojedino industrijsko postrojenje na vlastitom uređaju za pročišćavanje nema implementiran i stupanj aerobne obrade, anaerobno obrađena otpadna voda mora se ispuštati u javni kanalizacijski sustav, gdje se u konačnici otpadna voda prehrambene industrije aerobno obrađuje zajedno s komunalnim otpadnim vodama. Značajke, koje u najvećem broju slučajeva definiraju tehnologiju obrade otpadnih voda su koncentracija KPK i temperatura otpadne vode. Budući da je u anaerobne procese potrebno dovoditi toplinu kako bi se postigla željena procesna temperatura, temperatura same otpadne vode je izrazito važna pri određivanju tehnologije obrade. Ukoliko otpadna voda već ima temperaturu od 30 - 40 °C, tada organsko opterećenje (KPK) nije od prevelikog značaja, odnosno gotovo svaku takvu otpadnu vodu moguće je obrađivati anaerobno, budući da nema većih potreba za dovođenjem dodatne topline. Ukoliko je temperatura otpadne vode niža od 30 °C, tada se toplinska energija, koju je potrebno dovoditi u proces, najčešće osigurava iz bioplina proizvedenog anaerobnom obradom. Takva potreba za toplinskom energijom naziva se i parazitnom potrebom. Jedan od čimbenika, koji u velikoj mjeri određuje granicu isplativosti anaerobnog procesa jest omjer ukupnog proizvedenog bioplina i količina bioplina potrebnog za osiguravanje toplinske energije za potrebe samog procesa obrade. U slučajevima kada su temperatura i organsko opterećenje (KPK) otpadnih voda preniske, proces anaerobne obrade najčešće nije održiv te se tada, kao optimalno rješenje, nameće primjena aerobnog procesa obrade. S druge strane, primjenom regeneracije topline, moguće je osigurati i pri nižim temperaturama i organskim opterećenjem na održivi način primijeniti procese anaerobne obrade. Jedna od metoda, kojom je moguće odrediti količinu bioplina i energetske vrijednosti otpadne vode, a koja proizlazi iz organskog opterećenja, jest analiza anaerobne biorazgradivosti sukladno normi ISO 11734. U velikoj većini slučajeva, otpadne vode iz prehrambene industrije zadovoljavaju uvjete za primjenu anaerobne obrade otpadnih voda. Obično se temperatura otpadnih voda iz pivovara ili mljekara kreće između 26 i 33 °C, ovisno o godišnjem dobu, dok su vrijednosti KPK dovoljno visoke da je, uz primjenu regeneracije topline, parazitne potrebe procesa moguće smanjiti na manje od 5 %.

Anaerobna obrada otpadnih voda

Postrojenja za anaerobnu obradu otpadnih voda

Shema procesa anaerobne obrade otpadnih voda prehrambene industrije prikazana je na Slici 1. Osnovni dijelovi postrojenja su:

Rotacijsko sito ili primarni taložnik: Prikupljene otpadne vode uvode se najprije u proces mehaničke obrade. Tijekom ovog procesa iz otpadne vode provodi se uklanjanje čvrstih čestica. U pivarskoj industriji vrlo se rijetko upotrebljava primarni taložnik, budući tada koagulacija i flokulacija nisu učinkovite, pogotovo ukoliko se iz otpadne vode prethodno uklanjaju kvasac i diatomejska zemlja. U tom slučaju se najčešće upotrebljava rotacijsko sito, u kojem se provodi uklanjanje čvrstih čestica iz otpadnih voda, kao što su papir od naljepnica, slamke, dio pivske komine, itd. Otpadnim vodama iz pivarske industrije se, prolaskom kroz sito, vrijednosti KPK najčešće ne snižavaju. S druge strane, u slučaju mljekarskih otpadnih voda, gdje je uslijed visokih koncentracija masti i bjelancevina u otpadnoj vodi flokulacija mnogo učinkovitija te je istom moguće ukloniti čak od 40 – 60 % KPK. Navedenim postupkom postiže se značajno smanjenje organskog opterećenja te otpadna voda postaje bolje razgrađiva. Takav sustav se u prošlosti mnogo češće primjenjivao, budući da se smatralo kako se otpadne vode s visokim udjelom čestica masti teško razgrađuju primjenom granulirane anaerobne biomase, koja sadrži anaerobne mikroorganizme. U takvim slučajevima proizvodile su se značajne količine mulja, koje predstavljaju trošak za industriju. Navedeni mulj je vrlo dobro anaerobno razgrađiv te predstavlja idealan supstrat za biopliniska postrojenja. Iz tog se razloga, posljednjih godina i u obradi otpadnih voda mljekarske industrije izbjegava primjena procesa taloženja, budući da se navedene čestice, kada su dovoljno dobro suspendirane, mogu razgraditi primjenom prilagođenih anaerobnih reaktora s nižim opterećenjem.

Egalizacijski spremnik. Budući da proizvodnja otpadnih voda nije konstantna i s vremenom značajno varira, neophodna je primjena egalizacijskog spremnika, u kojem se organsko opterećenje ujednačava i omogućava provođenje ujednačenijeg doziranja u daljnji proces obrade.

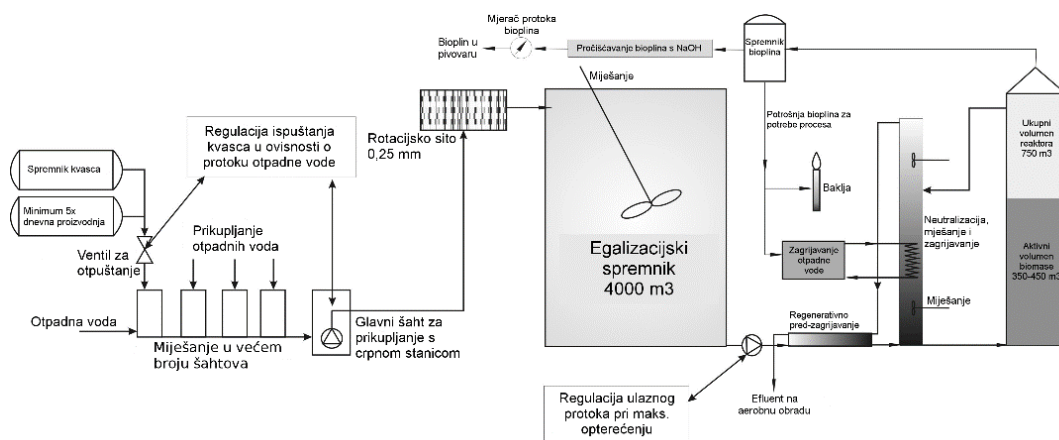
Regeneracijski izmjenjivač topline. Regeneracijski izmjenjivač topline služi za prethodno zagrijavanje sirovih otpadnih voda niže temperature pomoću obrađene vode više temperature koja se dobavlja iz kondicionera.

Kondicioner. Kondicioner se koristi za neutralizaciju otpadnih voda na pH vrijednost od 6,5 - 7,0 te za dodatno zagrijavanje otpadnih voda na radnu temperaturu reaktora. Otpadne vode iz pivarske industrije (pH = 4,0 – 5,5) i iz mljekarske industrije (pH = 5,5 – 6,5) su kisele te ih je prije uvođenja u proces obrade potrebno neutralizirati, budući da su anaerobni procesi vrlo osjetljivi na pH vrijednosti koje nisu oko pH neutralnog. Danas je pravilo da su ovakvi sustavi automatizirani i regulirani na osnovu pH vrijednosti u reaktoru, koja se mora kretati između 6,8 i 7,2 te se na osnovu pH vrijednosti unutar reaktora prilagođava i pH vrijednost kondicionera, koja je uvijek niža od pH vrijednosti unutar reaktora. Za neutralizaciju se najčešće upotrebljava natrijev hidroksid (NaOH) ili, u izvanrednim slučajevima, HCl, ukoliko su otpadne vode lužnate.

Anaerobni reaktor. U svrhu obrade otpadnih voda i razgradnje organskog opterećenja, koriste se anaerobni reaktori s granuliranom biomasom i s protokom otpadne vode od dna reaktora prema vrhu (Alvarado-Lassman i sur., 2008; Baloch i sur., 2007). Komercijalni reaktori, koji se najčešće upotrebljavaju za obradu otpadnih voda iz prehrambene industrije

su protustrujni reaktori sa slojem mulja (engl. UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) i protustrujni reaktori s proširenim slojem mulja (engl. EGSB - *Expanded Granular Sludge Bed*) (Zoutberg i De Been, 1997). Proizvodnja piva nije konstantna tijekom godine već je specifična po mjesecima. Mjeseci s najvećom proizvodnjom piva su ljetni mjeseci (lipanj – kolovoz) te prosinac. Uređaj za obradu otpadnih voda mora biti dimenzioniran na najveće opterećenje. Dimenzioniranje reaktora je u najvećoj mjeri ovisno o dva parametra, a to su organsko i hidrauličko opterećenje. Inženjerske vrijednosti za maksimalno organsko opterećenje iznose $16 \text{ kg}_{\text{KPK}}/\text{m}^3_{\text{R}}/\text{dan}$, a maksimalno hidrauličko opterećenje iznosi oko $3 \text{ m}^3_{\text{otv}}/\text{m}^3_{\text{R}}/\text{dan}$.

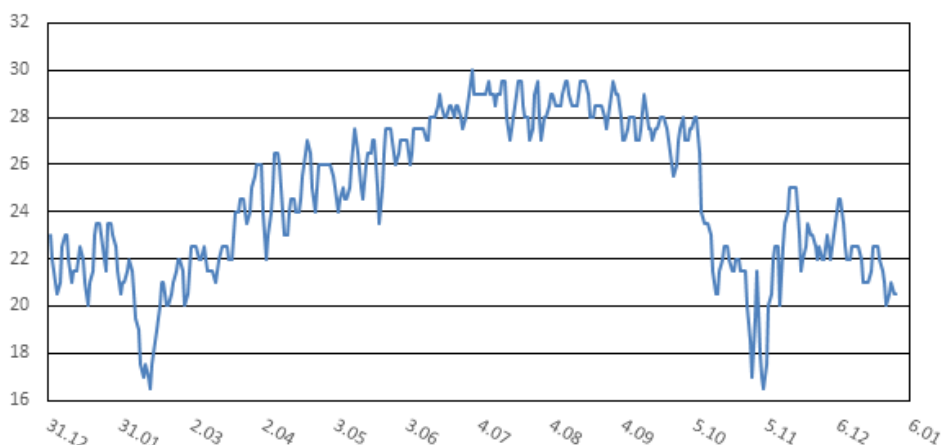
Ostali važni dijelovi postrojenja su **spremnik bioplina**, **oprema za obradu bioplina**, posebno oprema za odsumporavanje i odvlaživanje te **kotao za dodatno zagrijavanje otpadne vode**. Obrada bioplina prije njegovog energetskog iskorištavanja od izrazitog je značaja budući da bioplin proizveden iz otpadnih voda iz prehrambene industrije, gotovo uvijek sadrži zasićenu vlagu te obično između 3000 i 8000 ppm H_2S . Tijekom izgaranja, iz H_2S nastaje H_2SO_4 , koji može uzrokovati štetu na opremi. Ukoliko oprema nije projektirana za kisele uvjete, kotlovi konvencionalne izvedbe (za prirodni plin) najčešće ne mogu podnijeti takve uvjete dulje od 12 mjeseci, nakon čega je potreban potpuni remont. Iz tog razloga, primjena odsumporavanja bioplina ima vrlo značajnu ulogu u smanjenju troškova za održavanje opreme.



Slika 1. Shema postrojenja za anaerobnu obradu otpadnih voda
Fig 1. Anaerobic wastewater treatment plant schematic

Proceedings**Rad postrojenja za anaerobnu obradu otpadnih voda prehrambene industrije na primjeru pivarske industrije**

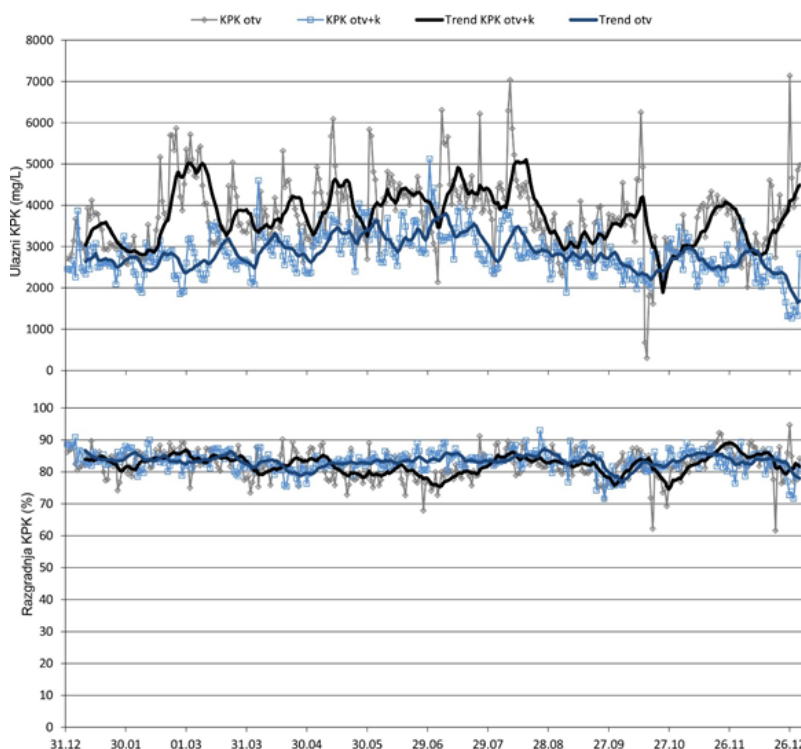
U ovom radu predstavljen je primjer obrade otpadnih voda iz jedne regionalne pivovare, koja godišnje proizvodi 1 milijun hL piva. Navedena pivovara prosječno proizvodi oko 400 000 m³ otpadnih voda godišnje, s prosječnom vrijednošću KPK od 2500 mg/L. Temperature otpadnih voda navedene pivovare na ulazu u postrojenje za obradu otpadnih voda bile su niže od uobičajene, budući da je udaljenost uređaja za obradu od pivovare veća nego je to uobičajeno pa se voda, od izlaza iz proizvodnog procesa do uređaja za obradu ohladi za 3 – 8 °C, ovisno o godišnjem dobu (Slika 2). Iz tog razloga, uređaj za anaerobnu obradu otpadnih voda u ovom je slučaju koristio više parazitne topline za održavanje procesa nego je to uobičajeno.

**Slika 2.** Temperatura otpadne vode iz pivarske industrije**Fig. 2.** Brewery wastewater temperature

Vrijednosti KPK su se kretale u očekivanim granicama, ali su značajno varirale, između 1500 i 5200 mg/L (Slika 3), što ukazuje na visoke fluktuacije vrijednosti KPK, posebno uzevši u obzir činjenicu da su vrijednosti KPK mjerene iza egalizacijskog spremnika. Takve fluktuacije pripisuju se različitim proizvodnim procesima, koji su se odvijali u različito godišnje doba. Učinkovitost razgradnje KPK razmatranog postrojenja iznosila je 83,3 %, što ukazuje na visok učinak anaerobnog procesa (Slika 3). Nadalje, nisu ustanovljene veće fluktuacije u učinkovitosti razgradnje KPK, međutim, ustanovljeno je da je tijekom mjeseci u kojima je proizvedena otpadna voda s visokim opterećenjem, učinkovitost razgradnje bila nešto niža.

18th March 2016

Osijek, Croatia

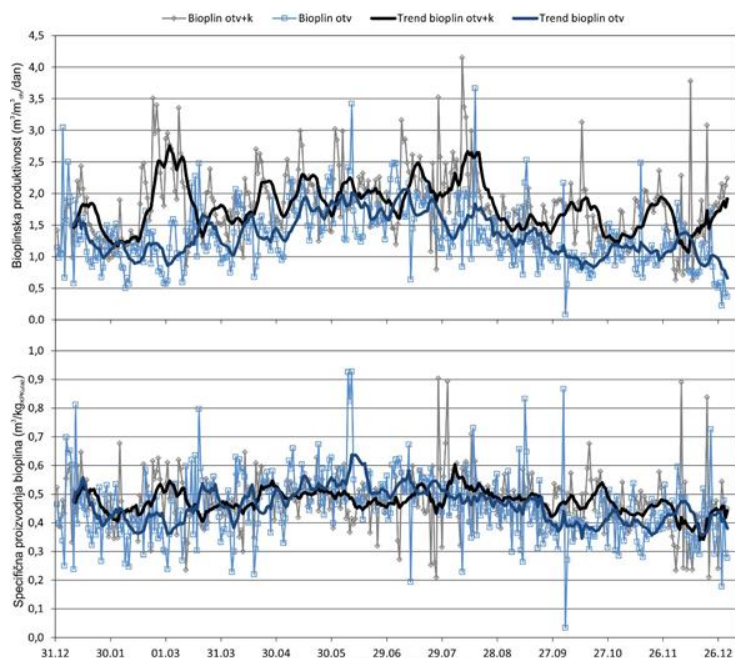


Slika 3. Vrijednosti KPK tijekom procesa anaerobne obrade otpadnih voda pivarske industrije
Fig. 3. COD values during anaerobic digestion of brewery wastewater

Bioplinska produktivnost iznosila je između 0,5 i 3,7 m³/m³_{otv}/dan, što također ukazuje na velike fluktuacije proizvodnje. Pomoću spremnika bioplina bilo je moguće ublažiti navedene fluktuacije, kako se uslijed prevelike proizvodnje, bioplin ne bi morao spaljivati na sigurnosnoj baklji. Volumen spremnika bioplina iznosio između 100 i 500 m³. Prosječna produktivnost bila je 1,334 m³/m³_{otv}/dan s koncentracijom metana od 78 %, što ukazuje na to da su otpadne vode vrijedan supstrat, budući da donose više od 1 m³ metana po m³ otpadne vode. Specifična proizvodnja bioplina iznosila je u prosjeku 0,458 m³/kg_{KPK_{ulaz}}, što je u granicama očekivanog. Budući da je temperatura otpadnih voda bila niža od uobičajene, viši je i udio bioplina, kojeg je bilo potrebno iskoristiti za zagrijavanje otpadnih voda na temperaturu reaktora od 33 °C. Na Slici 5 prikazana je upotreba bioplina za grijanje otpadne vode pivarske industrije po mjesecima. Prosječno je godišnje, za izravno zagrijavanje otpadnih voda, bilo potrebno 32,9 % proizvedenog bioplina, dok je u slučaju korištenja regeneratorsa, koji je sastavni dio uređaja, potreba za toplinskom energijom iz proizvedenog bioplina smanjena na 15,7 %. Navedeno smanjenje potrošnje proizvedenog bioplina za zagrijavanje otpadne vode na godišnjem nivou iznosi oko 95 000 m³,

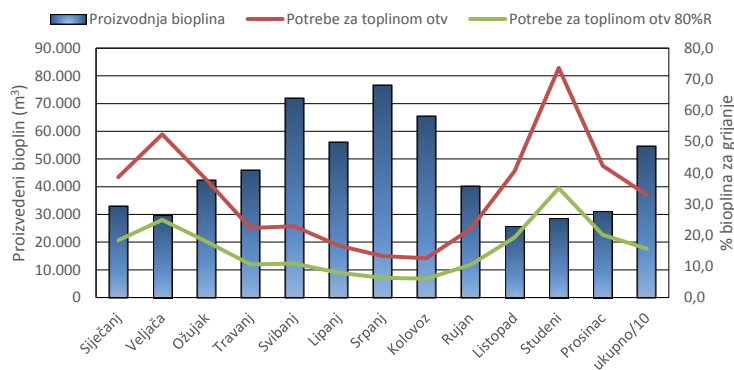
Proceedings

što predstavlja uštedu od oko 35 000 €, budući se proizvedenim bioplinom supstituira prirodni plin. Kako komercijalna cijena takvih regeneratora iznosi oko 50 000 €, period povrata investicije u ugradnju regeneratora je izrazito kratak.



Slika 4. Proizvodnja bioplina kod obrade otpadnih voda

Fig. 4. Biogas production during wastewater treatment

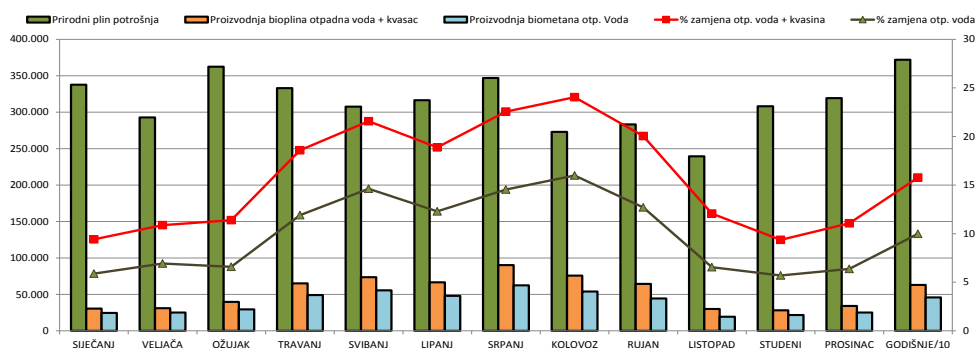


Slika 5. Potrošnja bioplina za zagrijavanje otpadnih voda

Fig. 5. Biogas consumption for wastewater heating

Proizvedeni bioplin optimalno je koristiti izravno u procesu proizvodnje, budući da u procesu proizvodnje postoje velike potrebe za toplinskom energijom. Iako u literaturi postoje podaci o tome kako je energetske iskoristavanjem proizvedenog bioplina moguće zamijeniti 20 % prirodnog plina korištenog u proizvodnom procesu (Kormelinck, 2003), iskustva pokazuju kako je navedeni udio zamjene niži. U slučaju primjera iz ovog rada, proizvedenim bioplinom zamijenjeno je 10 % prirodnog plina u proizvodnji piva (Slika 6). Međutim, ukoliko se promatraju mjeseci s najvećom proizvodnjom, udio zamjene prirodnog plina iznosio je i do 16 %.

U slučaju pivovare primjera iz ovog rada, izgradnja uređaja za anaerobnu obradu otpadnih voda bila je ekonomski isplativa. Smanjenjem naknade za 1 - 2 € po m³ otpadne vode te uštedom od oko 1 m³ prirodnog plina po m³ otpadne vode, ostvarena je ukupna ušteda od 1,5 do 2,5 € po m³ otpadne vode, čime se na godišnjoj razini ostvaruje ušteda od 600 000 € - 1 000 000 €. Uz cijenu uređaja od 3 - 5 milijuna €, povrat investicije iznosi od 3 - 8 godina, što je za takve uređaje vrlo povoljno.



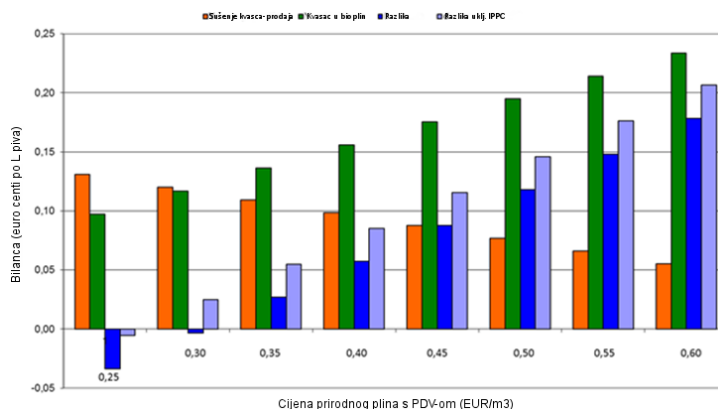
Slika 6. Zamjena prirodnog plina proizvedenim bioplinom

Fig. 6. Biogas/Natural gas substitution quantities and rates

Primjer iz mljekarske industrije vrlo je sličan (u nastavku su predstavljene samo prosječne vrijednosti). Manja regionalna mljekara, s godišnjim količinama otpadnih voda od oko 280 000 m³ sa prosječnom vrijednošću KPK od 1680 mg/L i prosječnom temperaturom otpadnih voda od 32 °C, uređajem za anaerobnu obradu otpadnih voda proizvodi 220 000 m³ bioplina godišnje (uz prosječnu koncentraciju metana od oko 60 %). Proizvedenim bioplinom zamjenjuje se do 20 % toplinske energije potrebne za proces proizvodnje u mljekari. U budućnosti je planirano proširenje dijela uređaja kako bi se omogućilo korištenje bioplina za pogon vlastitog voznog parka. Implementacijom navedenog rješenja planirano je smanjenje potrošnje Diesel goriva za oko 100 000 L godišnje, koji se troši u vlastitom voznom parku. I u ovom se slučaju primjena procesa anaerobne obrade otpadnih voda pokazala kao ekonomski isplativom.

Dodavanje dodatnih supstrata u otpadnu vodu

U prehrambenoj industriji, proizvode se značajne količine tekućih ili polu-tekućih-viskozni supstrata, koji se samostalno (kao mono-supstrati) ne mogu obraditi u uređajima za anaerobnu obradu otpadnih voda. Jedan od glavnih razloga je što navedeni supstrati imaju izrazito visoko organsko opterećenje (npr. kvasac u pivarskoj industriji ima KPK 270 000 mg/L, dok sirutka u mljekarskoj industriji ima KPK 80 000 mg/L). Nadalje, u mljekarskoj industriji postoji više proizvoda, koji se vraćaju proizvođaču, u slučajevima kada im je istekao rok trajanja. Jogurti i mlijeko imaju KPK od oko 200 000 mg/L. Postoji više istraživanja, provedenih u svrhu povećanja prinosa bioplina iz otpadnih tokova iz prehrambene industrije (Bocher i sur., 2008; Agler i sur., 2010). Većinu nusprodukata iz prehrambene industrije, moguće je dodati otpadnoj vodi, budući se isti proizvode u značajno manjim količinama u usporedbi s količinama otpadnih voda te njihov udio ne predstavlja više od 0,5 - 1 % hidrauličnog opterećenja. Iako se njihovim dodavanjem u otpadne vode postiže visoko razrjeđenje, povećanje organskog opterećenja je značajno. I u primjeru pivovare i dodatka kvasca te mljekare i dodatka sirutke i ostalih nusprodukata mljekare u otpadne vode, postiže se povećanje vrijednosti KPK a time i organskog opterećenja od 40 do 60 %. Ovaj, vrlo značajan porast, mogao bi na uređajima ugroziti siguran i stabilan rad. Ukoliko uređaj ima kapacitet dovoljan da podnese takav porast opterećenja, tada se navedeni nusprodukti mogu dodavati otpadnoj vodi bez većih poteškoća po proces obrade. Međutim, potrebno je napomenuti, da svaki nusprodukt ima različita svojstva, koja je potrebno odrediti, kako njihovo dodavanje ne bi negativno djelovalo na rad uređaja za obradu otpadnih voda. U provedenom istraživanju (Zupančič i sur., 2012), pivarskoj otpadnoj vodi dodavan je kvasac te i nakon dugogodišnjeg rada (Zupančič i sur., 2016) nisu ustanovljeni negativni utjecaji na rad uređaja. Slike 3 - 6 prikazuju rezultate procesa anaerobne obrade otpadne vode iz pivarske industrije u koju je dodavana cjelokupna količina kvasca, koji se proizvodio u pivovari. Povećanjem organskog opterećenja i KPK od 40 % uzrokovalo je i povećanje proizvodnje bioplina do 40 %. Razgradnja KPK se sa 83,3 % smanjila na 82,2 %, što je statistički nesigifikantno. Prosječna specifična proizvodnja bioplina se neznatno povećala na 0,474 m³/kg_{KPK_{ulaz}}, dok je biopliniska produktivnost iznosila 1,794 m³/m³_{otv}/dan. U konačnici, na Slici 6 prikazan je udio zamjene prirodnog plina s proizvedenim bioplinom koji je prosječno iznosio 16 %, odnosno povećanje udjela zamjene prirodnog plina za 60 % u odnosu na bioplin proizveden samo obradom otpadne vode. Maksimalni stupanj zamjene iznosio je čak 25 % tijekom ljetnih mjeseci. Takav način dodavanja nusprodukata u proces anaerobne obrade otpadnih voda donosi značajnu dobit, budući da se njihovim dodavanjem hidraulički uvjeti nisu značajno promijenili te iz tog razloga nije bilo potreba za dodatnom toplinskom energijom za zagrijavanje te se sav dodatni proizvedeni bioplin mogao energetski iskoristiti u pivovari. Također, ukoliko se u pivovari provodi sušenje kvasca, moguće je ostvariti dodatne uštede na potrošnji prirodnog plina. Slika 7 prikazuje ekonomsku bilancu kvasca korištenog za proizvodnju bioplina u odnosu na provedbu sušenja i prodaje kvasca kao stočne hrane.



Slika 7. Ekonomska bilanca proizvodnje bioplina dodavanjem kvasca otpadnoj vodi u usporedbi sa sušenjem i prodajom kvasca

Fig. 7. Economic balance of biogas production by yeast addition in comparison to the drying and selling of the waste yeast

Na navedenu bilancu u najvećoj mjeri utječe cijena prirodnog plina, budući da se uštede u najvećoj mjeri ostvaruju uslijed korištenja bioplina i sušenja kvasca. Ekonomski učinak, odnosno ostvarene uštede, na primjeru pivovare iz ovog rada, iznosile su do 100 000 € godišnje, što donosi dodanu vrijednost od 0,2 euro centa po L proizvedenog piva.

Također bi se, u primjeru iz mljekarske industrije, moglo utvrditi kako bi se dodavanjem suvišne sirutke (koja se u primjeru mljekarske industrije iz ovog rada ne vodi na obradu) te ostalih nusprodukata, proizvodnja bioplina mogla čak i udvostručiti. Teoretski izračun pokazuje vrlo povoljne pretpostavke, koje je potrebno potvrditi ispitivanjima.

Zaključci

Iz iskustava i dosadašnjih istraživanja moguće je zaključiti da je primjena anaerobne obrade otpadnih voda u prehrambenoj industriji ekonomski opravdana te ekološki u skladu sa suvremenim standardima. U velikom broju segmenata nadilazi konvencionalne metode aerobne obrade otpadnih voda, kod kojih su troškovi znatno viši uslijed primjene aeracije i proizvodnje izrazito velikih količina mulja kojeg je najčešće potrebno predavati vanjskim koncesionarima radi konačnog zbrinjavanja, što predstavlja značajan dodatni trošak. U predstavljanim primjerima pokazano je da je implementacijom procesa anaerobne obrade otpadnih voda u procese proizvodnje prehrambene industrije moguće ostvariti uštede na potrošnji toplinske energije do čak 25 %. Ugradnjom uređaja za anaerobnu obradu ostvaruju se uštede na troškovima za naknade za obradu otpadnih voda i troškovima za

Proceedings

prirodni plin. Na takav način moguće je ostvariti povrat investicije u izgradnju uređaja za anaerobnu obradu u periodu od 5 do 8 godina. Ekonomske pokazatelje moguće je još dodatno poboljšati ukoliko se tijekom anaerobne obrade, otpadnoj vodi dodaju nusprodukti. Uz gotovo nepromijenjene procesne uvjete, uslijed povećanja proizvodnje bioplina, moguće je navedene uštede povećati za dodatnih 60 %.

Literatura

- Agler, M.T., Aydinkaya, Z., Cummings, T.A., Beers, A.R., Angenent, L.T. (2010): Anaerobic digestion of brewery primary sludge to enhance bioenergy generation: A comparison between low- and high-rate solids treatment and different temperatures, *Bioresour. Technol.* 101, 5842-5851.
- Alvarado-Lassman, A., Rustrián, E., García-Alvarado, M.A., Rodríguez-Jiménez, G.C., Houbbron, E. (2008): Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors, *Bioresour. Technol.* 99, 3009-3015.
- Baloch, M.I., Akunna, J.C., Collier, P.J. (2007): The performance of a phase separated granular bed bioreactor treating brewery wastewater, *Bioresour. Technol.* 98, 1849-1855.
- Bocher, B.T., Agler, M.T., Garcia, M.L., Beers, A.R., Angenent, L.T. (2008): Anaerobic digestion of secondary residuals from an anaerobic bioreactor at a brewery to enhance bioenergy generation, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35, 321-329.
- Buntner D., Sánchez A., Garrido J.M. (2013): Feasibility of combined UASB and MBR system in dairy wastewater treatment at ambient temperatures, *Chem. Eng. J.* 230, 475-481.
- Demirel, B., Yenigun, O., Onay, T.T. (2005): Anaerobic treatment of dairy wastewaters: A review, *Process Biochem.* 40, 2583-2595.
- Hassan A.N., Nelson B.K. (2012): Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater, *J. Dairy Sci.* 95, 6188-6203.
- Karadag D., Köroğlu O.E., Ozkaya B., Cakmakci M. (2015): A review on anaerobic biofilm reactors for the treatment of dairy industry wastewater, *Process Biochem.* 50, 262-271.
- Kormelinck, V.G. (2003): Optimum wastewater treatment at Paulaner Munich, *Brauwelt Int.* 6, 387-390.
- Roš M., Zupančič, G.D. (2010): Čiščenje odpadnih voda. U *Ekotehnologije in trajnostni razvoj* 1, zv. 3, Visoka šola za varstvo okolja, Velenje, Slovenija, str. 330.
- Zoutberg, G.R., de Been, P. (1997): The Biobed® EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) system covers shortcomings of the upflow anaerobic sludge blanket reactor in the chemical industry, *Water Sci. Technol.* 35, 183-187.
- Zupančič, G.D., Roš, M., Klemenčič, M., Oset, M., Marinšek-Logar, R. (2016) Biogas production from brewery yeast in an EGSB reactor, *Brauwelt Int.* 34, 108-113.
- Zupančič, G.D., Škrjanec, I., Marinšek-Logar, R. (2012) Anaerobic co-digestion of excess brewery yeast in a granular biomass reactor to enhance the production of biomethane, *Bioresour. Technol.* 124, 328-337.
- Zupančič, G.D., Vrtovšek, J., Stražišcar, M., Roš, M. (2006) Energy recovery with biogas production from brewery wastewater. U: IX. World renewable energy congress, Florence, Italy.

ANAEROBIC TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM FOOD AND BEVERAGE INDUSTRY: FEASIBILITY AND EXPERIENCE

Mario Panjičko^{1*}, Gregor D. Zupančič¹, Gordana Šelo², Mladen Franjo³

¹Sustainable Technologies Development Centre Ltd, D. Golika 63, HR-10000 Zagreb, Croatia

²Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

³Brodarski institute Ltd., Av. V. Holjevca 20, HR-10000 Zagreb, Croatia

Review paper

Summary

In this paper the feasibility of anaerobic treatment of wastewater from brewery and dairy industry is presented. In most cases such wastewaters are discharged into the public sewer system or treated by aerobic biological methods. With increasing energy prices and popularization of renewable energy sources, the anaerobic treatment is increasingly being considered due to wastewaters high organic matter content. These wastewaters generally have high organic load (COD values between 2500-4000 mg/L and 1500-3000 mg/L for brewery and dairy wastewater respectively), which can be reduced up to 90% with the application of anaerobic treatment. According to COD values the treated wastewater are more similar to the municipal wastewater and are more suitable for discharge in the public sewer system. In addition to COD reduction, biogas produced during anaerobic treatment can substitute up to 20% of natural gas in the production process. Moreover, other liquid waste (e.g. yeast, whey and spoiled liquid products) can be added to the wastewater, which can further increase the biogas production up to 60%, without adverse effects to the anaerobic process. Considering the reduction in environmental taxation and natural gas use the payback period of such systems is 3 to 5 years, which makes such application feasible.

Keywords: anaerobic digestion, biogas, energy recovery, wastewater

IONSKA KROMATOGRAFIJA U ANALIZI VODA

UDK: 628.161.2 : 543.544.14

Jelena Perić Ivanagić*, Josipa Kosić-Vukšić, Sonja Tolić

*Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10000 Zagreb, Hrvatska
Znanstvena bilježnica*

Sažetak

Ionska kromatografija je tekućinska kromatografija odvajanja iona pomoću separacijske kolone i primarno se primjenjuje za određivanje smjese aniona i kationa, kako organskih tako i anorganskih. Ionsko-kromatografski proces odvajanja temelji se na ionskoj izmjeni na stacionarnoj fazi s aktivnim pozitivno ili negativno nabijenim funkcionalnim skupinama, na osnovi različitih afiniteta prema nepokretnoj fazi.

Tradicionalno se za eluciju aniona koriste vodene otopine karbonatnih soli (najčešće NaHCO_3 i Na_2CO_3) u različitim omjerima, dok se kationi analiziraju prvenstveno primjenom kompleksirajućih agensa, kiselih eluenta kao što je dipikolinska kiselina. Detekcija (identifikacija i kvantifikacija) ispitivanih iona vrši se pogodnim detektorom, najčešće konduktometrijskim, u kombinaciji sa supresorom (anioni), čija je uloga smanjiti električnu vodljivost eluenta, odnosno povećati signal analita.

Ionska se kromatografija odlikuje visokom osjetljivošću, preciznošću, kratkim vremenom analize, mogućnošću istovremenog određivanja aniona i kationa, kao i malim volumenom uzorka potrebnim za analizu. Upravo su ovo razlozi zbog kojih je ionska kromatografija kao analitička tehnika zamijenila većinu „mokrih“ kemijskih tehnika određivanja ionskih vrsta u vodi za ljudsku potrošnju, površinskoj, podzemnoj te otpadnoj vodi (Karim et al., 2008).

Ključne riječi: ionska kromatografija, anioni, kationi, konduktometrijski detektor

Uvod

Manje od 1 % svih voda u svijetu čini slatka voda dostupna za konzumaciju, što je čini izrazito dragocjenim resursom. Uzevši u obzir sve veći porast svjetskog stanovništva, kao i činjenicu kako je dostupnost vode odgovarajuće kvalitete u dostatnim količinama neophodna za život ljudskih bića, potreba za učinkovitom kontrolom kvalitete vode sve je veća.

Kvaliteta vode za ljudsku potrošnju kontinuirano se prati, a razine onečišćenja predmet su stalne revizije, kako bi se osigurala zdravstveno ispravna voda. Pozornost se također posvećuje površinskim i podzemnim vodama, kao najvećem izvoru svježje vode. Otpadne vode industrijskih postrojenja izvor su različitih i po život opasnih zagađenja koja vrlo lako mogu dospjeti u podzemne, površinske i vode za ljudsku potrošnju.

*Jelena.Peric-Ivanagic@stampar.hr

Kontrola zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju definirana je Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13), Zakonom o izmjenama i dopunama zakona o vodi za ljudsku potrošnju (NN 64/15), Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13), Pravilnikom o izmjenama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 141/13) i Pravilnikom o izmjenama i dopunama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 128/15), koji definiraju parametre, učestalost uzimanja uzoraka te vrste i opseg analize uzoraka vode za ljudsku potrošnju po vodoopskrbnim sustavima kao i maksimalno dozvoljene koncentracije za ispitivane pokazatelje (MDK). Površinske i otpadne vode pokrivene su Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) te Uredbom o standardu kakvoće vode (73/13 i 151/14), odnosno Uredbom o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda (78/15).

Brzu i kvalitetnu analizu uzoraka vode pruža ionska kromatografija. Riječ je o tekućinskoj kromatografiji, analitičkoj tehnici koja omogućuje odvajanje iona pomoću separacijske kolone te se koristi za određivanje smjese aniona i kationa u vodama. Ionsko-kromatografski proces odvajanja temelji se na ionskoj izmjeni na stacionarnoj fazi s aktivnim pozitivno ili negativno nabijenim funkcionalnim skupinama, na osnovi različitih afiniteta prema nepokretnoj fazi. Analiza aniona provodi se uz dodatak supresora, čija je uloga smanjiti vodljivost eluensa, odnosno povećati signal analita. Prilikom analize kationa nije svojstveno primjenjivati supresor, obzirom kako isti u tom slučaju postaju manje osjetljivi. Konduktometrijski detektor, koji se najčešće upotrebljava, omogućuje vrlo jasnu identifikaciju i kvantifikaciju traženih analita.

Najčešće korištena pokretna anionska faza jesu smjese natrijeva karbonata, Na_2CO_3 i natrijeva hidrogenkarbonata, NaHCO_3 , u različitim omjerima. Kao kationski eluens primjenjuju se otopine slabih kiselina sa kompleksirajućim agensom.

Materijali i metode

Aparatura

Za potrebe analize koristi se ionski kromatograf Methrom 761 Compact IC, čije komponente čine: spremnik za eluens, IC pumpa, autosampler, sistem injektiranja uzoraka, pretkolone, kolone (za separaciju aniona i kationa), konduktometrijski detektor te PC sa odgovarajućim softwareom (IC Net 2.3.).

Reagensi

Otapanjem bezvodnog natrijevog karbonata i natrijevog hidrogen karbonata p.a. čistoće u ultra čistoj vodi, čija vodljivost mora biti $\leq 0,1 \mu\text{S/cm}$, pripremljene su otopine koncentracije 1,8 mmol/L, odnosno 1,7 mmol/L. Spomenuta otopina koristi se kao

Proceedings

anionski eluens. Vodljivost anionskog eluensa nakon kemijske supresije iznosi oko 16 $\mu\text{S/cm}$. Kationski eluens priprema se otapanjem dipikolinske kiseline u ultra čistoj vodi, uz dodatak 3,4 mL 1 mmol/L nitratne kiseline, a vodljivost je između 700 $\mu\text{S/cm}$ i 800 $\mu\text{S/cm}$. Prije upotrebe otopine eluensa se degaziraju te filtriraju kroz filter veličine pora 0,45 μm . Kao otopina za regeneraciju koristi se razrijeđena sumporna kiselina, koncentracije 50 mmol/L.

Željene koncentracije otopina standarda pripremaju se razrjeđivanjem komercijalno dostupnih štok otopina, masene koncentracije γ (analit) = 1000 mg/L.

Priprema uzorka

Izmjeri se vodljivost i pH vrijednost uzorka vode kako bi se utvrdilo je li isti potrebno razrjeđivati, obzirom na raspon tolerancije vrijednosti pH i elektrovodljivosti kolone (vodljivost do 1000 $\mu\text{S/cm}$ ne iziskuje razrjeđivanje uzorka). Svi se uzorci prije analize ionskom kromatografijom filtriraju kroz filter veličine pora 0,45 μm zbog prevencije adsorpcije kationa na suspendiranim česticama i sprječavanja konverzije kationa pod utjecajem bakterija. Prilikom filtriranja prvi dio filtrata se odbacuje kako bi se izbjeglo onečišćenje uzorka.

Rezultati i rasprava

Kromatografski uvjeti opisani su Tablicom 1. Kromatogrami standardnih kalibracijskih otopina aniona i kationa prikazani su na Slikama 1 i 2. Kalibracija je provedena metodom vanjskog standarda pri sedam različitih koncentracija standarda kako bi se „pokrile“ očekivane koncentracije pojedinog analita u realnim uzorcima. Dobiveni kalibracijski pravac mora zadovoljiti kriterij linearnosti $k \geq 0,999$. Identifikacija kationa i aniona provodi se usporedbom retencijskih vremena standardnih otopina. Potrebno je svakako uzeti u obzir kako na retencijska vremena mogu utjecati koncentracija i vrsta uzorka (matriksa). Površina (ili visina) pika proporcionalna je koncentraciji traženog analita, i to prema relaciji (1).

$$\gamma_i = \frac{y_i \times a_0}{b_i}$$

gdje su:

y_i – izmjerena vrijednost površine ili visine pika (mm^2 , mm)

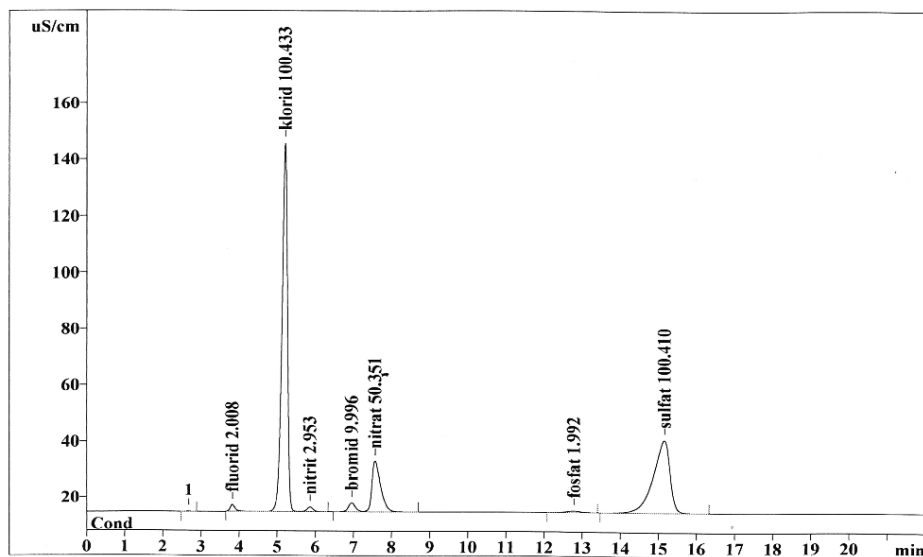
b_i – nagib kalibracijskog pravca ($\text{mm}^2\text{L/mg}$, mmL/mg)

a_0 – odsječak na ordinati kalibracijskog pravca (mm^2 , mm)

Tablica 1. Kromatografski uvjeti za određivanje aniona i kationa u u uzorcima voda

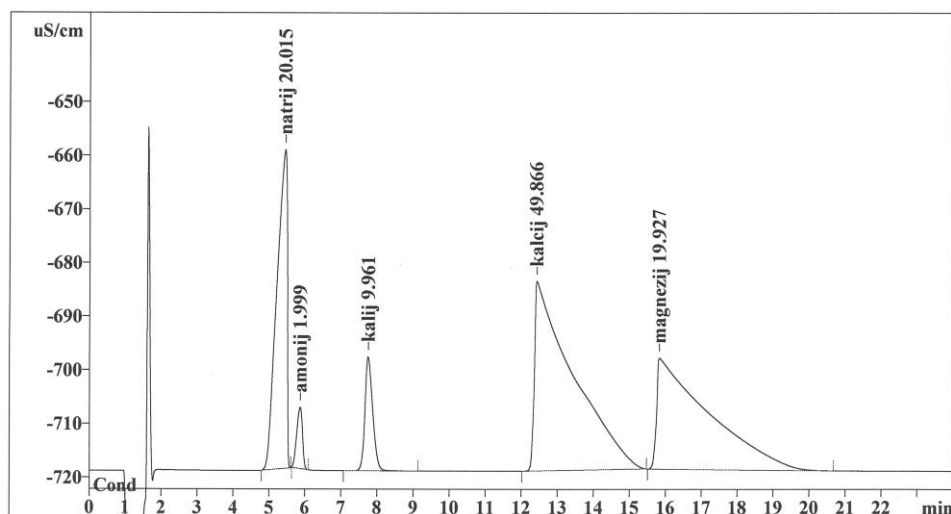
Table 1. Chromatographic parameters for the determination of anions and cations in water samples

Parametar	ANIONI	KATIONI
Metoda	HRN EN ISO 10304-1:2009/Ispr. 1:2012	HRN EN ISO 14911:2001
Kolona	Metrosep A Supp 4 (4 mm x 250 mm)	Metrosep C4 (4 mm x 150 mm)
Temperatura kolone	25 °C	25 °C
Mobilna faza	1,8 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 1,7 mmol/L NaHCO ₃	1,7 mmol/L HNO ₃ , 0,7 mmol/L dipikolinska kis.
Protok	1 mL/min	0,9 ml/min
Volumen injektiranja	20 µL	100 µL
pH raspon	3 - 12	2 - 7
Maksimalan tlak	12 MPa	25 MPa
Vrijeme analize	24 min	24 min



Slika 1. Razdvajanje aniona u kalibracijskoj otopini

Fig. 1. Separation of anions in calibration solution

**Slika 2.** Razdvajanje kationa u kalibracijskoj otopini**Fig. 2.** Separation of cations in calibration solution

Tablica 2 prikazuje retencijska vremena i koncentracije pojedinih aniona odnosno kationa u kalibracijskoj otopini.

Tablica 2. Vrijeme zadržavanja i koncentracija pojedinog iona u kalibracijskoj otopini**Table 2.** Retention time and concentration level of a specific ion in calibration solution

Analit	Vrijeme zadržavanja/ min	Koncentracija/ mg/L
F ⁻	3,82	2,0
Cl ⁻	5,22	100,0
NO ₂ ⁻	5,86	3,0
Br ⁻	6,95	10,0
NO ₃ ⁻	7,57	50,0
PO ₄ ³⁻	12,78	2,0
SO ₄ ²⁻	15,16	100,0
Na ⁺	5,44	20,0
NH ₄ ⁺	5,87	2,0
K ⁺	7,75	10,0
Ca ²⁺	12,44	50,0
Mg ²⁺	15,84	20,0

Promjenom kromatografskih uvjeta, primjerice, kao što je upotreba druge stacionarne ili mobilne faze, moguće je postići razdvajanje analita na osnovi različitih fizikalno-kemijskih svojstava, kao što su veličina, polarnost, ionska jakost i slično. Prilikom odabira eluensa,

važno je voditi brigu o vrsti uzoraka koji će se analizirati, kao i o separacijskoj koloni. U analizi otopljenih aniona najčešće je to vodena otopina karbonata i hidrogen karbonata, čiji omjeri mogu varirati kako bi se optimiziralo retencijsko vrijeme kao i selektivnost.

Rutinskim analizama otopljenih aniona i kationa ispituje se zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju, sukladnost uzoraka otpadnih voda kao i kakvoća površinske i podzemne vode.

Prilikom analize vode bitno je znati otkud voda potječe, odnosno kakav je tip tla kao i geološki položaj izvorišta, kako bi se u slučaju zagađenja poduzeli ispravni koraci radi otklanjanja istog. Također, obzirom na nestabilnost pojedinih parametara bitno je i vrijeme, to jest brzina analize. Otopljeni anioni i kationi određuju se i klasičnim "mokrim" kemijskim tehnikama (volumetrija, gravimetrija i slično), tehnikama koje iziskuju vrijeme i kemikalije. Ionskom kromatografijom moguće je u svega 24 minute istovremeno odrediti otopljene anione i katione.

Za vodu za ljudsku potrošnju te površinsku vodu karakteristične su male koncentracije fluorida, nitrita i bromida. Nešto veće koncentracije mogu se očekivati u podzemnim vodama. Povišen sadržaj može ukazivati na onečišćenje. Kloridi u vodi biološkog su (prisutni u tlu iz kojeg dolazi voda) i antropogenog porijekla (Karim et al., 2008), kao posljedica fekalnog zagađenja. Koncentracija nitrata u vodi u pravilu ne prelazi maksimalno dopuštene koncentracije. Dugotrajna konzumacija vode sa visokim udjelom nitrata može uzrokovati zdravstvene poteškoće.

Više koncentracije magnezija i kalcija svojstvene su za vodu u Hrvatskoj, što je posljedica „tvrde“ vode. Parametar koji također može upućivati na onečišćenja jest amonij.

Zaključci

Ionska kromatografija kao analitička tehnika pronalazi svoje mjesto u laboratorijima. To je tehnika koja se odlikuje kratkim vremenom analize kao i malim volumenom uzorka potrebnim za ispitivanje. Karakterizira ju visoka osjetljivost, preciznost, mogućnost istovremenog određivanja otopljenih aniona i kationa u vodi. Riječ je o tehnici koja omogućuje kvalitativno i kvantitativno određivanje ionskih vrsta u vodi u kratkom vremenu, čime su ujedno i troškovi kontrole kvalitete vode znatno niži.

Literatura

- Z. Karim et al.(2008): Simultaneous determination of common inorganic anions in water samples by ion chromatography, *Journal of Basic and Applied Sciences* 4 (2), 63-66.
T. Tomić et al.(2012): Application of Ion Chromatography in Oilfield Water Analysis, *The Holistic Approach To Enviroment* 2 (1), 41-48.

ION CHROMATOGRAPHY IN WATER ANALYSIS

Jelena Perić Ivanagić*, Josipa Kosić-Vukšić, Sonja Tolić

Teaching Institute of Public Health „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, HR-10000 Zagreb, Croatia

Scientific note

Summary

Ion chromatography is a form of liquid chromatography that separates ions with the help of separation column and it is primarily used for determination of anions and cations, both organic and inorganic. Separation process is based on an ion exchange on stationary phase, that displays positively or negatively charged ionic functional groups, according to different affinity for the stationary phase.

Most commonly used eluents for anion elution are aqueous solutions of carbonate salts (mostly NaHCO_3 i Na_2CO_3) at various proportions, while cations are analysed using a complexing agent, an acid eluent, such as dipicolinic acid. Determination (identification and quantification) is carried out by suitable detector, in often cases a conductivity detector, combined with a suppressor (anions) whose main role is to suppress the conductivity of the eluent and also increase the analyte ion signal.

Ion chromatography is characterized by high sensitivity, precision, short time of analysis, the possibility of simultaneous determination of anions and cations, and a small volume of sample required for analysis. These are the reasons why ion chromatography as an analytical technique has replaced most of the „wet“ chemical techniques for determination of ion species in water for human consumption, surface, ground and waste water (Karim et al., 2008).

Keywords: ion chromatography, anions, cations, conductivity detector, suppressor

DEZINFEKCIJA U SUSTAVIMA JAVNE VODOOPSKRBE

UDK: 628.166-926.13

Anita Rakić^{1*}, Davor Ljubas², Hrvoje Juretić²

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Vukovarska 46, 21000 Split, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

Stručni rad

Sažetak

U Hrvatskoj je oko 85 % stanovništva priključeno na javnu vodoopskrbu, dok ostali dio koristi vodu iz individualnih izvora. Zdravstvena ispravnost i nadzor nad vodom za piće su regulirani, a obavljaju ga sanitarna inspekcija i ovlašteni laboratoriji. Obradom sirove vode iz izvora (vodozahvata) različitim postupcima za pročišćavanje, voda postaje pogodnom za piće. U praksi priprava vode za piće (kondicioniranje) najčešće obuhvaća koagulaciju/flokulaciju, taloženje, filtraciju i dezinfekciju, a potrebno ju je provoditi na način da tako pripremljena voda ne predstavlja opasnost po ljudsko zdravlje. Osnovni tehnološki postupak u svakom sustavu kondicioniranja vode je dezinfekcija. Dezinfekcija se može obavljati različitim kemijskim sredstvima ili fizikalnim postupcima, a danas najzastupljenija metoda je - primjena klora. Budući da kloriranje vode, osim pozitivnih, ima i negativne učinke po ljudsko zdravlje, postupak dezinfekcije potrebno je prilagođavati pojedinačnim sustavima uz moguće korištenje i kombiniranih postupaka dezinfekcije. Time bi se osigurao široki raspon djelovanja na patogene organizme uz što manji potrošak kemijskih sredstava te što manju produkciju štetnih dezinfekcijskih nusprodukata. Stoga se uobičajena hrvatska praksa primjene isključivo kemijske dezinfekcije, oslanjajući se uglavnom na sadržaj reziduala klora kao dokaza dezinfekcijskog učinka, treba postupno mijenjati prateći pozitivna iskustva europskih zemalja.

Ključne riječi: dezinfekcija, dezinfekcijski nusprodukti, klor, patogeni mikroorganizmi, vodoopskrba

Uvod

Zdravstveno ispravna voda za piće jedan je od osnovnih preduvjeta dobroga zdravlja ljudi. Ipak, gotovo dvije trećine ukupnog stanovništva Zemlje danas nema vode za piće, te se procjenjuje da dnevno u svijetu umire 35 000 ljudi zbog bolesti uzrokovanih nedostatkom vode za ljudsku potrošnju i/ili lošom kvalitetom vode. Tako Indija razmjerno obiluje vodom, ali su i rijeke i gradski izvori veoma zagađeni (Moel et al., 2006).

Oko polovice svjetskog stanovništva ne posjeduje ni osnovni sanitarni sustav, a četvrtini nije osiguran pristup čistoj vodi. Prema UNESCO-ovom izvješću Hrvatska se među 188

* anita.rakic@nzjz-split.hr

zemalja po bogatstvu i dostupnosti izvora vode po stanovniku nalazi na petom mjestu u Europi, a na 42. u svijetu (Milinović, 2008).

Briga o očuvanju kakvoće (kvalitete) vode izuzetno je važna, jer je voda potrebna za opstanak svih živih organizama, kao i za industrijski i tehnološki napredak čovječanstva. Nedovoljna količina vode može biti ograničavajući čimbenik u razvoju društvenih i gospodarskih djelatnosti.

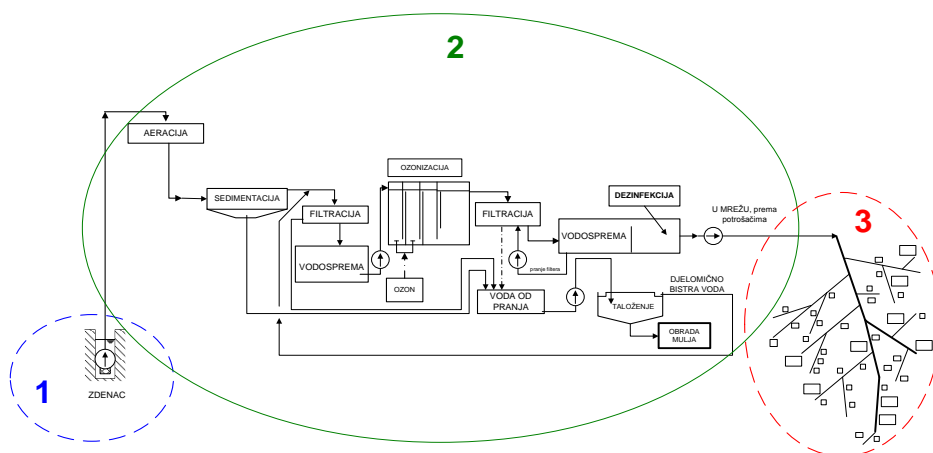
U Hrvatskoj je velik dio stanovništva priključen na sustave javne vodoopskrbe - oko 85 %, dok ostali dio koristi vodu iz individualnih vodovoda, zdenaca ili cisterni. Postotak stanovnika s mogućnošću priključenja na sustave javne vodoopskrbe u Republici Hrvatskoj iznosi oko 93 % (Kolovrat, 2016). Za obavljanje vodoopskrbne djelatnosti registrirano je 135 trgovačkih društava, a sustavi javne vodoopskrbe crpe vodu s 376 crpilišta na ukupno 673 zdenaca i površinskih vodozahvata (Vlada Republike Hrvatske, 2010). Zdravstvena ispravnost i nadzor nad vodom za piće je regulirana, a obavlja ga sanitarna inspekcija uz suradnju ovlaštenih laboratorija (Milinović, 2008).

Jedan od ključnih koraka u pripremi vode, bez obzira radi li se o površinskom ili podzemnom vodozahvatu, na kvalitetu vode za piće - je postupak dezinfekcije vode. Praktički, svaki javni vodoopskrbni sustav u Republici Hrvatskoj isporučuje korisnicima vodu u koju je dozirano sredstvo, najčešće na bazi klora, koje pomaže u održavanju mikrobiološkog sastava vode na propisanoj razini. Međutim, u svjetskoj vodoopskrbnoj praksi, budući da je kemijska dezinfekcija (na bazi klora) često povezana i sa stvaranjem neželjenih štetnih nusprodukata u vodi (Richardson i Postigo, 2012; Krasner et al., 2006.), počinju se javljati i drugi načini kontrole organizama u vodi za piće koji bi mogli poslužiti kao uzor za pokušaje mijenjanja uobičajene prakse primjene isključivo kemijske dezinfekcije (Black i Veatch Corporation, 2010; Smeets et al.; 2009; Hua et al., 2007).

Vodoopskrbni sustavi

Vodoopskrbni sustavi predstavljaju sustave objekata, postrojenja i uređaja koji služe za opskrbu vodom, tj. dobivanje vode iz prirodnih izvorišta, transportiranje i dovod do potrošača. Njihova je funkcija da osiguraju učinkovitu, trajnu i sigurnu opskrbu vodom u skladu s pravilnicima vezanim uz vodu za piće i sigurnost hrane te drugim normama koje moraju zadovoljiti vodoopskrbni sustavi (tlak i sigurnost opreme) na što ekonomičniji način.

Vodoopskrbni sustav (Slika 1) obično čine sljedeće skupine objekata: vodozahvati, crpne stanice, uređaji za obradu (kondicioniranje) vode, vodospreme, vodoopskrbna mreža.



Slika 1. Primjer sheme vodoopskrbnog sustava: 1 - vodozahvat s crpnom stanicom; 2 - uređaj za kondicioniranje vode s vodospremama; 3 - opskrbeni cjevovod s vodospremama i razdjelnom mrežom te potrošačima

Fig. 1. An example of a scheme of water supply system: 1 - water intake with the pumping station; 2 - water conditioning plant with collecting water tanks; 3 - water supply distribution network with water tanks and consumers

Kondicioniranje vode

Kondicioniranje vode je skup svih tehnoloških postupaka koji imaju za cilj ukloniti postojeća onečišćenja i smanjiti koncentraciju moguće prisutnih štetnih tvari u vodi ispod maksimalno dopuštenih koncentracija prema određenim propisima. Obradom sirove vode iz izvora (vodozahvata) različitim tehnološkim postupcima u uređajima za pročišćavanje, voda postaje fiziološki i toksikološki neškodljiva, odnosno pogodna za piće. Da bi se postigla zahtijevana kakvoća vode, uređaji moraju imati optimalne hidrauličke i tehnološke karakteristike s mjernom i upravljačkom tehnikom. U praksi priprava vode za piće najčešće obuhvaća koagulaciju/flokulaciju, taloženje, filtraciju, dezinfekciju, a potrebno ju je provoditi na način da korištenje tako pripremljene vode ne predstavlja opasnost po ljudsko zdravlje, odnosno da zadovolji propise - to je u Republici Hrvatskoj Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13) i Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).

Onečišćenja vode

Problem vode postaje značajan kada se govori o vodi za piće jer je sve više izvorišta za vodoopskrbu zagađeno/onečišćeno, a njihova je rasprostranjenost i dostupnost

Proceedings

neravnomjerna u odnosu na potrebe. Ukoliko je opskrba vodom za piće neodgovarajuća, uz loše mjere sanitacije, može doći do širenja različitih bolesti.

Zarazne bolesti javljaju se kao rezultat međusobnih reakcija patogenih mikroorganizama s ljudskim organizmom. Patogeni mikroorganizmi koji se prenose putem vode mogu uzrokovati prijenos infektivnih bolesti: bakterijskih i virusnih bolesti te nekih parazitskih bolesti kao na primjer amebijaza (amebna dizenterija). Iz Tablice 1 vidljive su najčešće bolesti koje se prenose vodom za piće, te njihovi uzročnici.

Tablica 1. Najčešće bolesti koje se prenose vodom za piće i njihovi uzročnici
Table 1. The most common diseases transmitted by drinking water and their causes

Bakterijske bolesti	Virusne bolesti	Parazitske bolesti
Trbušni tifus (<i>Salmonella typhi</i>)	Hepatitis (virusi hepatitisa)	Amebijaza (<i>Entamoeba histolytica</i>)
Paratifus (<i>Salmonella paratyphi</i>)	Gastroenteritis uzrokovan rotavirusom	Lamblijaza (<i>Giardia lamblia</i>)
Kolera (<i>Vibrio cholerae</i>)		Kriptosporidioza (<i>Cryptosporidium parvum</i>)
Šigeloza (bakterije iz roda <i>Shigella</i>)		
Legionarska bolest (<i>Legionella pneumophila</i>)		

U pripremi vode za piće treba voditi računa o svim prisutnim organizmima, a naročito o patogenim mikroorganizmima. Većina navedenih patogena iz Tablice 1 djeluju na gastrointestinalni sustav. Protozoe, jednostanični eukariotski organizmi, danas se općenito smatraju najvećim izazovom u dezinfekciji pitke vode. Tvore ciste/oociste koje su vrlo otporne na inaktivaciju konvencionalnim postupcima obrade vode (koagulacija, sedimentacija, filtracija i dezinfekcija klorom), stoga se u zadnje vrijeme istraživanja usmjeravaju prema optimiranju postojećih tehnologija i primjeni novih tehnologija za redukciju njihovih koncentracija na razinu koja osigurava sprječavanje širenja bolesti (Moel et al., 2006).

Među njima su najotporniji na inaktivaciju protozojski paraziti *Cryptosporidium parvum* i *Giardia lamblia* (Hijnen et al., 2006).

Dezinfekcija

Dezinfekcija je zadnji, a ponekad i jedini stupanj koji se provodi pri kondicioniranju vode. Prolaskom vode kroz tehnološke korake taloženja i filtracije znatno se smanjuje količina mikroorganizama u vodi, što ne znači da su oni i potpuno uklonjeni. Zato se za daljnje uklanjanje mikroorganizama primjenjuje postupak dezinfekcije (Lin et al., 1998). Dezinfekcija je skup postupaka kojima se uništavaju ili uklanjaju vegetativni oblici mikroorganizama (bakterija, virusa i protozoa), ali ne nužno i bakterijske spore.

Stoga se dezinfekcija provodi:

- u cilju sprječavanja prenošenja bolesti putem vode tzv. hidrične epidemije (dizenterija, trbušni tifus, kolera, infektivni hepatitis...)
- kao obavezna preventivna mjera u kriznim stanjima (rat, poplave...)
- kada postoji potencijalna opasnost za zagađivanje vode
- kod upotrebe novih objekata u vodoopskrbnom sustavu.

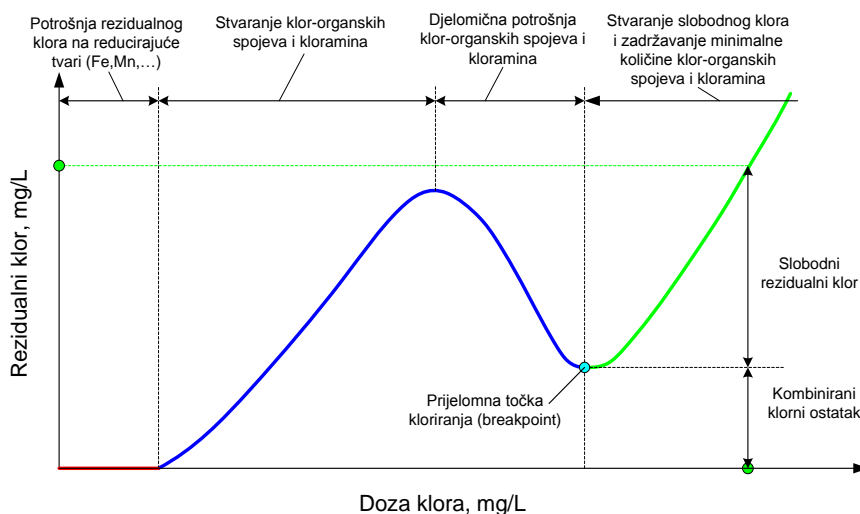
Danas se primjenjuju različiti kemijski i fizikalni postupci za dezinfekciju vode (Black & Veatch Corporation, 2010). Veći udio u primjeni imaju kemijski postupci, i to prvenstveno, kao što je i slučaj u Republici Hrvatskoj, uz primjenu klora (Dobrović et al., 2012). Njih odlikuje visoka primarna učinkovitost i mogućnost naknadnog djelovanja klora ili njegovih preparata u vodoopskrbnoj mreži.

Kloriranje

Kloriranje je dezinfekcijski postupak kojim se u vodu unosi klor - ili u plinovitom obliku ili u obliku njegovih spojeva (hipokloriti - NaOCl , Ca(OCl)_2).

Po provedenom kloriranju, klor u vodi za piće može biti u dvije forme (Slika 2) i to kao:

- vezani rezidualni klor kao kloramini, ako je u vodi prisutan amonijak
- slobodni rezidualni klor, koji ostaje u vodi nakon dezinfekcije u obliku hipokloritne kiseline i hipokloritnog iona (Štambuk-Giljanović, 2006).



Slika 2. Ovisnost ukupno dodanog klora i prisutnog slobodnog rezidualnog klora u vodi, prema (Black & Veatch Corporation, 2010; Crittenden et al., 2012)

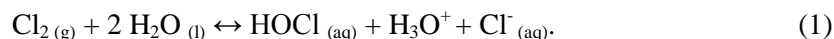
Fig. 2. Dependence of the added chlorine and the presence of free residual chlorine in the water, according to the (Black & Veatch Corporation, 2010; Crittenden et al., 2012)

Proceedings

Koncentracija klora potrebna za dezinfekciju vode najviše ovisi o ukupnoj organskoj i anorganskoj tvari u vodi, o pH i temperaturi vode, vremenu kontakta te o molnom omjeru klora i amonijaka.

Uvođenjem elementarnog klora ili njegovih spojeva u vodu nastaje aktivna komponenta, hipokloritna kiselina prema sljedećim reakcijama:

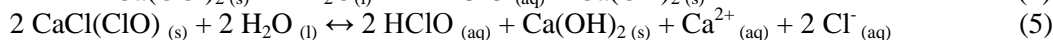
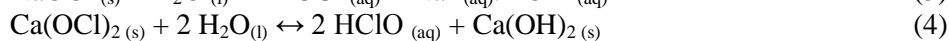
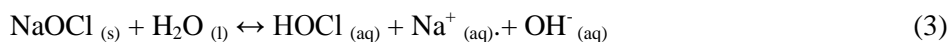
Elementarni klor:



Hipokloritna kiselina ionizira do uspostave ravnoteže prema reakciji:



Spojevi klora:



Hipokloritna kiselina i hipokloritni ion čine slobodan rezidualni klor u vodi. Utvrđeno je da hipokloritna kiselina prodire kroz membranu stanica, veže se na enzim dehidrogenazu, te ga na taj način inaktivira, čime se remeti metabolizam glukoze u stanici. Na tome objašnjenju temelji se inhibitorsko djelovanje klora. Isto tako poznato je da djelovanje hipokloritnih iona ovisi o pH vrijednosti vode. Kod više pH vrijednosti u vodi se nalaze pretežno hipokloritni ioni koji imaju manju sposobnost difundiranja kroz membransku stanicu mikroorganizma, pa je prema tome baktericidna efikasnost hipoklorita manja.

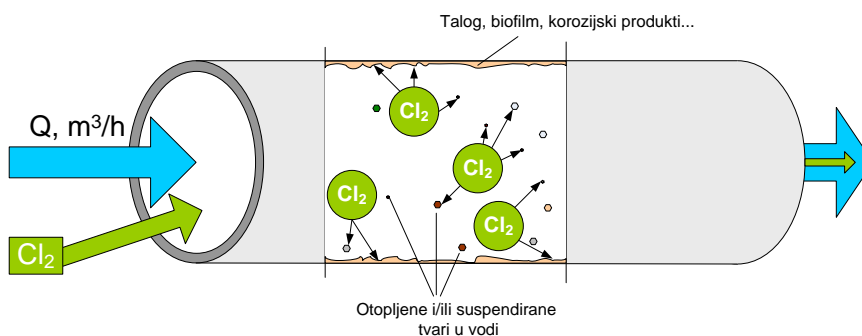
Stvaranje biofilmova na površinama vodovodnih cijevi dovodi do ponovnog onečišćenja vode nakon dezinfekcije, i do mikrokorozijske metalnih cijevi ispod sloja biofilma. Unutar biofilma mikroorganizmi su efikasno zaštićeni od vanjskih utjecaja, utjecaja dezinfekcijskih sredstava, turbulentnog protoka vode, oscilacije vrijednosti temperature i dr.

Organizmi prisutni u biofilmovima često imaju povećanu toleranciju prema biocidima što ima za posljedicu rekontaminaciju vode nakon dezinfekcije i naknadnu pojavu različitih bolesti. Ova situacija je posebno izražena u sustavima pripreme potrošne tople vode (PTV) u stambenim objektima koji zagrijavaju vodu i održavaju je toplom u akumulacijskim spremnicima gdje dobrim dijelom nastaju povoljni uvjeti za rast i razvoj bakterija roda *Legionella spp.*, poznatog kao uzročnika Legionarske bolesti. Za rješavanje ovog problema, zbog otpornosti *Legionella spp.*, mora se, lokalno, postupati izvan uobičajenih načina dezinfekcije vode za piće (Müller et al., 2008), npr. s povišenim temperaturama zagrijavanja vode, do 70 °C.

Nakon provedene dezinfekcije, u vodoopskrbnom sustavu, radi osiguranja kakvoće vode i zaštite zdravlja, treba održavati „zaštitni“ slobodni rezidualni klor. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13) propisuje maksimalno dopuštenu koncentraciju slobodnog rezidualnog klora od 0,5 mg Cl_2/L .

Ovisno o konstrukciji vodospreme u vodoopskrbnom sustavu i dinamici korištenja vode, voda u vodospremi može biti pohranjena dulje vremensko razdoblje što povećava mogućnost utroška slobodnog rezidualnog klora i može biti razvika mikroorganizama. Stoga je nadzor i kontrola vode u vodospremi, važan čimbenik za održavanje sigurne opskrbe vodom za piće putem vodovodnih distribucijskih sustava (Camper et al., 2003).

Također, u sustavu vodoopskrbnih cjevovoda, odnosno u sustavu cijevi kojima se transportira voda, u ventilima, slavinama i drugim priključcima slobodni rezidualni klor se troši u reakcijama s moguće prisutnim onečišćujućim tvarima/zagađivačima. Kao što je prikazano na Slici 3, klor se može trošiti u reakcijama s raspršenim i otopljenim tvarima u vodi, različitim anorganskim i organskim talozima i biofilmovima koji se stvaraju na stjenkama cjevovoda (Speight, 2008).



Slika 3. Shematski prikaz trošenja slobodnog rezidualnog klora u vodovodnoj cijevi, prema (Speight, 2008)

Fig. 3. A scheme of use of free residual chlorine in the water pipe, according to (Speight, 2008)

Ostali dezinfekcijski postupci

Od kemijskih postupaka moguća je dezinfekcija s (Dobrović et al., 2009):

- klorovim dioksidom, ClO_2 ,
- ozonom, O_3 ,
- kloraminima,
- različitim sredstvima na bazi vodikova peroksida,
- srebrom,
- jodom.

Proceedings

Fizikalni postupci obuhvaćaju djelovanje s (Dobrović et al., 2009):

- toplotom
- ultraljubičastim zračenjem
- ultrazvukom visoke snage
- filtracijom (membranskom)
- gama zračenjem.

Budućnost dezinfekcije vode leži u kombinaciji fizikalnih i kemijskih postupaka, iako je danas najrašireniji postupak dezinfekcije vode s plinovitim klorom koji se provodi putem tzv. klorinatora, a slijede ga klorov dioksid i ozon. Pored ovih kemijskih dezinfekcijskih sredstava u novije vrijeme sve se više primjenjuje ultraljubičasto zračenje, posebno nakon ostvarenih uspjeha u inaktivaciji protozojskih vrsta *Cryptosporidium parvum* i *Giardia lamblia* (Hijnen et al., 2006).

Dezinfekcijski nusprodukti

Kemijska dezinfekcijska sredstva mogu formirati nusprodukte koji štetno djeluju na zdravlje ljudi. Klor reagira s prirodnim organskim tvarima u vodi pri čemu nastaju halogenirani dezinfekcijski nusprodukti. Trihalometani (THM) i halooctene kiseline (HAA) dvije su najzastupljenije grupe dezinfekcijskih nusprodukata koji nastaju kloriranjem prirodnih voda (Hua i Reckhow, 2007). Zbog mogućih štetnih posljedica na zdravlje ljudi (toksičnost, mutagenost, karcinogenost, teratogenost) Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13) je ograničen ukupni sadržaj četiriju trihalometana (kloroform, bromoform, dibromklormetan, bromdiklormetan) na 100 µg/L uz napomenu da vodoopskrbni sustav mora nastojati postići nižu vrijednost trihalometana bez štete po učinkovitost dezinfekcije. Sadržaj bromata (BrO_3^-) koji može nastati primjenom ozona za dezinfekciju voda koje karakterizira povišeni sadržaj bromida, ograničen je na vrijednost od 10 µg/L, dok sadržaj halooctenih kiselina nije reguliran. Nadalje, od dezinfekcijskih nusprodukata navodi se klorit s ograničenjem od 400 µg/L. Kloritni ion se pojavljuje kod kemijske dezinfekcije klorovim dioksidom.

S obzirom na to da je kemijska dezinfekcija uvijek povezana s određenim nepovoljnim zdravstvenim utjecajem zbog samog sredstva za dezinfekciju i nastalih dezinfekcijskih nusprodukata, u nekim sredinama dezinfekcijska zaštita temelji se na postizanju visoke biološke stabilnosti vode koja se šalje u distribuciju (Kruithof et al., 2009; Smeets et al., 2009). Tada je moguće osigurati mikrobiološku ispravnost vode s bitno manje, ili čak bez rezidualne kemijske zaštite. U takvim slučajevima je osiguranje osnovne zadaće dezinfekcije - inaktivacija patogenih mikroorganizama - u cijelosti postignuto uz minimalno izlaganje potrošača vode štetnim nusproduktima kemijske dezinfekcije (Dobrović et al., 2009).

Zaključci

- Dezinfekcija vode za piće u sustavima javne vodoopskrbe složen je postupak - najznačajniji problem je ostvariti zadovoljavajuću redukciju patogenih mikroorganizama te istovremeno održati sadržaj štetnih dezinfekcijskih nusprodukata na najmanjoj mogućoj mjeri.
- S tim ciljem sve češće se razmatraju i koriste kombinirani postupci dezinfekcije kojima se osigurava široki raspon djelovanja na patogene organizme uz što manji potrošak kemijskih sredstava i/ili energije.
- Razvoj sektora vodoopskrbe u Hrvatskoj trebao bi se odvijati i u segmentu dezinfekcije vode, koristeći pritom pozitivna iskustva iz Europe (npr. Nizozemska,...). Uobičajenu hrvatsku praksu primjene isključivo kemijske dezinfekcije, oslanjajući se uglavnom na sadržaj reziduala kao dokaza dezinfekcijskog učinka treba postupno mijenjati.

Literatura

- Black & Veatch Corporation (2010): White's handbook of chlorination and alternative disinfectants, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 225-258.
- Camper, A.K., Brastrup, K., Sandvig, A., Clement, J., Spencer, C., Capuzzi, A.J. (2003): The effects of distribution system materials on bacterial regrowth, *AWWA*, 95 (7), 107-121.
- Crittenden, J.C., Rhodes Trussell, R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., Borchardt, J.H. (2012): *MWH's Water Treatment*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 157-169.
- Dobrović, S., Juretić, H., Ljubas, D., Smoljanić, G. (2012): Sustavno laboratorijsko istraživanje kao preduvjet za odabir najprikladnijeg dezinfekcijskog sredstva: klor ili klorov dioksid?, In: „Aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji“ - Beslić, M., Ban, D. (ur.), Revelin d.o.o, Velika Gorica, pp. 81-88.
- Dobrović, S., Juretić, H., Ljubas, D. (2009): Kemijskom ili/i fizikalnom dezinfekcijom do mikrobiološki ispravne pitke vode?, „Aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji“, In: Beslić, M; Ban, D (ur.), Revelin d.o.o, Rijeka, pp. 147-150.
- Hijnen, W.A.M., Beerendonk, E.F., Medema, G.J. (2006.): Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review, *Water Res.* 40, 3-22.
- Hua, G.H., Reckhow, D.A. (2007): Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Res.* 41 (8), 1667-1678.
- Kolovrat, I. (2016): Stanje vodoopskrbe u Republici Hrvatskoj, *Hrvatska vodoprivreda*, 214 (24), 33-38.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D., Thruston, A.D. (2006): Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environmental Science & Technology*. 40 (23), 7175-7185.
- Kruithof, J.C., Martijn, B.J., van der Veer, B.J. (2009): State of the Art of Production of Harmful Disinfection By-Products: Fact or Fiction. *IUVA 5th World Congress*, Amsterdam, pp. 98-113.
- Lin, E.Y., Stout, E.J., Yu, L.V., Vidic, D.R. (1998): Disinfection of Water Distribution Systems for *Legionella*, *Seminars in Respiratory Infections*. 13 (2), 147-159.

Proceedings

- Milinović, D. (2008): Hrvatski zdravstveni pokazatelji, Baklaić, Ž. (ur.), HZJZ, Zagreb, pp. 134-135.
- Moel, P.J., Verberk, J.Q., van Dijk, J.C. (2006): Drinking Water Principles and Practices. World Scientific Publishing Co. Pte., Singapore, pp. 29.
- Müller, H., Dünnleder, W., Mühlenberg, W., Ruckdeschel, G. (2008): Legionellen–ein aktuelles Problem der Sanitärhygiene. Rennungen: Expert Verlag, Berlin, pp. 79-101.
- Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, Narodne novine, 125/13.
- Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, Narodne novine, 128/15.
- Richardson, S., Postigo, C. (2012): Drinking Water Disinfection By-products, Springer, Berlin, Heidelberg. 20, pp. 93-137.
- Smeets, P.W.M.H., Medema, G.J., van Dijk, J.C. (2009): The Dutch secret: how to provide safe drinking water without chlorine in the Netherlands, *Drinking Water Engineering and Science*. 2, 1-14.
- Speight, V. (2008): Water-Distribution Systems: The Next Frontier, *The Bridge*. 38 (3), 31-37.
- Štambuk-Giljanović, N. (2006): Vode Dalmacije, Štambuk-Giljanović, N. (ur.), NZZJZ, Split, pp. 17-36.
- Vlada Republike Hrvatske (2010): Plan provedbe (revidirani) vodno-komunalnih direktiva, Zagreb, pp. 59.

DISINFECTION OF PUBLIC WATER SUPPLY

Anita Rakić^{1*}, Davor Ljubas², Hrvoje Juretić²

¹Teaching Public Health Institute of Split-Dalmatian County, Vukovarska 46, HR-21000 Split, Croatia

²University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

Professional paper

Summary

About 85% of the population in Croatia is connected to the public water supply, while the rest use water from individual sources. Health safety and sanitary control of drinking water are regulated and carried out by sanitary inspection and authorized laboratories. Through the treatment of raw water from the source (water intake) with various technological steps water becomes suitable for drinking purposes. In practice, the preparation of drinking water (conditioning) usually involves processes of coagulation/flocculation, sedimentation, filtration and disinfection, and they have to be implemented in a sequence that ensures the use of such treated water without any risk to human health.

The basic technological process in any system of drinking water conditioning is a process of disinfection. It can be performed by different chemical or physical processes, but today the most common method is the application of chlorine. Since the chlorination of water is characterized by positive and negative effects on human health, the disinfection procedure is necessary to adapt to the individual systems with possible use of the combined methods of disinfection. That could enable a wide range of effects on pathogenic organisms with the minimum consumption of chemicals and as low production of harmful disinfection byproducts as possible. Therefore, the common practice of applying solely chemical disinfection in Croatia, relying mainly on the content of residual chlorine as a proof of disinfection effect, should be gradually changed following the positive experience of European countries.

Keywords: public water supply, disinfection, pathogens, chlorine, disinfection byproducts

POVEZANOST KEMIJSKIH I MIKROBIOLOŠKIH POKAZATELJA U DEMINERALIZIRANOJ VODI

UDK: 628.1.038

Anita Rakić^{1*}, Lucija Foglar²

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Vukovarska 46, 21000 Split, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za industrijsku ekologiju, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Znanstvena bilješka

Sažetak

Voda je nezamjenjiva u većini tehnoloških procesa. Ovim istraživanjem se u uzorcima demineralizirane vode određivala pH vrijednost, elektrovodljivost i prisutnost aerobno mezofilnih bakterija (AMB). Cilj ovoga istraživanja je bio utvrditi postoji li razlika u vrijednostima kemijskih pokazatelja između uzoraka u kojima su izolirane bakterije i onih u kojima ih nije bilo.

Analizirano je 100 uzoraka, koji su uzeti nakon pripreme vode, a pH vrijednost i elektrovodljivost su mjereni pomoću kalibriranih uređaja na mjestu uzorkovanja. Bakterije su određivane metodom kultivacije na certificiranim mikrobiološkim podlogama pri 37 °C tijekom 48 h.

Kolmogorov-Smirnov test je pokazao normalnu raspodjelu rezultata, pa su se u daljnjoj statističkoj obradi koristile parametrijske metode. Od 100 analiziranih uzoraka u 72 je dokazana prisutnost bakterija, pri čemu je medijan pH vrijednosti u uzorcima sa bakterijama iznosio 7,49, dok je u negativnim uzorcima iznosio 7,43. Medijan elektrovodljivosti u uzorcima s bakterijama je iznosio 0,5 μS/cm, odnosno u uzorcima bez bakterija 0,4 μS/cm. Za usporedbu pH vrijednosti i elektrovodljivosti između pozitivnih i negativnih uzoraka se koristio T-test. Pri tom je za pH vrijednost $t = -0,868$, a za elektrovodljivost $t = -1,433$.

Iz dobivenih rezultata nije određena statistički značajna razlika između pH vrijednosti i elektrovodljivosti u uzorcima bez i s bakterijama.

Ključne riječi: demineralizirana voda, pH, elektrovodljivost, aerobne mezofilne bakterije

Uvod

Voda je jedna od najvažnijih tvari u prirodi. Otprilike 70 % Zemljine površine pokriveno je vodom. Voda ima nezamjenjivi značaj kako u svakodnevnom životu tako i u industriji. Iako se u prirodi nalazi u neograničenim količinama ona se kao takva rijetko ili nikako ne može izravno koristiti. Za industrijske potrebe treba se pripremati, kako bi zadovoljila kriterije uporabe bilo kao tehnološka voda ili kao pogonsko sredstvo. Značaj i primjena vode u tehnološkim procesima, proizlazi iz njenih specifičnih karakteristika i svojstava, koja su usko vezana uz njen kemijski sastav, strukturnu građu, te njena fizikalna i kemijska, ali i električna i termodinamička svojstva. Voda u prirodi ima svoj kružni tok

*anita.rakic@nzjz-split.hr

između zemlje i atmosfere, čime postaje "nepotrošivi resurs", odnosno tvar koja se stalno obnavlja. Međutim, problem vode postaje vrlo značajan kada se govori o vodi za piće i vodi koja se koristi za tehnološke procese, jer su potrebe za vodom sve veće a površinske i podzemne vode su sve više zagađene, osim toga njihova rasprostranjenost i dostupnost za uporabu je neravnomjerna s obzirom na potrebe.

Kemijski čista voda u prirodi ne postoji jer zbog svoje karakteristične strukturne građe i visoke dielektrične konstante, može otapati krute i plinovite tvari. Topljivost tih tvari ovisi o temperaturi i svojstvima samih tvari koje se otapaju. Tako je poznato da voda kišnica sadrži otopljene plinove i nečistoće iz atmosfere (CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3), a iznad industrijskih mjesta i velikih gradova kišnica apsorbira i SO_2 , H_2S , H_2SO_4 , ali i druge plinove prisutne u urbanim sredinama. Voda u kojoj su otopljeni navedeni plinovi, kao dio tzv. kružnog toka vode u prirodi, poniranjem kroz gornje slojeve litosfere, prolazi kroz slojeve bogate humusnim tvarima i produktima raspadanja osobito i antropogenih organskih tvari što predstavlja dodatno onečišćenje podzemnih voda.

Vode koje se nalaze i uzimaju iz prirode i koriste bilo za ljudsku upotrebu ili u industriji nisu kemijski čiste, te se nazivaju sirovom vodom, jer osim dva atoma vodika i jednog atoma kisika sadrže još i određene količine suspendiranih tvari, otopljenih plinova, kao i odumrlih organizama karakterističnih za sredinu iz koje se voda uzima. Kako je već navedeno voda je nezamjenjiva u većini tehnoloških procesa. Za industrijske potrebe vodovodnu vodu potrebno je pripremiti, kako bi se koristila kao tehnološka voda ili kemijski čista voda. Problematika voda u tehnološkim procesima s razvojem industrijalizacije postaje sve važnija, jer prirodne vode postaju sve onečišćenije, a potrebe za vodom određene kakvoće sve zahtjevnije. Svaki tehnološki pogon ili laboratorij za svoj rad zahtijevaju strogo određeni sastav i ujednačenu kakvoću, te pridržavanje propisa pri vođenju kontrole i pripreme u njezinom pročišćavanju.

Vodoposkrbni sustav predstavlja sustav objekata i mjera povezanih u funkcionalnu cjelinu s osnovnim ciljem osiguranja dovoljne količine kvalitetne vode na što ekonomičniji način. Vodu iz vodoposkrbnog sustava koja se koristi za rad u laboratoriju, dodatno se pročišćava destilacijom, reverznom osmozom, ionskom izmjenom ili elektrodeionizacijom.

Zbog sve veće preciznosti i osjetljivosti aparata kao i sve nižih granica detekcije analitičkih metoda u laboratorijskom radu se destilirana voda sve češće zamjenjuje s demineraliziranom vodom veće analitičke čistoće. Isto tako i određeni tehnološki procesi zahtijevaju demineraliziranu vodu pa se vodovodna vode pročišćava od prisutnih otopljenih soli.

Kod pripreme voda za industriju ili laboratorije najčešće se koriste suvremeni postupci s ionskim izmjenjivačima. Ionski izmjenjivači su tvari netopljive u vodi, sposobne da izmjenjuju svoje ione s ionima iz vode. S obzirom na svoje osnovne karakteristike, mogu se podijeliti na kationske i anionske ionske izmjenjivače. Demineralizacija vode predstavlja postupak kojim se voda čisti od prisutnih otopljenih soli, a može se izvesti samo primjenom kombinacije kationskih i anionskih ionskih izmjenjivača, pri čemu kationski izmjenjivači izmjenjuju svoje H^+ - katione s kationima soli koje su prisutne u

Proceedings

vodi, a anionski zamjenjuju svoje OH^- - anione s anionima nastalih kiselina iz prethodne kationske zamjene. Time se iz vode u potpunosti uklanjaju izvorno prisutne soli, a zaostaje kemijski čista voda, H_2O .

Kemijski čista voda ipak sadrži male količine elektrolita (kiselina, lužina i soli), pa se mjerenjem pH vrijednosti i elektrovodljivosti može utvrditi čistoća vode.

Poznato je da se mjerenje pH vrijednosti neke otopine određuje prema koncentraciji vodikovih (H^+) iona, dok je mjerenje elektrovodljivosti indirektna metoda za određivanje ukupne količine otopljenih tvari u vodi. Određivanjem elektrovodljivosti u uzorku vode mjeri se sposobnost provođenja struje u uzorku.

Tijekom rada sustava za pripremu vode može doći do gubitaka vode, smanjenja tlaka odnosno protoka, pogoršanja kakvoće vode zbog povećanja koncentracije različitih organskih, anorganskih ili organometalnih spojeva, te onečišćenja s različitim mikroorganizmima. Na ove pojave najviši utjecaj ima temperatura, pH, te prisutni kemijski nutrijenti u vodi kao i konstrukcijski materijal cjevovoda, fazonskih dijelova. Promjene kakvoće demineralizirane vode mogu biti posljedica interakcija između nutrijenata u vodi sa stjenkama cijevi i armatura, te zbog različitih fizikalnih, kemijskih i bioloških reakcija u samoj vodi tijekom njezinog putovanja od ulaza početne vodovodne vode u sustav za pripremu vode do korisnika u različitim laboratorijima. Okolišni uvjeti (povišena temperatura) i mjesta (rubovi cijevi, T-profilu vodovodnih cijevi, hrapave površine u vodovodnim cijevima) koja pogoduju nastajanju biofilmova, te razmnožavanju različitih vrsta i broja mikroorganizama u razdjelnom sustavu čimbenici su koji uzrokuju pojavu aerobno mezofilnih bakterija (AMB). Prisutnost AMB u demineraliziranoj vodi je važna za daljnje korištenje tj. za kvalitetu rada u laboratoriju (mikrobiološki laboratorij). Isto tako, utjecaj produkata metabolizma AMB, prisutnih u većim koncentracijama, može utjecati na promjene pH vrijednosti i elektrovodljivosti što pak utječe na rezultate u analitičkim laboratorijima. U sustavu za pripremu vode postoji ultraljubičasta lampa valne duljine 254 nm kojom se vrši sanitizacija vode u spremniku. Međutim, unutar razdjelne mreže sustava za pripremu demineralizirane vode može doći do stvaranja biofilmova stoga je važan kontinuirani nadzor nad aerobno mezofilnim bakterijama u uzorcima uzetim iz razdjelne mreže.

Ovim istraživanjem se u uzorcima demineralizirane vode određivala pH vrijednost, elektrovodljivost kao i prisutnost aerobno mezofilnih bakterija (AMB). Cilj ovoga istraživanja je bio utvrditi postoji li razlika u vrijednostima kemijskih pokazatelja između uzoraka u kojima su izolirane AMB i onih u kojima ih nije bilo.

Materijali i metode

Analizirano je 100 uzoraka demineralizirane vode iz razdjelne mreže sustava za pripremu vode. Pri tom je demineralizirana voda bila analitičke čistoće tipa II.

Sustav je s centralnom pripremom demineralizirane vode, a sastoji se od predfiltracije ulazne vode (uklanjanje grubih mehaničkih nečistoća) uz uklanjanja klora i omekšavanje ulazne vodovodne vode. Potom slijedi čišćenje omekšane vode reverznom osmozom i

elektrodeionizacijom. U istraživanju koristili su se uzorci uzeti sa točila u neposrednoj blizini centralne pripreme vode.

Vrijednosti pH i elektrovodljivosti su određivane neposredno nakon uzorkovanja voda, a AMB su određivane u laboratoriju nakon uzorkovanja i transporta sukladno propisima.

Pri tom se koncentracija vodikovih iona (pH vrijednost) određivala prema Hrvatskom normativnom dokumentu (HRN EN ISO 10523, 2012), a elektrovodljivost sukladno normi (HRN EN 27888, 2008). Za određivanje pH vrijednosti uzorka je korišten 827 pH lab metrohm pH-metar (Metrohm, Herisau) koji se kalibrirao sa pufer otopinama pH 4,00 i pH 7,00 prije mjerenja. Za mjerenje elektrovodljivosti koristio se konduktometar Cond 330i/set (WTW, Weilheim). Prije početka mjerenja vrijednosti u uzorcima provedena je kalibracija uređaja sa standardnom otopinom (84 $\mu\text{S}/\text{cm}$) pri 25 °C.

Određivanje aerobno mezofilnih bakterija se provodilo prema Hrvatskom normativnom dokumentu (HRN EN ISO 6222, 2000), određivanjem broja poraslih kolonija mikroorganizama. Aerobne mezofilne bakterije su određivane metodom kultivacije na certificiranim mikrobiološkim podlogama pri 37 °C u trajanju od 48 h. Postupak se provodio na način da se 1 ml uzorka prelio sa 18 ml otopljenog Plate count agara (Oxoid, Hampshire).

Statistička analiza

Za testiranje normaliteta raspodjele podataka za pH i elektrovodljivost koristio se Kolmogorov-Smirnov test (Kirkwood i Sterne, 2003). Provođenjem Kolmogorov-Smirnov testa je opaženo da je prisutna normalna raspodjela rezultata, te su se u daljnjoj obradi rezultata koristili statistički testovi vezani uz normalnu raspodjelu.

Rezultati i rasprava

S obzirom da je Kolmogorov-Smirnov test ($N > 50$) pokazao normalnu raspodjelu rezultata, u daljnjoj statističkoj obradi su se koristile parametrijske statističke metode (Kirkwood and Sterne, 2003). Statistički su obrađeni rezultati mjerenja kemijskih i mikrobioloških pokazatelja kakvoće vode. Pri tome su se koristile osnovne statističke metode kao i parametrijski testovi za određivanje povezanosti između kemijskih pokazatelja (pH vrijednost i elektrovodljivost) i AMB.

Kao dio osnovne statističke analize rezultata izračunate su srednja vrijednost, standardna devijacija, vrijednost medijana i percentila, te minimalna i maksimalna vrijednost, a rezultati su prikazani u Tablici 1.

Proceedings

Tablica 1. Osnovne statističke vrijednosti kemijskih pokazatelja kakvoće vode u uzorcima sa i bez AMB
Table 1. Basic statistical values of chemical indicators of water quality in samples with and without AMB

Prisutnost AMB (broj uzoraka)	NE (N = 28)		DA (N = 72)	
Statistički parametri	pH	Elektrovodljivost ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Elektrovodljivost ($\mu\text{S/cm}$)
Srednja vrijednost	7,45	0,4	7,48	0,5
Standardna devijacija	0,21	0,1	0,19	0,2
Medijan	7,43	0,4	7,49	0,5
Percentili 25	7,31	0,3	7,32	0,3
Percentili 75	7,59	0,5	7,60	0,6
Minimum	7,00	0,2	7,05	0,1
Maximum	7,80	0,7	7,84	0,9

Među 100 analiziranih uzoraka vode u 72 je dokazana prisutnost AMB, pri čemu je medijan pH vrijednosti u uzorcima sa AMB iznosio 7,49 s rasponom pH vrijednosti od 7,05 do 7,84, dok je u negativnim uzorcima (N=28) iznosio 7,43 uz raspon pH vrijednosti 7,00-7,80.

Medijan elektrovodljivosti u uzorcima sa prisutnim AMB je iznosio 0,5 $\mu\text{S/cm}$ s rasponom vrijednosti 0,1-0,9 $\mu\text{S/cm}$, dok je u uzorcima u kojima nije dokazana prisutnost AMB medijan elektrovodljivosti iznosio 0,4 $\mu\text{S/cm}$ s rasponom vrijednosti od 0,2 do 0,7 $\mu\text{S/cm}$.

Tablica 2. Prikaz statističkih parametara u uzorcima sa i bez AMB u ovisnosti o pH vrijednosti i elektrovodljivosti

Table 2. Overview of statistical parameters in samples with and without AMB depending on the pH and conductivity

Prisutnost AMB (broj uzoraka)	NE (N = 28)		DA (N = 72)	
Statistički parametri	pH	Elektrovodljivost ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Elektrovodljivost ($\mu\text{S/cm}$)
Srednja vrijednost	7,44	0,416	7,48	0,474
Standardna devijacija	0,212	0,146	0,185	0,192
	pH		Elektrovodljivost ($\mu\text{S/cm}$)	
t	-0,868		-1,433	
df	98		98	
P	0,388		0,155	

Za usporedbu pH vrijednosti i elektrovodljivosti između pozitivnih i negativnih uzoraka koristio se T-test. (Kirkwood i Sterne, 2003). T-test za nezavisne uzorke je pokazao da usporedbom pH vrijednosti i elektrovodljivosti između uzoraka sa i bez AMB nije bilo razlike ($P>0,05$). Statistički parametri u uzorcima sa i bez AMB u ovisnosti o pH vrijednosti i elektrovodljivosti prikazani u Tablici 2 ukazuju da je za pH vrijednost t-vrijednost iznosila 0,868 ($df=98$; $p>0,05$), a za elektrovodljivost 1,433 ($df=98$; $p>0,05$).

Zaključci

Iz dobivenih rezultata nije određena statistički značajna razlika između pH vrijednosti i elektrovodljivosti u uzorcima sa i bez AMB. Dakle, nije dokazana značajna povezanost između pH vrijednosti i elektrovodljivosti u uzorcima bez i sa aerobno mezofilnim bakterijama uzgojenim pri 37 °C.

Literatura

- HRN EN ISO 10523 (2012): Kakvoća vode - Određivanje pH vrijednosti, Zagreb, Hrvatska, Hrvatski zavod za norme, str. 1-17.
- HRN EN 27888 (2008): Kakvoća vode - Određivanje električne vodljivosti, Zagreb, Hrvatska, Hrvatski zavod za norme, str. 1-11.
- HRN EN ISO 6222 (2000): Kakvoća vode - Brojenje uzgojenih mikroorganizama - Broj kolonija naciepljivanjem na hranjivi agar, Zagreb, Hrvatska, Hrvatski zavod za norme, str. 1-5.
- Kirkwood, B.R., Sterne, J.A.C. (2003): Essential Medical Statistics, 2nd ed. Oxford, England, Blackwell Science, str. 54-60.

RELATIONSHIP OF CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL PARAMETERS IN DEMINERALIZED WATER

Anita Rakić^{1*}, Lucija Foglar²

¹Teaching Public Health Institute of Split and Dalmatian County, Vukovarska 46, HR-21000 Split, Croatia

²University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Division of Industrial Ecology, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb, Croatia

Scientific note

Summary

Water is indispensable in most industrial processes. The aim of this study was to determine the difference in values of chemical parameters (pH and conductivity) between water samples with isolated aerobic mesophilic bacteria and those without bacteria.

A total of 100 samples, which were taken after the preparation of the water were analyzed. The pH and conductivity were measured using calibrated devices at the point of sampling. The bacteria were determined by cultivation on certified microbiological media at 37 °C for 48 h.

Kolmogorov-Smirnov test showed normal distribution of results, and therefore in further statistical analysis parametric methods were used. The bacteria have been detected in 72 samples, and the median pH in the samples with bacteria was 7.49, while in the negative samples it was 7.43. The median conductivity in samples with bacteria amounted to 0.5 µS/cm, and in samples without bacteria it was 0.4 µS/cm. The T-test was used for the comparison of pH and conductivity values among the positive and negative samples and obtained t values were -0.868 for the pH value and -1.433 for conductivity.

The obtained results showed that there is no statistically significant difference between pH and conductivity in the samples with and without bacteria.

Keywords: demineralized water, pH value, conductivity, aerobic mesophilic bacteria

IZBOR MEMBRANSKIH FILTARA ZA MJERENJE OTOPLJENOG ORGANSKOG UGLJIKA

UDK: 628.16.067.1 : 546.26

Goran Smoljanić*, Anja Čeranić, Hrvoje Juretić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska
Originalni znanstveni rad

Sažetak

U okviru ovoga rada provedena je analiza ponašanja pet različitih membranskih filtara prilikom njihove pripreme za filtraciju uzoraka za određivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – DOC). Upotrijebljeni su membranski filtri nominalne veličine pora 0,45 µm koji se uobičajeno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika, dijela ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon* – TOC) koji ostaje u otopini nakon filtracije. Pokazano je s kojim će postupkom kondicioniranja membranskih filtara smetnje uzrokovane otpuštanjem organskog ugljika s membrana biti minimizirane i koji je od ispitivanih filtara najbolji za analizu otopljenog organskog ugljika. Provedena su dva tipa ispitivanja: pranje filtara i test namakanja. Tijekom ispitivanja sustavno su uzimani uzorci radi analize koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi. Najbolje rezultate pokazao je filter proizvođača FilterBio, izrađen od polietersulfona prilikom primjene postupka pranja.

Ključne riječi: membranski filter, otopljeni organski ugljik, ukupni organski ugljik, pranje filtra, test namakanja

Uvod

Kvalitetna analitička mjerenja pokazatelja kvalitete vode osnovni su uvjet za optimalan izbor tehnologija u procesima obrade vode ili za ocjenu i optimiranje rada postojećih. Jedan od važnih pokazatelja kvalitete vode je i sadržaj prirodnih organskih tvari (engl. *natural organic matter* – NOM) koje predstavljaju kompleksnu smjesu organskih spojeva prisutnih u svim prirodnim vodama, a mogu biti u otopljenoj, koloidnoj i suspendiranoj formi kao posljedica bioloških aktivnosti bakterija, algi, vodenog bilja i životinja itd. (Sillanpää, 2015). Prisutnost NOM-a u vodi, pogotovo u otopljenoj i koloidnoj formi, nepoželjna je jer uzrokuje probleme u procesima obrade vode, utječe na biološku stabilnost vode, uvjetuje povećanu potrošnju kemikalija te predstavlja prekursor za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata štetnih za ljudsko zdravlje (Sillanpää, 2015; Richardson i Postigo, 2012). Stoga je sadržaj NOM-a važan parametar prilikom obrade vode te ga je nužno kvalitetno kvantificirati. Većina analitičkih metoda, sadržaj organskih tvari u vodi mjeri kao sadržaj ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon* – TOC) odnosno otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – DOC). Otopljeni organski ugljik dio je ukupnog organskog

*goran.smoljanic@fsb.hr

Proceedings

ugljika koji za vrijeme filtracije može proći kroz membranski filter promjera pora 0,45 µm (Danielsson, 1982).

Membranski filteri koji se uobičajeno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika, zbog materijala od kojeg su izrađeni, mogu tijekom filtracije otpuštati organski sadržaj i kontaminirati uzorak, odnosno utjecati na rezultat analize (Karanfil i sur., 2002; Karanfil i sur., 2003). Stoga je potrebno pripremiti filter prije filtracije uzoraka kako bi se minimizirao njen utjecaj na sadržaj otopljenog organskog ugljika.

U okviru ovog rada provedena je analiza ponašanja pet različitih membranskih filtera prilikom njihove pripreme za filtraciju uzoraka za određivanje DOC-a. Ispitivanja za izbor optimalnog načina pripreme filtera uključivala su njihovo pranje propuštanjem ultračiste vode (UČV) prema proceduri opisanoj u radu Karanfil i sur. (2003), odnosno namakanje filtera u UČV prema proceduri opisanoj u Khan i Subramania-Pillai (2007). Membranski filter koji se koristi za pripremu uzoraka za analizu DOC-a ne smije otpuštati organski ugljik tijekom filtracije, njegova priprema prije korištenja mora biti jednostavna (s minimalnom potrošnjom UČV za pranje) te tijekom filtracije ne smije zadržavati prirodnu organsku tvar iz uzorka.

Materijali i metode

Membranski filteri

Ispitivanja su se provodila na membranskim filterima triju različitih proizvođača koji se uobičajeno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika (Tablica 1). Svi membranski filteri načinjeni su od hidrofilnih materijala.

Tablica 1. Odabrani membranski filteri za ispitivanje

Table 1. Membrane filters used in the experiments

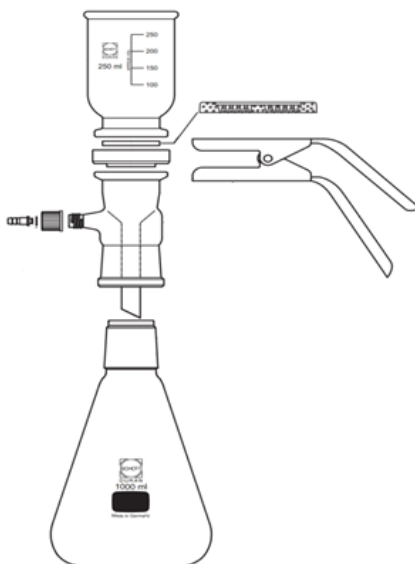
Proizvođač	Materijal	Promjer filtra, mm	Nominalna veličina pora filtra, µm
Sartorius	Celulozni nitrat	47	0,45
Sartorius	Celulozni nitrat	50	0,45
Filter Bio	Miješani celulozni ester - MCE	47	0,45
Filter Bio	Polietersulfon - PES	47	0,45
Supelco	Najlon	47	0,45

Ultračista voda

Ultračista voda (18,2 MΩ cm pri 25 °C) korištena u eksperimentima dobivena je pomoću uređaja GenPure UV-TOC (TKA, SR Njemačka).

Oprema za pranje membranskih filtara

Oprema je načinjena od visokokvalitetnog borosilikatnog stakla osim držača filtra koji je izrađen od politetrafluoretilena (teflon) (Slika 1). Na taj način isključen je utjecaj opreme na promjenu vrijednosti otopljenog organskog ugljika budući da materijali od kojih je izrađena oprema za pranje filtara ne reagiraju s vodom.



Slika 1. Oprema za pranje membranskih filtara
Fig. 1. Equipment used for washing the membrane filters

Mjerne metode

Otopljeni organski ugljik mjereno je na TOC analizatoru (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan) NPOC mjernom metodom (engl. *non-purgeable organic carbon*).

Ekperimentalna procedura

- Pranje filtra na uređaju za filtraciju
Pranje filtara odrađeno je na opremi za filtraciju koja je prethodno oprana s većom količinom ultračiste vode. Za svako pojedino testiranje membranskih filtara navedenih u Tablici 1 osigurano je 2 litre ultračiste vode kojoj se odredio sadržaj DOC-a. Na prethodno detaljno opranoj opremi za filtraciju postavljen je držač filtra kroz koji je propušteno 100 mL UČV radi utvrđivanja potencijalnog otpuštanja organskog ugljika s držača. Nakon

Proceedings

toga, na držač je postavljen membranski filter, nasumično odabran iz pakiranja, kroz koji se filtrirala UČV po 100 mL do ukupnog volumena 500 mL, a potom još dva puta po 250 mL kako bi ukupan volumen pranja iznosio 1 L. Nakon svakog pojedinog propuštenog volumena, uzimani su uzorci za određivanje DOC-a. Na taj način omogućilo se praćenje otpuštanja organskog ugljika s membrana u ovisnosti o propuštenom volumenu vode za pranje. Filter je spreman za primjenu kod određivanja sadržaja DOC-a u uzorku vode kada koncentracija otopljenog organskog ugljika u UČV nakon pranja ne odstupa znatno od koncentracije DOC-a u UČV prije pranja.

- **Namakanje filtra**

Nasumično odabrani membranski filteri uronjeni su u 100 mL ultračiste vode kojoj je određena inicijalna koncentracija DOC-a. Tako namočeni filteri mirovali su 24 sata u tami. Po isteku zadanog vremena uzeti su uzorci vode za analizu DOC-a, a višak vode je izliven. Potom je uliveno novih 100 mL UČV te stavljeno u mirovanje narednih 24 h. Postupak je ponavljan do ukupnog vremena od 96 sati. Filter je spreman za korištenje za mjerenje DOC-a kada koncentracija otopljenog ugljika u uzorku UČV nakon namakanja ne odstupa znatno od koncentracije DOC-a u sirovoj UČV.

Rezultati i rasprava

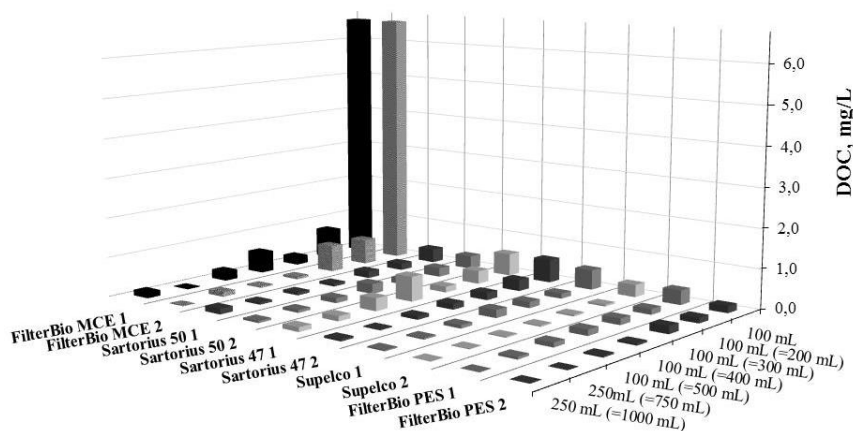
Pet različitih membranskih filtera ispitano je na otpuštanje organskih tvari radi utvrđivanja utjecaja na kvalitetu mjerenja koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi. Eksperimenti su provedeni na dva načina: filteri su ispirani ultračistom vodom na uređaju za filtraciju, odnosno namakani su u UČV. Membranski filter koji se koristi za pripremu uzoraka za mjerenje koncentracije otopljenog organskog ugljika treba zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- ne smije otpuštati organski ugljik s filtra tijekom filtracije
- vrijeme pripreme filtra treba biti najkraće moguće
- jednostavnost pripreme filtra prije korištenja (što manja količina UČV potrebne za pranje filtra)
- tijekom filtracije ne smije zadržavati prirodnu organsku tvar iz uzorka
- ujednačeno ponašanje filtera unutar istog pakiranja
- apsolutna veličina pora od 0,45 µm, sukladno operacijskoj definiciji DOC-a

Pranje filtra na uređaju za filtraciju

Rezultati otpuštanja otopljenog organskog ugljika svih ispitivanih membranskih filtera nakon pranja na uređaju za filtraciju do ukupnog kumulativnog utroška vode od jedne litre prikazani su na Slici 2. U prvih nekoliko volumnih inkremenata otpušta se većina organskog ugljika sa svih filtera. Na potencijal otpuštanja DOC-a svakog pojedinog filtra može ukazivati njegova koncentracija u propuštenih prvih 100 mL UČV (Tablica 2). Najveći

potencijal ima filter - FilterBio načinjen od miješanog celuloznog estera (MCE), a najmanji FilterBio načinjen od polietersulfona (PES). Dva filtra proizvođača Sartorius načinjena od celuloznog nitrata, ali različitog promjera i namjene, nakon pranja s jednom litrom ultračiste vode pokazala su nezadovoljavajuće visoko organsko otpuštanje ($\text{DOC} > 0,1 \text{ mg/L}$).



Slika 2. Koncentracije DOC-a nakon pranja filtara na uređaju za filtraciju
Fig. 2. DOC concentrations after washing the filters on the filtration equipment

Tablica 2. Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene UČV
Table 2. Dissolved organic carbon leaching potential within the first 100 mL of wash volume

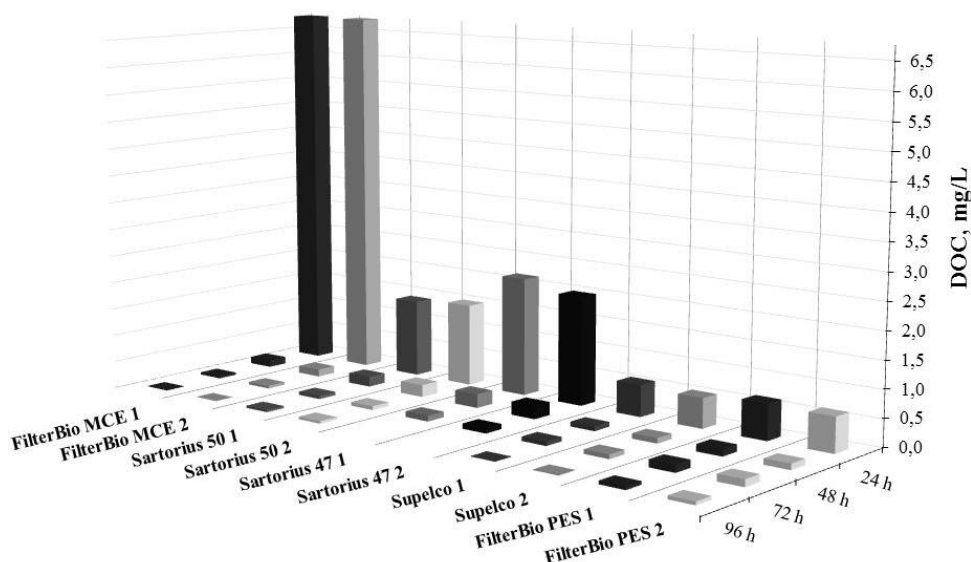
Membranski filter	DOC, mg/L
FilterBio MCE	6,56
Sartorius 50 mm	0,35
Sartorius 47 mm	0,58
Supelco	0,41
FilterBio PES	0,33

Tablica 3. Potrebna količina ultračiste vode za pranje membranskih filtara
Table 3. Ultrapure water wash volumes required for cleaning the filters

Membranski filter	UČV za pranje, mL/cm ²
FilterBio MCE	> 58
Sartorius 50 mm	> 58
Sartorius 47 mm	> 58
Supelco	43
FilterBio PES	43

*Proceedings**Test namakanja filtra*

Rezultati koncentracija otopljenog organskog ugljika nakon provedenog testa namakanja odabranih membranskih filtara pokazuju da je otpuštanje DOC-a završeno unutar 96 sati (DOC < 0,07 mg/L) (Slika 3). Nakon prvih 24 h ispitivanja otpuštena je najveća količina DOC-a u svim filtrima (Tablica 4).



Slika 3. Koncentracije DOC-a nakon testa namakanja filtara

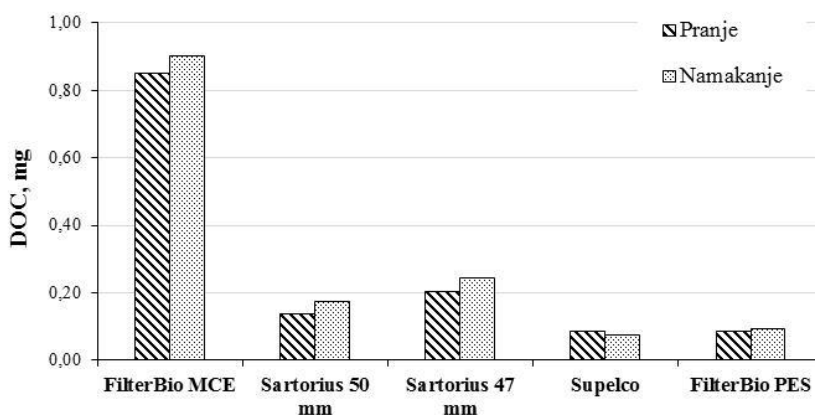
Fig. 3. DOC concentrations after the soak experiments

Tablica 4. Otpuštanje otopljenog organskog ugljika u prvih 24 h namakanja filtara

Table 4. Leaching of dissolved organic carbon in the first 24 h of soak experiments

Membranski filter	DOC, %
FilterBio MCE	98
Sartorius 50 mm	83
Sartorius 47 mm	86
Supelco	76
FilterBio PES	67

Slika 4 prikazuje usporedbu ukupnih otpuštenih masa DOC-a u mg nakon pranja s jednom litrom UČV i namakanja u UČV u trajanju od 96 h. Ukupna kumulativna masa organskog otpuštanja pojedinog membranskog filtra nema značajnijeg odstupanja unatoč primjeni dva različita postupaka pripreme.



Slika 4. Usporedba ukupno otpuštenih masa DOC-a u mg nakon pranja s jednom litrom UČV i namakanja u UČV u trajanju od 96 h

Fig. 4. Comparison of total DOC leaching masses in mg after cleaning the filters with 1 liter of ultrapure water and soaking in ultrapure water for 96 h

Zaključci

Kvaliteta analize otopljenog organskog ugljika u vodi ovisi o prethodnoj pripremi membranskog filtra. Na temelju rezultata može se zaključiti kako je postupak pranja membranskih filtara bolja opcija od postupka namakanja. Iako rezultati dvaju postupaka ukazuju na približno jednake ukupne otpuštene mase otopljenog organskog ugljika (Slika 4), postupak pranja pojednostavljuje proces i štedi vrijeme. Pri izboru membranskih filtara ispitivanih u ovom radu, preporučuje se korištenje polietersulfonskog (FilterBio) ili najlonskog (Supelco) membranskog filtra zbog niskog potencijala organskog otpuštanja i male potrošnje UČV za pranje (43 mL/cm^2). Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode može uvelike predvidjeti kvalitetu filtra za zadanu analizu. Rezultati mjerenja pokazali su da membranski filter od miješanog celuloznog estera ima najveći potencijal organskog otpuštanja. Prije primjene određene vrste filtra za mjerenje DOC-a važno je utvrditi ujednačenost ponašanja filtara unutar istog pakiranja ili šarže.

Literatura

- Danielsson, L.G. (1982): On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters, *Water Res.* 16 (2), 179-82.
- Karanfil, T., Schlautman, M.A., Erdogan, I. (2002): Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination, *J. Am. Water Works Ass.* 94 (12), 68-80.
- Karanfil, T. Erdogan, I., Schlautman M.A. (2003): Selecting filter membranes for measuring DOC and UV 254, *J. Am. Water Works Ass.* 95 (3), 86-100.
- Khan, E., Subramania-Pillai, S. (2007): Interferences contributed by leaching from filters on measurements of collective organic constituents, *Water Res.* 41 (9), 1841-50.
- Richardson, S.D., Postigo, C. (2012): Drinking Water Disinfection By-products. In: Emerging Organic Contaminants and Human Health, Barceló, D. (ed.), Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 93-137.
- Sillanpää, M. (2015): Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods, 1st ed: Butterworth-Heinemann; pp. 382

SELECTION OF FILTER MEMBRANES FOR DISSOLVED ORGANIC CARBON MEASUREMENT

Goran Smoljanić*, Anja Čeranić, Hrvoje Juretić

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Summary

Five different membrane filters from three manufacturers were evaluated for dissolved organic carbon (DOC) measurements. The study was performed to investigate an appropriate method for minimizing interference of organic constituents for DOC determination in filtrated samples. Filters with nominal pore size of 0.45 µm were used to comply with the operational definition of DOC, which is defined as a part of the total organic carbon (TOC) remaining in solution after filtration through a 0.45 µm filter. Two different types of tests were conducted on the filters in order to determine the behavior of the filters with respect to leaching of organics, when subjected to different test conditions. The filtration test showed better results than the soak test and the polyethersulfone (PES) filter from manufacturer FilterBio was the best option among all the tested filters.

Keywords: membrane filter, dissolved organic carbon, total organic carbon, filtration test, soak test

KAKVOĆA VODE RIJEKE RADOBOLJE, BOSNA I HERCEGOVINA

UDK: 574.5 : (282.24 Radobolja) (497.6)

**Svjetlana Stanić-Koštroman*, Dragan Škobić, Anita Dedić,
Ana Šljivić, Nevenko Herceg**

*Sveučilište u Mostaru, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Matice hrvatske
bb, 88 000 Mostar, Bosna i Hercegovina*

Originalni znanstveni rad

Sažetak

U radu je prikazana procjena kakvoća vode rijeke Radobolje temeljem zajednica fitobentosa i makrozoobentosa te fizikalno-kemijskih čimbenika. Istraživanjem su obuhvaćene četiri postaje duž longitudinalnog profila rijeke, od izvora do ušća. Na navedenim postajama obavljena su mjesečna uzorkovanja zajednica bentoskih organizama te terenska mjerenja fizikalno-kemijskih čimbenika vode. Za procjenu kakvoće vode korišteni je indeks saprobnosti (Pantle i Buck, 1995). Ukupno su zabilježene 93 svojte algi i 36 svojti makroskopskih beskralježnjaka. Primijenjeni biološki indeksi te izmjerene fizikalno-kemijske čimbenice kretali su se od oligosaprobnog stupnja saprobnosti, odnosno I. kategorije kakvoće vode za izvor Radobolje do betamezosaprobnog stupnja ili II. kategorije kakvoće vode na ušću rijeke u Neretvu.

Ključne riječi: Radobolja, fitobentos, makrozoobentos, fizikalno-kemijski čimbenici

Uvod

Voda je ograničen prirodni resurs neophodan za održanje života, danas sve više izložen različitim antropogenim pritiscima. Stoga je nužno uspostavljanje odgovarajućeg programa praćenja stanja vodnih tijela u svrhu održivog upravljanja ovim resursom. U monitoring programima površinskih voda danas se sve više koristi pojam „ekološki status“, kao mjera globalnog stanja vodenih ekosustava. Ovaj termin je inkorporiran i u Okvirnu direktivu o vodama – ODV (Direktiva 2000/60/EC) Europskog Parlamenta i Vijeća, kojom se uspostavlja okvir za djelovanje Europske Zajednice na području politike voda. ODV je najznačajniji dio EU legislative o vodi, osmišljen da poboljša i integrira način na koji se upravlja vodnim tijelima diljem Europe, osigura održivo upravljanje, spriječi daljnje uništavanje površinskih i podzemnih voda i osigura dobar status svih vodnih cjelina (Herceg, 2013).

Procjena statusa nekog vodnog tijela temelji se na klasifikaciji ekološkog i kemijskog statusa. Ekološki status površinskih voda mjeri se kvalitete strukture i funkcije ekosustava, koji se odražava kroz biološke elemente (brojnost i raznovrsnost vodenih organizama) te hidro-morfološke (dinamika toka, dubina i dr.) i fizikalno-kemijske elemente (režim kisika, temperature, pH i dr.), koji su nužni za opstojnost zajednica u vodenim ekosustavima (EU,

*sstanic.kostroman@gmail.com

2000; Irmer, 2000). Biološki elementi koji se prema ODV koriste za procjenu stanja voda uključuje zajednice algi, makrofita, vodenih beskralježnjaka te riba. Na temelju kvantitativnog i kvalitativnog sastava biljnih i životinjskih zajednica određuje se saprobiološko stanje istraživanog dijela vodotoka te stupanj onečišćenja vode. Saprobnost se određuje temeljem indikatorskih organizama, koji svojom prisutnošću i aktivnošću upućuju na različitu kvalitetu vode, čistoću ili zagađenje, a obuhvaća analizu kvalitativnih i kvantitativnih značajki njihovih zajednica (Moog, 2002). U procjeni kvalitete vode tekućica najznačajnije indikatorske skupine su zajednice bentosa, tj. organizama koji žive u ili na sedimentu vodenih staništa, a prvenstveno fitobentosa (zajednica algi) i makrozoobentosa (zajednica makroskopskih vodenih beskralježnjaka).

U ovom radu prikazana je kvaliteta vode rijeke Radobolje s ciljem utvrđivanja prisutnih poremećaja, procjeni trenutnog stanja temeljem utvrđenog sastava i strukture zajednica i usporedbom s referentnim vrijednostima te određivanja kategorija kakvoće vode.

Materijali i metode

Područje istraživanja

Rijeka Radobolja je krška tekućica veoma kratkog toka (5 km), koja izvire na rubu Mostarske doline i kao desna pritoka ulijeva se u rijeku Neretvu. Istoimeni izvor se napaja iz krškoga područja jugoistočnoga dijela planine Čabulje, a protječe vapnenačkim vodonosnicima duž dvaju dijagonalnih rasjeda dinarskog pravca pružanja. Izvor se koristi za vodoopskrbu stanovništva grada Mostara. Rijeka protječe naseljenim područjem zapadnog dijela Mostara i ulijeva se u Neretvu ispod Starog mosta (Štambuk-Giljanović, 1998).

Istraživanje u ovom radu je provedeno na četiri postaje duž longitudinalnog profila rijeke: izvorište (R1 - 112 m n. v.), naselje Bare (R2 - 73 m n. v.), postaja na mjestu križanja Bulevara s Onešćukovom ulicom (R3 - 62 m n. v.) i donji dio toka rijeke, neposredno prije njenog ušća u rijeku Neretvu (R4 - 43 m n. v.) (Slika 1).



Slika 1. Položaj istraživanih postaja na rijeci Radobolji
Fig. 1. Location of the research stations on the river Radobolja

Metodologija prikupljanja i analize podataka

Za procjenu ekološkog statusa i kvalitete voda rijeke Radobolje u okviru ovih istraživanja analizirani su fizikalno-kemijski čimbenici voda te biološki elementi: zajednice fitobentosa i makrozoobentosa. Mjerenja i uzorkovanja obavljena su jednom mjesečno tijekom 11 mjeseci istraživanja.

Mjerenja fizikalno-kemijskih čimbenika vode obuhvatila su mjerenja: temperature vode (°C), električne vodljivosti ($\mu\text{S}/\text{cm}$), količine otopljenog kisika (mg/l), zasićenja kisikom (%) i pH vrijednosti vode. Navedeni čimbenici mjereni su na terenu korištenjem terenskog kombiniranog mjerača WTW Multi-Parameter Instruments.

Uzorci fitobentosa uzimani su u ovisnosti od podloge dna na istraživanim postajama (European Standard EN 13 946, 2003). Sa stjenovitog i kamenitog dna uzorci su uzeti struganjem materijala (skalpelom, ortodontnom četkicom) s površine kamena dok se s pjeskovitog ili muljevitog dna sakupljao površinski sloj dna pomoću pipete. Uzorci su na terenu spremljeni u etiketirane bočice i konzervirani 4 % formaldehidom do daljnje laboratorijske obrade. Determinacija dijatomeja obavljena je na trajnim preparatima, nakon čišćenja silikatnih ljušturica, prema metodi Hustedt (1930). Vrste su određene korištenjem svjetlosnog mikroskopa marke Olympus BK53 (uvećanje 400x i 1000x). Za determinaciju vrsta korištena je relevantna znanstvena literatura i ključevi: Cook (1987), West (1905,

1912), Hustedt (1930), Golerbach i sur. (1953), Proškina-Lavrenko (1955), Zabelina i sur. (1951), Starmach (1968), Ucherković (1966), Hindak i sur. (1978), Komarek i Anagnostidis (1999), Krammer i Lange Bertalot (1986, 1988, 1991a, 1991b), Lenzenweger (1996, 1997), Krammer (2000, 2004, 2010), Lange - Bertalot (2001, 2002). Indikatorske vrijednosti vrsta definirane su prema Wegel (1983), a za saprobiološku procjenu zajednica fitobentosa (Tablica 1) korišten je indeks saprobnosti prema Pantel i Buck (1955) i Zelinka i Marvan (1961). Relativna brojnost je izražena brojevima 1, 3 i 5 (1 - jedna, 3-uobičajena, 5-dominantna). Indeks saprobnosti je izračunat prema formuli:

$$S = \sum_{i=1}^n (s_i \cdot a_i) / \sum_{i=1}^n (a_i)$$

gdje je:

S - indeks saprobnosti

s_i - indikatorska vrijednost vrste

a_i - relativna učestalost

Kategorija kakvoće vode dana je prema Liebmann (1962). Za procjenu boniteta korišten je saprobni sustav od četiri (4) stupnja s korelacijskim vrijednostima od oligosaprobnog do polisaprobnog stupnja.

Tablica 1. Klase kvalitete vode prema vrijednosti indeksa saprobnosti

Table 1. Classes of water quality according to the index value saprobity

SAPROBIOLOŠKO OBILJEŽJE	INDEKS SAPROBNOSTI	KATEGORIJA KAKVOĆE
Oligosaprobno	1,00 - 1,50	I
Oligo do β - mezosaprobno	1,51 - 1,80	I-II
β - mezosaprobno	1,81 - 2,30	II
β do α - mezosaprobno	2,31 - 2,70	II-III
α - mezosaprobno	2,71 - 3,20	III
α do polisaprobno	3,21 - 3,50	III-IV
Polisaprobno	3,51 - 4,00	IV

Uzorci za makrozoobentos su prikupljeni pomoću Surberove mreže i pincete. U ovom istraživanju korištena je Surberova mreža s površinom zahvaćanja od 0,1 m² i mrežom od mlinarske svile s promjerom okaca od 150 μm. Nakon izolacije na terenu, uzorci su pohranjeni i konzervirani 4 % formaldehidom. Laboratorijska izolacija, determinacija i analiza zajednica makrozoobentosa obavljena je pod stereolupom Olypmus SZX10. Za determinaciju su korišteni sljedeći ključevi: Askew (1988), Belifore (1983), Carchini

Proceedings

(1983), Consiglio (1980), Elliott (1988), Engblom (1996), Hickin (1967), Nilsson (1996), Pflieger (1999), Waringer i Graf (2011) Watson i Dallwitz (2005).

Za procjenu kakvoće vode na temelju zajednica makrozoobentosa korišten je indeks saprobnosti (Pantle i Buck, 1955). Navedeni indeks temelji se na činjenici da svako onečišćenje vodenih tokova utječe na sastav i strukturu zajednica makrozoobentosa, pri čemu se promjene očituju prvenstveno u smanjenoj brojnosti ili nestanku vrsta osjetljivih na onečišćenje (osobito obalčara, vodencvjetova i tulara), te povećanoj brojnosti tolerantnih vrsta. Indeks saprobnosti izračunat je prema formuli:

$$S = \frac{\sum(hs)}{\sum h}$$

gdje je: S – indeks saprobnosti

s – saprobna vrijednost svojte

h – relativna brojnost svojte prema Russevu

Relativna brojnost (RB) populacija određene svojte po Russevu za izračunavanje indeksa saprobnosti određena je kako slijedi:

Broj jedinki	RB
1 - 3	1
4 - 10	2
11 - 50	3
50 - 150	5
150 - 500	7
više od 500	9

Rezultati i rasprava

Fizikalno-kemijski čimbenici

Rezultati mjerenja fizikalno-kemijskih čimbenika vode na rijeci Radobolja na svim istraživanim postajama kroz istraživano razdoblje prikazani su u Tablici 2, osim saliniteta, a koji je tijekom cijelog istraživanja na svim postajama iznosio 0 ‰ te nije prikazivan tablično.

18th March 2016

Osijek, Croatia

Tablica 2. Fizikalno kemijski čimbenici vode mjereni na postajama R1-R4 tijekom istraživanog razdoblja

Table 2. Physical and chemical factors of water measured at stations R1-R4 during the investigation period

Mjesec istraživanja	T _{vode} (°C)	pH	koncentracija O ₂ (mg/l)	zasićenje O ₂ (%)	električna vodljivost (μS/cm)
Radobolja – R1					
1.	10,3	7,8	6,9	62,0	335
2.	10,6	6,8	5,5	49,6	337
3.	10,9	7,5	5,3	49,2	337
4.	10,9	5,4	6,3	58,0	318
5.	10,9	7,6	6,2	57,1	315
6.	10,6	5,7	8,8	80,6	307
7.	10,4	7,8	11,4	104,2	314
8.	10,8	8,1	11,1	101,3	331
9.	11,4	8,1	13,1	122,7	346
10.	11,3	7,9	10,8	100,5	351
11.	10,8	7,8	10,8	98,7	335
Radobolja – R2					
1.	10,4	7,9	9,7	87,6	350
2.	10,5	7,8	5,4	49,1	345
3.	11,2	7,3	5,2	48,6	344
4.	11,1	7,7	6,6	60,7	325
5.	12,1	8,1	6,5	61,7	325
6.	11,4	5,8	8,7	80,4	314
7.	11,2	8,2	10,8	99,1	325
8.	14,5	8,1	11,1	107,1	361
9.	16,2	8,1	11,5	119,0	398
10.	12,3	8,3	10,6	101,1	351
11.	11,6	8,1	10,7	99,2	346
Radobolja – R3					
1.	10,3	7,9	11,8	105,7	340
2.	10,2	8,0	5,7	50,8	344
3.	10,4	7,6	9,6	86,7	340
4.	11	7,9	6,6	60,9	324
5.	13,1	8,3	6,6	64,2	315
6.	11,9	5,8	8,8	83,1	310
7.	11,6	8,1	10,9	102,1	324
8.	15	8,3	12,7	126,5	354
9.	16,8	8,1	9,3	97,8	394
10.	12,1	8,3	11,3	106,6	351
11.	11,6	8,1	10,8	100,9	337
Radobolja – R4					
1.	10,6	8,1	7,8	70,2	352
2.	10,4	8,0	6,1	54,5	349
3.	11,2	8,1	11,5	105,4	346
4.	11	8,1	6,7	60,5	321

Proceedings

5.	13,1	8,2	5,4	54,1	320
6.	12,1	6,1	7,7	73,6	308
7.	11,7	8,2	10,1	93,1	327
8.	16	8,4	14,7	148,5	354
9.	17,3	7,9	8,7	91	401
10.	12,9	8,3	10,6	101,2	343
11.	11,6	8,1	11,1	101,6	343

Izvor Radobolje je jedan od važnih crpilišta za snabdijevanje grada Mostara vodom. Zbog nepristupačnosti samom izvoru mjerenja su obavljena 50 m niže. Vrijednosti temperature tijekom godine nisu značajno varirala. Koncentracije otopljenog kisika su bile visoke što je jedan od pokazatelja dobre kvalitete vode (Jacobson i sur., 2008) i varirale su u skladu sa sezonskim promjenama kao i pH vrijednosti koje su se kretale od blago kisele do blago lužnate sredine.

Na postaji R2 vrijednosti temperature u zimskom periodu bile su ujednačene s temperaturnim vrijednostima mjerenim na izvorišnom dijelu. U ljetnom periodu vrijednosti temperature su bile znatno više pod utjecajem sezonskih atmosferskih promjena. Najviša temperatura je izmjerena u kolovozu i iznosila je 16,2 °C. Zabilježene su sezonske oscilacije vrijednosti koncentracija otopljenog kisika dok su se pH vrijednosti tijekom mjerenja kretale u blago lužnatoj sredini.

Kod postaja R3 i R4 važno je istaknuti sezonske promjene u protoku vode kao i nagle promjene za vrijeme velikih kiša u proljetnom vremenu, a posebno u svibnju. Naglim dotokom atmosferskih voda dolazi do zamućenja vode i naglih struja koje nastaju ovim prilikama. Te promjene se naročito odražavaju u višim vrijednostima i naglim oscilacijama vrijednosti temperature kroz ispitivani period. Temperaturne vrijednosti su bile približno iste i na postaji R3 kao i na postaji R4. Izmjerene pH vrijednosti za obje postaje pokazuju, također kao i temperatura, nepravilna kolebanja, ali su vrijednosti vode uvijek oscilirale u blago lužnatoj sredini. Lužnata sredina je jedan od pokazatelja velikog unosa organskog materijala (Dinka i sur., 2015). Organski materijal se najčešće unosi u Radobolju iz velikog broja odvodnih cijevi iz okolnih dvorišta pa je koncentracija organskog materijala evidentna u zadnje dvije postaje što pokazuju visoke vrijednosti pH koje su bile najviše u zadnjoj postaji R4. Vrijednosti kisika tijekom istraživanog perioda na postajama u donjem dijelu toka su oscilirale kako s temperaturnim promjenama tako i s promjenom protoka vode. S povišenjem temperature smanjivala se koncentracija otopljenog kisika što je u srpnju, kolovozu, rujnu dok je s povećanjem protoka i značajnih strujanja količina kisika se povećavala (veljača i svibanj).

Fitobentos

U rijeci Radobolja, na četiri postaje, u ukupno 26 uzoraka, determinirane su 93 svojte i to: 52 na postaji R1, 31 na R2, 35 na R3 i 45 na R4 (Tablica 3). Najbrojnija skupina bile su

silikatne alge ili alge kremenjašice. Rodovi *Navicula* i *Gomphonema* su bili prisutni s najvećim brojem svojti, a vrsta *Navicula gracilis* Ehrenberg je bila prisutna u svim uzorcima. Zabilježeno je ukupno 66 saprobnih indikatora.

Na postaji R1 su zastupljeni betamezosaprobnih (38 %) i oligosaprobnih (32 %) indikatori. Alfamezosaprobnih i polisaprobnih indikatora nije bilo. Kakvoća vode bila je u rasponu 1,3 - 1,54, odnosno odgovara oligosaprobnom stupnju saprobnosti (I kategoriji boniteta).

Na postaji R2 ukupno je 26 svojti indikatora saprobnog stupnja. Dominirali su betamezosaprobnih (42 %) i oligo - betamezosaprobnih (26 %) indikatori. Indeks saprobnosti iznosio je 1,64 - 1,99 što odgovara oligo - betamezosaprobnom stupnju saprobnosti (I - II i II stupnju boniteta).

Na postaji R3 ukupno je zabilježeno 36 indikatora saprobnog stupnja. Dominirali su betamezosaprobnih indikatori, osim u svibnju kada su dominantniji bili oligosaprobnih. Utvrđeni su i beta-alfamezosaprobnih indikatori. Alfa i polisaprobnih indikatora nije bilo. Indeks saprobnosti je bio 1,71 - 1,86. Većina vrijednosti odgovara oligo-betamezosaprobnom stupnju saprobnosti (I - II stupanj boniteta).

Na postaji R4 dominirali su betamezosaprobnih indikatori (30 %). Indeks saprobnosti je bio 1,75 - 2,12. Većina vrijednosti odgovaraju betamezosaprobnom stupnju saprobnosti (II stupanj boniteta), osim u listopadu kada je zabilježen oligo-betamezosaproban stupanj saprobnosti (I - II stupnju boniteta).

Od ukupno određene 93 svojte na rijeci Radobolji, prema longitudinalnoj distribuciji ni jedna svojta nije isključivo vezana na određeni lokalitet. Kvalitativna analiza pokazuje da je veliki broj svojti fitobentosa zastupljen duž cijelog tijeka rijeka. Tu pojavu uočili su i drugi istraživači (Backhaus, 1968; Hafner, 2009). To pokazuje da mnoge svojte fitobentosa, u odnosu na uvjete u tekućicama, imaju široki spektar rasprostranjenja. Raznovrsnost zajednica fitobentosa u tekućicama je pod utjecajem hidroloških prilika, koje često u znatnoj mjeri mijenjaju normalne sezone odnose. Zabilježen je izostanak Chrysophyceae u rijeci Radobolji i Zygnemataceae u izvorištu Radobolje. Moguće je pretpostaviti da voda te rijeke ima ograničavajuće faktore za razvoj tih skupina algi. Najvjerojatnije je da glavna ograničavajuća djelovanja potiču od malog sadržaja kalija i nepovoljnog odnosa kalija i natrija (Blagojević, 1974) koji nije analiziran tijekom ovog istraživanja. Sezonske promjene broja svojti fitobentosa imale su sličan trend na svim postajama: broj svojti je najmanji u kasnu jesen, raste u proljeće da bi maksimum dostigle u tijeku ljeta. Ovaj uobičajeni trend je poremećen naglim padom broja svojti u rujnu 2006 na svim postajama rijeke Radobolje (s izuzetkom na postaji R4), a zabilježen je najjasnije kod silikatnih algi. Razlog navedenom je najvjerojatnije posljedica hidroloških prilika (visok vodostaj i velika brzina strujanja vode) u razdoblju istraživanja.

Proceedings

Tablica 3. Utvrđene svojite alga i cijanobakterija na postajama rijeke Radobolje**Table 3.** Identified species of algae and cyanobacteria at stations river Radobolja

Svojta	R1	R2	R3	R4	s
Cyanobacteria					
<i>Chamaesiphon incrustans</i> Grunow	x	x			1,2
<i>Chamaesiphon</i> sp Grunow		x	x	x	1,2
<i>Gloeocapsa magma</i> (Brébisson) Kützing	x				1
<i>Homoeothrix juliana</i> (Bornet & Flahault ex Gomont) Kirchner	x	x			
<i>Hydrocoleus</i> sp	x				
<i>Merismopedia glauca</i> (Ehrenberg) Kützing				x	1,8
<i>Nostoc linckia</i> Bornet et Flahault					1,8
<i>Nostoc</i> sp.		x			1,6
<i>Nostoc sphaericum</i> Vaucher	x				
<i>Nostoc verrucosum</i> Vaucher		x			1,7
<i>Phormidium autumnale</i> Gomont		x			2,2
<i>Phormidium favosum</i> Gomont		x			2
<i>Phormidium</i> sp.	x	x	x		2,2
<i>Phormidium subfuscum</i> Kützing	x	x		x	2
<i>Phormidium uncinatum</i> Gomont		x			2,4
<i>Plectonema tomassianum</i> Born	x				1
<i>Plectonema wollei</i> Farlow	x				
<i>Pleurocapsa fluviatilis</i> Lagerheim	x				1,4
Rhodophyta					
<i>Bangia atropurpurea</i> (Mertens ex Roth) C.Agardh		x			1,3
<i>Batrachospermum</i> sp.	x				1,2
<i>Batrachospermum vagum</i> (Roth) C. Agardh	x				1,2
<i>Chantransia</i> sp.	x		x		1,9
<i>Lemanea fluviatilis</i> Agardh		x			1,2
Bacillariophyta					
<i>Achnanthes inflata</i> (Kützing) Grunow	x				
<i>Achnanthes</i> sp.				x	2
<i>Amphora ovalis</i> Kützing	x		x	x	1,7
<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow				x	1,5
<i>Cocconeis pediculus</i> Ehrenberg	x	x	x	x	1,7
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>euglypta</i> (Ehrenberg) Grunow	x		x	x	
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	x	x	x	x	1,6
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg var. <i>lineata</i> (Ehrenberg) Cleve	x				1,4
<i>Coscinodiscus</i> sp.			x		
<i>Cymatopleura elliptica</i> Kützing	x		x	x	1,8
<i>Cymatopleura solea</i> Kützing	x		x	x	2,2
<i>Cymatopleura solea</i> Kützing var. <i>regula</i> (Ehrenberg) Grunow			x		
<i>Denticula elegans</i> Kützing	x	x		x	1
<i>Diatoma mesodon</i> (Ehrenberg) Grunow	x	x			1,2
<i>Diatoma vulgare</i> Bory	x	x	x	x	2,2

18th March 2016

Osijek, Croatia

Svojta	R1	R2	R3	R4	s
<i>Diatoma vulgare</i> Bory var. <i>capitulata</i> Grunow	x	x	x	x	
<i>Diatoma vulgare</i> Bory var. <i>grandis</i> (W.Smith) Grunow		x		x	
<i>Elerbeckia arenaria</i> R. M. Crawford	x				1,3
<i>Encyonema prostrata</i> (Berk) Kützing			x	x	1,8
<i>Encyonema silesiacum</i> (Bleisch) D.G.Mann in Round, R.M.Crawford & D.G.Mann	x	x	x	x	2
<i>Epithemia</i> sp.			x		1,8
<i>Epithemia zebra</i> (Ehrenberg) Kützing	x				
<i>Fragilaria</i> sp.	x				1
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch) Lange-Bertalot	x	x	x	x	2
<i>Gomphonema acuminatum</i> Ehrenberg var. <i>coronata</i> W. Smith	x				1,7
<i>Gomphonema intricatum</i> Kützing var. <i>pumilum</i> Grunow				x	1,2
<i>Gomphonema olivaceum</i> (Hornem) Kützing var. <i>calcareum</i> Cleve	x				2,3
<i>Gomphonema olivaceum</i> (Hornem) Kützing var. <i>minutissima</i> Hustedt				x	2
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kützing) Grunow var. <i>micropus</i> (Kützing) Cleve				x	
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehrenberg	x		x		1,9
<i>Gyrosigma acuminatum</i> (Kützing) Rabenhorst.				x	2,2
<i>Gyrosigma attenuatum</i> (Kützing) Rabenhorst	x	x			2
<i>Gyrosigma scalproides</i> (Rabh.) Cleve	x	x			2,2
<i>Gyrosigma</i> sp.	x				2
<i>Gyrosigma spenzerii</i> (W.Smith) Cleve var. <i>nodifera</i> Grunow	x				1,7
<i>Hannaea arcus</i> (Ehrenberg) R.M.Patrick in R.M.Patrick & L.R.Freese	X				1,4
<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehrenberg) Grunow				x	2,7
<i>Lemnicola hungarica</i> (Grunow) Round & Basson		x	x		2,5
<i>Melosira varians</i> C. Agardh.	x		x	x	2
<i>Meridion circulare</i> (Grev.) C. Agardh	x			x	1,1
<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing				x	2,5
<i>Navicula cuspidata</i> Kützing			x		2,7
<i>Navicula cuspidata</i> Kützing var. <i>ambigua</i> (Ehrenberg)	x		x	x	2,4
<i>Navicula gastrum</i> Ehrenberg	x				1,5
<i>Navicula gothlandica</i> Grunow				x	
<i>Navicula gracilis</i> Ehrenberg	x	x	x	x	1,7
<i>Navicula radiosa</i> Kützing	x			x	2
<i>Nitzschia angustata</i> (W.Smith) Grunow				x	2,9
<i>Nitzschia fonticola</i> (Grunow) Grunow				x	1,5
<i>Nitzschia linearis</i> (C. Agardh) W. Smith	x	x		x	1,5
<i>Nitzschia sigmoidea</i> (Ehrenberg) W. Smith.			x	x	2,5
<i>Nitzschia sublinearis</i> Hustedt				x	
<i>Planothidium hauckianum</i> (Grunow) Bukhtiyarova	x				

Proceedings

Svojta	R1	R2	R3	R4	s
<i>Planorhynchus lanceolatus</i> (Brébisson) Grunow	x				2
<i>Rhoicosphaenia abbreviata</i> (Kützing) Grunow	x	x	x	x	2
<i>Surirella angustata</i> Kützing				x	1,7
<i>Surirella biseriata</i> Brébisson	x				
<i>Surirella linearis</i> W. Smith	x				1,5
<i>Surirella linearis</i> W. Smith var. <i>helvetica</i> (Brun.) Meister	x				
<i>Surirella ovalis</i> Kützing			x	x	2
Ochrophyta					
<i>Vaucheria</i> sp.	x	x	x	x	1,8
Chlorophyta					
<i>Cladophora glomerata</i> (L.) Kützing		x	x	x	2
<i>Oedogonium</i> sp.			x	x	1,4
<i>Oedogonium capillare</i> (Linn.) Kützing			x	x	
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp.) Menegh.			x		1,9
<i>Spirogyra</i> sp.			x	x	2,2
<i>Stigeoclonium</i> sp.			x		2,2
<i>Stigeoclonium subuligerum</i> Kützing		x			
<i>Ulothrix tenuissima</i> (Web. & Mohr.) Kützing		x	x	x	1,2
<i>Ulothrix zonata</i> (Web. & Mohr.) Kützing			x	x	1
<i>Ukupan broj svojti:</i>	52	31	35	45	
<i>Indeks saprobnosti:</i>	1,4	1,82	1,78	1,92	
<i>Kategorija kakvoće (boniteta) vode:</i>	I	I-II	I-II	II	

Makrozoobentos

U istraživanom razdoblju na rijeci Radobolji ukupno je uzorkovano 8 880 jedinki makrozoobentosa (Tablica 4). Najbrojnija skupina su rakovi (Crustacea) koji čine 49,9 % ukupno uzorkovanih jedinki, a zatim slijede puževi (Gastropoda) s 24,2 % te kukci (Insecta) s 21 %. Najveći broj jedinki uzorkovan je na postaji R2, u naselju Bare, a najmanji na izvorišnom dijelu Radobolje. Postaja R4 nije uzeta u razmatranje, s obzirom na manji broj uzorkovanja zbog visokog vodostaja u zimskim mjesecima u odnosu na ostale tri postaje.

Na izvoru rijeke Radobolje ukupno je uzorkovano 1977 jedinki makrozoobentosa, svrstanih u 19 svojti, a brojnošću dominiraju rakovi iz roda *Gammarus*. Na postaji R2 uzorkovane su 23 svojte s ukupno 3563 jedinke, od čega 3001 ili 84,2 % pripada rakušcima iz roda *Gammarus*. Udio navedenih rakušaca na postajama R3 i R4 je znatno manji, dok su zabilježene jedinke vrste *Asellus aquaticus* (L.). Na zadnje dvije postaje se povećan je udio kukaca, te jedinki iz razreda maločetinaša (Oligochaeta). Na postaji R3 ukupno su uzorkovane 22 svojte i 2579 jedinki. Po sastavu i brojnosti pojedinih skupina ova se postaja značajno razlikuje od postaja uzvodno. Brojnošću dominiraju puževi (Gastropoda) koji čine 60,6 % ukupno uzorkovanih jedinki. Na ušću Radobolje u Neretvu

18th March 2016

Osijek, Croatia

(R4) uzorkovana je 761 jedinka makrozoobentosa, odnosno 21 svojta. Najbrojnija skupina na R4 su kukci s 59,1 % ukupno uzorkovanih jedinki.

Osim na izvorišnom dijelu Radobolje, postaji koja prema brojnosti i raznolikosti svojti makrozoobentosa, odnosno izračunatom indeksu saprobnosti, pripada oligosaprobnj zoni, ostale postaje duž longitudinalnog profila ove rijeke pripadaju betamezosaprobnj zoni. Vode izvora Lištice pripadaju I kategoriji kakvoće, odnosno vodama s vrlo malim stupnjem onečišćenja i vrlo dobrim ekološkim statusom. Na postajama nizvodno vode su unutar II kategorije kakvoće, s umjerenim stupnjem onečišćenja i dobrim ekološkim statusom.

Tablica 4. Utvrđene svojte makrozoobentosa na postajama rijeke Radobolje

Table 4. Identified macroinvertebrate species at stations river Radobolja

MAKROZOOBENTOS	RADOBOLJA				
	R1	R2	R3	R4	Σ
TURBELLARIA:					
<i>Planaria</i> sp.	17				17
GASTROPODA:					
<i>Ancylus fluviatilis</i> Müller 1774	12	79	1119	42	1252
<i>Lymnaea glabra</i> (Müller 1774)	1	1	1		3
<i>Lymnaea peregra</i> (Müller 1774)		2	110	2	114
<i>Lymnaea</i> sp.		1			1
<i>Planorbis</i> sp.		9	3	2	14
<i>Viviparus viviparus</i> (Linnaeus 1758)	428		330	10	768
BIVALVIA:					
<i>Pisidium</i> sp.			6	1	7
OLIGOCHAETA:					
Haplotaxidae			1		1
Lumbricidae		1	40	17	58
Lumbriculidae			190	21	211
Tubificidae		1			1
HIRUDINEA:					
Erpobdellidae	4	41	30	57	132
CRUSTACEA:					
Amphipoda					
<i>Gammarus</i> sp.	1164	3001	28	150	4343
Isopoda					
<i>Asellus aquaticus</i> (Linnaeus 1758)			85	9	94
INSECTA:					
Ephemeroptera					
<i>Baetis rhodani</i> (Pictet, 1843)	85	22	173	96	376
<i>Ecdyonurus venosus</i> (Fabricius, 1775)	53	11	16	2	82
<i>Ephemerella ignita</i> (Poda, 1761)	2	114	166	39	321
<i>Rhythrogena semicolorata</i> (Curtis, 1834)	2				2
Plecoptera					
<i>Brachyptera</i> sp.	1				1

Proceedings

<i>Isoperla</i> sp.		2			2
<i>Perla</i> sp.		2			2
Coleoptera					
<i>Elmis aenea</i> (Muller, 1806)	173	5	5	2	185
<i>Limnius</i> sp.		17	5	7	29
Trichoptera					
<i>Glossosoma bifidum</i> McLachlan, 1879	15	1			16
<i>Odontocerum albicorne</i> Scopoli, 1763				4	4
<i>Rhyacophila fasciata</i> Hagen, 1859	4	10	10	1	25
<i>Sericostoma flavicorne</i> Scheider, 1845	1				1
Diptera					
Athericidae	9	2	4	9	24
Blephariceridae	4				4
Chironomidae	1	233	193	289	716
Tipulidae		4			4
Simuliidae			64		64
Odonata					
<i>Gomphus</i> sp.	1				1
Ukupan broj jedinki:	1977	3563	2579	761	8880
Ukupan broj svojti:	19	23	22	21	36
Indeks saprobnosti:	1,48	1,83	2,02	2,04	
Kategorija kakvoće vode:	I	II	II	II	

Zaključci

U radu je praćen razvoj bentoskih zajednica u krškoj rijeci Radobolji kao i fizikalno-kemijski čimbenici vode. Na temelju sastava i strukture bentosa rijeka Radobolja može se ocijeniti kao područje bogato zajednicama fitobentosa s ukupno utvrđene 93 svojte. Veliku raznovrsnost imale su i zajednice makrozoobentosa, s ukupno 36 zabilježenih svojti. Rezultati analiza ukazuju na dobru kvalitetu vode u izvorišnom dijelu Radobolje te prisutnost organskog onečišćenja na postajama nizvodno.

Literatura

- Askew, R. R. (1988): The Dragonflies of Europe. Harley Books, Essex. pp. 291.
- Backhaus, D. (1968): Okologische Untersuchungen an den Aufwuchsalgen der obersten Donau und Quellflüsse II. Die raumliche und zeitliche Verteilung der Algen-Archiv für Hydrobiologie (Suppl. 24), (1/2), 24-73.
- Belifore, C. (1983): Efemerotteri (Ephemeroptera). In: *Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne Italiane*, Ruffo, S. (ed.), Consiglio nazionale delle ricerche, Verona. pp.113.
- Blagojević, S. (1974): Razvoj perifitona u otvorenim uređajima vodovoda na krškim vrelima. Doktorska disertacija. Prirodoslovno matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, str. 173.
- Cook, M. (1987): British desmids. British freshwater algae. London.
- Carchini, G. (1983): Odonati (Odonata). In: *Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne Italiane*, Ruffo, S. (ed.), Consiglio nazionale delle ricerche, Verona. pp. 80.

- Consiglio, C. (1980): Plecotteri (Plecoptera). In: Guide per illriconoscimento delle specie animali delle acque interne Italiane, Ruffo, S. (ed.), Consiglio nazionale delle ricerche, Verona. pp. 68.
- Dinka, M.O., Loiskandl, W., Ndambuki, J.M. (2015): Hydrochemical characterization of various surface water and groundwater resources available in Matahara areas, Fantalle Woreda of Oromiya region, *J. Hydrol.: Regional Studies* 3, 444-456.
- Elliott, J.M., Humpesch, U.H., Macan, T.T. (1988): Larvae of the British Ephemeroptera: a key with ecological notes, Freshwater Biological Association, Ambleside, 145 pp.
- Engblom, E. (1996): Ephemeroptera, Mayflies. In: Aquatic Insects of North Europe, Nilsson, A. (ed), Apollo Books. Stenstrup, 13-54.
- EU, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities L 327, 22.12.2000, Luxembourg, pp. 72
- Golerbach, M. M., Kosiskaja, E. K., Poljanski, V. I. (1953): Sinzelerije vodoroli. Gosudarstvenoe izdatel'stvo Sovjetskaja nauka, Moskva.
- Hafner, D. (2009): Dijatomeje krških izvora u Hercegovini, Radovi Hrvatskog Društva za Znanost i Umjetnost 11, 209-220.
- Herceg, N. (2013): Okoliš i održivi razvoj. Synopsis, Zagreb.
- Hickin, N. E. (1967): Caddis larvae (Larvae of British Trichoptera), Hutchinsin & Co. London, pp. 476.
- Hindak, F., Cyrus, Z., Marvan, P., Javornicky, P., Komarek, J., Ettl. H., Rosa, K., Sladečkova, A., Popovski, J., Punocharova, J., Lhotsky O. (1978): Slatkovodne riasy, Slovenske pedagogičke nakladateljstvo, Bratislava.
- Hustedt, F. (1930): Bacillariophyta (Diatomeae). In Die Süßwasserflora Mitteleuropas vol 10. 2nd Jena, Pascher A. (ed.), Germany, G. Fischer.
- Irmer, U., 2000. The new EC Framework Water Directive: Assessment of the chemical and ecological status of surface waters, *Acta Hydroch. Hydrob.* 28, 7-14.
- Jacobson, R., Klang, J., Sinden, C., Regan, C., Munir, H. (2008.): Dissolved Oxygen TMDL Protocols and Submittal Requirements, Minnesota Pollution Control Agency, USA.
- Komárek, J., Anagnostidis, K. (1999): Cyanoprokaryota 1. Teil: Chroococcales. In H. Ettl, G. Gärtner, H. Heynig, and D. Mollenhauer (Eds.). Süßwasserflora von Mitteleuropa 19/1, Gustav Fischer Verlag, Jena-Stuttgart-Lübeck-Ulm, Germany. 548 pp.
- Krammer, K. (2000): Bacillariophyceae, [1st], Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Krammer, K. (2004): Bacillariophyceae. [2nd], Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Krammer, K. (2010): Naviculaceae, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Krammer, K. H., Lange-Bertalot, H. (1986): Bacillariophyceae, Teil 1: Naviculaceae. In: Süßwasserflora von Mitteleuropa. 2 (1), Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H., Mollenhauer, D. (eds.), Gustav Fischer Verlag: Stuttgart.
- Krammer, K. H., Lange-Bertalot, H. (1988): Bacillariophyceae, Teil 2: Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae. In: Süßwasserflora von Mitteleuropa, Band 2/1, Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. D. (eds.), Gustav Fischer Verlag: Stuttgart.
- Krammer, K. H., Lange-Bertalot, H. (1991a): Bacillariophyceae, Teil 3: Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae. In: Süßwasserflora von Mitteleuropa, Band 2/3, Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H.D. (eds.), Gustav Fischer Verlag: Stuttgart.
- Krammer, K., Lange-Bertalot H. (1991b): Bacillariophyceae, Teil 4. Achnanthaceae, Kritische Ergänzungen zu *Navicula* (Lineolate) und *Gomphonema* - In: Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H., D. (eds.): Süßwasserflora von Mitteleuropa Band 2/4. Gustav Fischer Verlag: Stuttgart.

Proceedings

- Lange-Bertalot, H. (2001): *Navicula sensu stricto*. 10 Genera separated from *Navicula sensu lato*, Frustulia. In: *Diatoms of Europe: diatoms of the European inland waters and comparable habitats*, Ruggell A.R.G. Gantner Verlag. K.G., pp. 526.
- Lange-Bertalot, H. (2002): *Diatoms of Europe: diatoms of the European inland waters and comparable habitats*. Vol. 3, Cymbella, A. R. G. Ganter; Koeltz Scientific Books, Ruggell, Königstein.
- Liebman H. (1962): *Handbuch der Frishwasser und Abwasser biologie*, Vol II, 2 nd-ed. Oldenbourg, Munich, pp. 588.
- Lenzenweger, R. (1996): *Desmidiaceenflora von österreich*, Teil 1, Bibliotheca Phycologica, Band 101.
- Lenzenweger, R. (1997): *Desmidiaceenflora von österreich*, Teil 2, Bibliotheca Phycologica, Band 102.
- Moog, O. (2002): *Fauna Aquatica Austriaca*, Edition 2002. Wasserwirtschaftskataster Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, pp. 684.
- Nilsson, A. N. (1996): *Coleoptera. Dryopoidea, Riffle Beetles*. In: *Aquatic Insects of North Europe*, Nilsson, A. (ed.), Apollo Books, Stenstrup. pp. 195-203.
- Pantle, R., Buck, E. (1955): *Die biologische Überwachung der Gewässer und die darstellung der ergebnisse, Besondere Mittellung und deutscher gewasserkunlichen* 12, 135-143.
- Pfleger, V. (1999): *Molluscs*. Blitz Editions. Leicester. pp. 216.
- Proškina – Lavrenko, A. (1955): *Diatomovie vodorosli planktona Černoga morja*, Akademii Nauka SSSR, Moskva.
- Starmach, K. (1968): *Chrysophyta. Flora slatkowodna Polski* 5, Warszawa.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition (1998); American Public Health Association, Washington, DC 2005-2605.
- Štambuk-Giljanović, N. (1998): *Vode Neretve i njezina porječja* Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske, Split; Hrvatske vode, Zagreb-Split, pp. 640.
- Uherkovich, G. (1966): *Die scenedesmus – arten Ungarns*, Akademia Kiado, Budapest, 7-173.
- Waringer, J., Graf, W. (2011): *Atlas of Central European Trichoptera Larvae*, Eric Mauch Verlag, Germany.
- Watson, L., Dallwitz, M. J. (2005): *The families of British non-marine molluscs (slugs, snails and mussels)*. Version: 10th April 2007.
- Wegl, R. (1983): *Indeks für die Limnosaprobität*, Wasser und Abwasser. 26, 1-175.
- West, G. S. (1905): *British desmidiaceae*, Ray Society II., London.
- West, G. S. (1912): *British desmidiaceae*. Ray Society V, London.
- Zabelina, M. M., Kiselev, I. A., Proškina–Lavrenko, A. I., Šešukova, V.I. (1951): *Diatomovie vodorosli*, Gosudarstvennoe izdateljstvo, Sovetska nauka, Moskva.
- Zelinka, M., Marvan, P. (1961): *Zur Prazisierung der biologischer Klassifikation der reinhert flissender gewässer*, *Archiv für Hydrobiologie* 57, 389-407.

WATER QUALITY OF THE RADOBOLJA RIVER, BOSNIA AND HERZEGOVINA

**Svjetlana Stanić-Koštroman^{*}, Dragan Škobić, Anita Dedić,
Ana Šljivić, Nevenko Herceg**

*University of Mostar, Faculty of Science and Education, Matice hrvatske bb, 88 000 Mostar, Bosnia
and Herzegovina*

Original scientific paper

Summary

This paper brings water quality assessment for the Radobolja River using phytobenthos and macrozoobenthos communities and physical and chemical water parameters. Research included four sites along the longitudinal profile of the river, from the river spring to its mouth. Monthly sampling of benthic communities was done on together with field measurements of physical and chemical parameters of the water. Saprobity index (Pantle & Buck, 1995) was used for the water quality assessment. A total of 93 algae taxa and 36 taxa of macroscopic invertebrates were found. Applied biological indices and measured physical and chemical parameters ranged from oligosaprobic saprobity level, respectively the first category of water quality for spring site, to beta-mesosaprobic level or the second category of water quality at the mouth of the Radobolja River into the Neretva River.

Keywords: The Radobolja River, phytobenthos, macrozoobenthos, physico-chemical parameters

PILOT PROJEKT SMANJENJA POTROŠNJE VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU U GRADITELJSKO – GEODETSKOJ ŠKOLI OSIJEK

UDK: 628.19 : 373.546(475.54 Osijek) (083.94)

Ksenija Kralj*, Tomislav Stantić, Ružica Jozipović - Sudar

Graditeljsko – geodetska škola Osijek, Drinska 16a, 31000 Osijek, Hrvatska

Stručni rad

Sažetak

Iako je Zemlja „plavi planet“, i 2/3 planete zauzimaju vodene površine (mora i oceani), samo 2,4 % ukupne mase je slatka voda. Od ukupne količine vode na Zemlji, samo 1 % je upotrebljivo za piće, te se koristi za piće, hlađenje, grijanje, industriju, sport i rekreaciju.

Vodoopskrba grada Osijeka se zasniva na izvorištu Vinogradi nedaleko od Osijeka. Izvorište se sastoji od 18 bunara i zahvati su relativno duboko u zemlji, te ne može doći do nestašice vode u ljetnim mjesecima. Potrošnja vode za 2014. godinu u gradu Osijeku je bila oko 166 l/stan/dan (norma fakturirane vode), tj. 319 l/stan/dan (norma zahvaćene vode), dok je ukupna dnevna isporučena količina vode bila oko 20 000 m³.

Na području grada Osijeka ima 18 srednjih škola. Prosječna potrošnja vode Graditeljsko–geodetske škole u protekle 3 godine iznosi 1094 m³/godišnje. Graditeljsko-geodetska škola Osijek provela je pilot-projekt s ciljem smanjenja potrošnje vode ugradnjom perlatora i slavina na potisak. Cilj ovog projekta je dobiti podatke o uštedi vode kroz minimalna financijska ulaganja te provesti modeliranje uštede potrošnje vode na razini srednjih škola grada Osijeka. Ovaj model bi se mogao primijeniti na ostale ustanove u gradu Osijeku i šire s ciljem smanjenja potrošnje vode i ostvarivanja znatnih ušteda.

Ključne riječi: vodovodna voda, grad Osijek, smanjenje potrošnje vode, Graditeljsko-geodetska škola Osijek

Uvod

Vodoopskrba grada Osijeka, kao i pojedinih okolnih naselja crpi podzemnu vodu sa crpilišta Vinogradi, koje je smješteno nedaleko od Osijeka. Ovo crpilište sastoji se od 18 bunara, čiji su zahvati smješteni duboko u zemlji (176 m), što rezultira činjenicom da ne može doći do nestašice vode u ljetnim mjesecima.

Graditeljsko-geodetska škola Osijek se opskrbljuje vodovodnom vodom iz javne vodoopskrbne mreže grada Osijeka, kojom gospodari poduzeće Vodovod Osijek. Škola ima 61 zaposlenu osobu, a godišnje nastavu pohađa u prosjeku 430 učenika, raspoređenih u 19 odjela. Iako potrošnja tijekom godine varira zbog raznih čimbenika kao što su npr. smanjena potrošnja tijekom ljetnih mjeseci uslijed ljetnih i ostalih praznika, u protekle tri godine prosječna potrošnja vode je iznosila 1094 m³ godišnje.

Zbog relativno visoke potrošnje vode u pojedinim mjesecima, Graditeljsko-geodetska škola Osijek provela je pilot - projekt s ciljem smanjenja potrošnje vode, uz primjenu

*edgar.kralj@yahoo.co.uk

nekoliko predloženih mjera. Prikupljeni podaci kroz ovaj projekt pokazatelj su mogućih ušteda u potrošnji vode kroz minimalna financijska ulaganja.

Osim primjene na Graditeljsko-geodetsku školu Osijek, ovakav pristup i mjere bi se mogle primijeniti na ostale škole i institucije u gradu Osijeku, ali i šire, čime bi se postigla značajna ušteda vode i racionaliziralo poslovanje.

Materijali i metode

Racionalnim korištenjem vode ne mora se ostvariti velika ušteda, ali je svaka uštedena litra vrijedna, jer se rasipanjem vode, rasipa i energija budući da se crpke gradskih vodovoda pokreću motorima koji koriste električnu energiju. U Tablici 1 dan je primjer potrošnje vode u litrama i cijeni u kunama ovisno o vremenskom periodu; te o protoku na slavini.

Tablica 1. Potrošnja vode (L) i cijena (kn) ovisno o protoku vode na slavini (EE projekt)

Table 1. Water usage (L) and price (kn) in variation with water flow on tap (EE Project)

		Potrošnja vode (L)	Cijena (kn)
Jedna kap u sekundi	Za minutu	0,0035	-
	Za sat	0,21	-
	Za dan	5,1	0,057
	Za mjesec	157	1,76
	Za godinu	1880	21,1
Dvije kapi u sekundi	Za minutu	0,0115	-
	Za sat	0,7	-
	Za dan	17	0,19
	Za mjesec	510	5,72
	Za godinu	6115	68,63
Kontinuirano kapanje	Za minutu	0,075	-
	Za sat	4,54	-
	Za dan	108,5	1,22
	Za mjesec	3292	36,95
	Za godinu	39500	443,3
Debljina mlaza 1,5 mm	Za minutu	0,26	-
	Za sat	15,8	-
	Za dan	380	4,26
	Za mjesec	11517	129,3
	Za godinu	138200	1551,06
Debljina mlaza 3 mm	Za minutu	0,83	-
	Za sat	50	-
	Za dan	1180	13,24
	Za mjesec	35625	400
	Za godinu	42755	4798,50
Debljina mlaza 5 mm	Za minutu	1,35	-
	Za sat	81,50	-
	Za dan	1955	21,94
	Za mjesec	59292	665,5
	Za godinu	711500	7985,40

Proceedings

Iako je moguće postići smanjenje potrošnje vode na nekoliko načina, za ovaj pilot projekt osoblje Graditeljsko-geodetske škole Osijek odlučilo se na više mjera kojima bi se smanjila potrošnja vode, a koje uključuju:

- Ugradnju samozatvarajućih slavina s gumbom na potisak,
- Ugradnju perlatora.

Samozatvarajuće slavine s gumbom na potisak imaju sposobnost racionalnog korištenja vode, na način da se pritiskanjem gumba na slavini pušta voda da teče, a nakon nekoliko sekundi se automatski zaustavlja istjecanje vode. Ovim pristupom može se izbjeći da učenici i osoblje, slučajno ili namjerno, ostave otvorenu slavinu, čime se troši voda.



Slika 1. Samozatvarajuća slavinna na potisak

Fig. 1. Self-closing press tap

Zadnja mjera uključuje ugradnju perlatora na postojeće slavine. Perlator je nastavak za slavinu koji pomaže pri uštedi vode na način da miješa mlaz vode s velikom količinom zraka, tako da korisnik ne primjećuje da teče znatno manja količina vode. Iako je količina vode koja teče kroz slavinu s perlatorom manja, ona je uvijek dostatna za pranje. Ugradnjom perlatora moguće je smanjenje potrošnje vode za oko 30 %. Također je bitno osigurati da slavine ne propuštaju jer je i pojedinačno kapanje dovoljno da se ostvare veliki gubici vode. Perlatori postoje u različitim izvedbama i namjenama, ali im je zajednička ušteda vode. Tablica 2 prikazuje podatke o mogućoj uštedi vode korištenjem perlatora što je cilj projekta *Poticanje energetske efikasnosti u Hrvatskoj* (EE projekt).

Tablica 2. EE mjera ugradnje perlatora na umivaoniku po korisniku (EE projekt)

Table 2. EE criterion of limiter installation on sink per user (EE project)

Godišnja ušteda	74 kn
Investicija	7,30 kn
Rok povrata investicije	1,5 mjeseci
Životni vijek EE mjere	5 godina
Uštede u životnom vijeku	200 kn



Slika 2. Perlator

Fig. 2. Limiter

Rezultati i rasprava

U rujnu 2015. godine postavljene su samozatvarajuće slavine u sanitarnim čvorovima Graditeljsko-geodetske škole Osijek, a u veljači 2016. godine su postavljeni perlatori na sve slavine sanitarnih čvorova.

Rezultati potrošnje vode dani su u Tablicama 3 do 5.

Tablica 3. Potrošnja vode po m³ kroz tri godine u Graditeljsko-geodetskoj školi Osijek

Table 3. Water usage per m³ in three years period in School of Civil Engineering and Geodesy Osijek

POTROŠNJA VODE PO m ³ - STVARNO STANJE			
MJESEC	Potrošnja vode (m ³ /mj.)		
	2013. godina	2014. godina	2015. godina
Siječanj	161,70	91,74	102,30
Veljača	148,50	141,24	78,54
Ožujak	133,98	118,14	91,74
Travanj	102,96	169,62	91,08
Svibanj	79,20	120,12	81,18
Lipanj	38,94	39,60	39,60
Srpanj	47,52	50,16	46,20
Kolovoz	56,10	70,62	79,86
Rujan	83,82	102,30	75,24

Proceedings

Listopad	114,84	91,74	85,80
Studeni	94,38	96,36	97,68
Prosinac	97,02	93,06	69,30
GODIŠNJA POTROŠNJA	1158,96	1184,70	938,52
PROSJEČNA MJESEČNA POTROŠNJA (m ³ /mj.)	91,17		
PROSJEČNA GODIŠNJA POTROŠNJA (m ³ /god.)	1094,06		

Tablica 4. Potrošnja vode u kunama**Table 4.** Water consumption in expressed in kunas

POTROŠNJA VODE U KUNAMA - STVARNO STANJE			
MJESEC	Potrošnja vode (kn/mj)		
	2013 godina	2014 godina	2015 godina
Siječanj	2605,47	1530,62	1852,72
Veljača	2397,14	2325,21	1435,14
Ožujak	2167,95	2131,10	1667,13
Travanj	1678,37	3035,88	1655,52
Svibanj	1303,36	2165,91	1481,53
Lipanj	667,95	750,78	750,78
Srpanj	803,36	936,37	866,76
Kolovoz	938,80	1295,96	1458,34
Rujan	1376,29	1852,72	1377,13
Listopad	1868,67	1667,13	1562,73
Studeni	1542,93	1748,33	1771,53
Prosinac	1614,40	1690,32	1272,75
GODIŠNJA POTROŠNJA	18 964,69	21 130,33	17 152,06
PROSJEČNI MJESEČNI TROŠAK (Kn/mj.)	1590,20		
PROSJEČNI GODIŠNJI TROŠAK (kn/god.)	19 082,36		

Tijekom tri mjeseca od ugradnje perlatora, postignuti su sljedeći rezultati (Tablica 5).

Tablica 5. Rezultati potrošnje vode nakon ugradnje perlatora u Graditeljsko-geodetskoj školi Osijek**Table 5.** Results of water consumption after limiter installation in School of Civil Engineering and Geodesy Osijek

	Potrošnja vode (m ³ /mj.)			
	2013. godina	2014. godina	2015. godina	2016. godina
Siječanj	161,70	91,74	102,30	69,30
Veljača	148,50	141,24	78,54	118,00
Ožujak	133,98	118,14	91,74	121,44
Suma	444,18	351,12	272,58	308,74

Iz dobivenih podataka može se zaključiti kako je u odnosu na 2013. godinu ostvareno smanjenje potrošnje vode od 30,49 %, u odnosu na 2014. godinu u iznosu od 12,07 %, dok je u odnosu na 2015. godinu došlo do porasta potrošnje vode u iznosu od 13,27 %. Ugradnjom perlatora u Graditeljsko-geodetskoj školi Osijek došlo je do smanjenja potrošnje vode. Također je vidljiv očekivani trend najmanje potrošnje vode u ljetnim mjesecima kada nema nastave.

Uz postojeći broj učenika i nastavnog osoblja, te podjednaki program nastave u kojoj se koristi voda (prvenstveno praktična nastava za pojedine stručne smjerove – keramičari npr.), trend smanjenja potrošnje vode je pozitivan trend racionalizacije potrošnje energenata. Uštede koje su predložene u ovom radu se mogu primijeniti na ostale objekte koji troše znatne količine vode.

Zaključci

- Neznatno smanjenje potrošnje vode u Graditeljsko-geodetskoj školi Osijek ostvareno je nakon ugradnje samozatvarajućih slavina na potisak.
- Ugradnjom perlatora nisu postignuti očekivani rezultati. Razlog tome je što je potrošnja vode u slavinama sanitarnih čvorova višestruko manja u odnosu na ostala izljevna mjesta te se ne primjećuje ušteda u ukupnoj potrošnji.
- Iako je došlo do smanjenja potrošnje vode, preporučljivo je intenzivirati smanjenje potrošnje vode kroz dodatno educiranje učenika, nastavnika i osoblja, uz modernizaciju vodovodnih instalacija u školi.

Literatura

<http://www.hr.roca.com/katalog/proizvodi/slavine/slavine-za-umivaonike/samozatvarajuce-slavine-za-umivaonike/instant/samozatvarajuca-slavina-za-umivaonik-na-plocu-sa-gumbom-na-pritisak-5A3177C00>, 12.05.2016.

<http://www.eni.fzoeu.hr/ee-savjeti/racionalno-koristenje-vode>, 09.05.2016.

<http://www.eni.fzoeu.hr/ee-savjeti/racionalno-koristenje-vode/usteda-vode-koristenjem-perlatora>, 09.05.2016.

<http://www.fluiding.hr/proizvod-odrzavanje.html>, 10.05.2016.

PILOT-PROJECT: REDUCTION OF WATER USAGE IN SCHOOL OF CIVIL ENGINEERING OSIJEK

Ksenija Kralj^{*}, Tomislav Stantić, Ružica Jozipović - Sudar

School of Civil Engineering and Geodesy Osijek, Drinska 16a, HR-31000 Osijek, Croatia

Professional paper

Summary

Even though the Earth is called „the Blue Planet“ and 2/3 of the Planet is covered in water (seas and oceans), only 2.4% of total water mass is fresh water and 1% of total amount is drinkable and used for human consumption, cooling, heating, industry, sports and recreation.

Water supply for the city of Osijek is based on water source Vinogradi near Osijek. Being comprised of 18 wells deep underground this supply cannot dry out in summer months.

Water consumption for Osijek was 166 l/capita/day (billed water), i.e. 319 l/capita/day (extracted water) in 2014, while the total daily amount of water supplied was 20 000 m³.

The area of Osijek has 18 high schools. The average water consumption of School of Civil Engineering and Geodesy for the last 3 years was 1094 m³/per annum. School of Civil Engineering and Geodesy carried out a pilot project aimed at reducing the water consumption by installing water diffusers and limiters. The goal of this project was to obtain information on saving water consumption via minimal financial investment and to calculate possible savings in water consumption for all high schools in Osijek, according to the model of School of Civil Engineering and Geodesy. This model could be applied to other institutions in the city and its surroundings in order to reduce water consumption and to achieve significant savings.

Keywords: tap water, Osijek city, reduction of water usage, School of Civil Engineering and Geodesy Osijek

ODREĐIVANJE UGLJIKOVODIKA U VODI METODOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE

UDK: 628.1 : 665.6

628.16.08

Dunja Turk*, Teuta Tompić

Bioinstitut d.o.o., Laboratorijska djelatnost, Rudolfa Steinera 7, 40000 Čakovec, Hrvatska

Stručni rad

Sažetak

Ovim radom opisana je metoda određivanja indeksa ugljikovodika u uljima tehnikom plinske kromatografije s plameno ionizacijskim detektorom (GC-FID) u pitkim, površinskim, podzemnim i otpadnim vodama. Ciljani ugljikovodici su smjesa dugolančanih i razgranatih alifatskih, alicikličkih, aromatskih ili alkil-supstituiranih aromatskih spojeva nastali kao nusprodukti naftne industrije. Indeks ugljikovodika (u daljnjem tekstu *ugljikovodici*) je suma koncentracija uljnih komponenti ekstrahiranih ugljikovodičnim otapalom vrelišta između 36 °C i 69 °C i na kromatogramu imaju retencijsko vrijeme između *n*-dekana (C₁₀H₂₂) i *n*-tetrakontana (C₄₀H₈₂). Kvantifikacija ugljikovodika provodi se temeljem integrirane površine svih pikova između dodanih markera *n*-dekana i *n*-tetrakontana pomoću vanjskog standarda koji je mješavina dvaju tipova mineralnih ulja. Primjenjivost analitičke metode namijenjenoj svrsi dokazana je validacijskim protokolom od šest parametara (linearnost, ponovljivost injektiranja, ponovljivost pripreme uzorka, iskorištenje te granica detekcije i kvantifikacije). Postignuta donja granica kvantifikacije od 0,010 mg/l udovoljava zahtjevima svih trenutno važećih zakonskih akata kojima su propisane dopuštene koncentracije ugljikovodika u vodama. Dosadašnja sudjelovanja na vanjskim ispitivanjima osposobljenosti laboratorija za provedbu analitičke metode pokazala su zadovoljavajuće rezultate. Kao primjeri praktične primjene opisane analitičke metode prikazani su kromatogrami i kvantificirani rezultati u uzorcima pojedinih tipova voda različito opterećenih ugljikovodičnim onečišćenjem.

Ključne riječi: ugljikovodici, plinska kromatografija, validacija metode

Uvod

Ugljikovodici koji su predmet ovog rada su prozirne, bezbojne i bezmirisne uljaste tekućine netopive u vodi, koje se oslobađaju kao nusprodukti u postupcima destilacije nafte, ugljena, katrana i sličnih proizvoda petrokemijske industrije (mineralna ulja). S obzirom na kemijsku strukturu to je smjesa različito strukturiranih dugolančanih i razgranatih alifatskih, alicikličkih, aromatskih ili alkil-supstituiranih aromatskih ugljikovodika.

Brojni su primjeri raširene upotrebe ugljikovodika u industrijske svrhe i u svakodnevnom životu. Koriste se kao motorna ulja i maziva u industriji i prometu, kao insekticidi u voćarstvu, u biokemiji, veterinarstvu, sastavni su dio benzinskih i dizel goriva,

* dunja.turk@bioinstitut.hr

prehrambene i druge ambalaže, tiskarske tinte, mnogih kozmetičkih proizvoda, pa i prehrambenih proizvoda, gdje ih se deklarira pod oznakom aditiva E905a.

S obzirom na široku upotrebu, ugljikovodici lako postaju okolišni kontaminanti i može ih se naći u svim tipovima vodenih medija te u tlu i u zraku. Sklona su bioakumulaciji u uljnim stanicama biljaka odnosno u humanom i animalnom masnom tkivu. *World Health Organization* (WHO) sirova mineralna ulja smatra genotoksičnim kancerogenom tipa 1 dok visoko rafinirani oblici nisu kancerogeni, ali se zbog nedovoljne istraženosti ne klasificiraju kao bezopasni.

Zastupljenost ugljikovodika u vodama u Hrvatskoj je zakonski regulirana. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13) maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) za ugljikovodike je 50 µg/l, a uključuje zbroj koncentracija mineralnih ulja i BTX. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13 i NN 6/16) propisuje granicu od 10 mg/l ukupnih ugljikovodika (mineralnih ulja) ako se voda ispušta u vodotoke odnosno 30 mg/l za ispuštanje u sustav javne odvodnje. Prema Uredbi o standardu kakvoće vode (NN 73/13) naftnih ugljikovodika smije biti u površinskim vodama pogodnim za život slatkovodnih riba u tolikoj količini da ne čine vidljivi sloj na površini vode, ne daju ugljikovodični okus ribi i nemaju štetne utjecaje na ribu.

Najčešće primjenjivane analitičke metode određivanja ugljikovodika u vodi su: gravimetrija, IR spektroskopija, UV-fluorescentna spektrometrija i plinska kromatografija. Do donošenja Montrealskog protokola najraširenija na našem prostoru bila je tehnika infracrvene spektroskopije (FTIR), ali zbog upotrebe za ozon štetnog halogeniranog ekstrakcijskog otapala (tetraklormetana, CCl₄) norma je povučena na području EU. Ančić i sur. (2014) predlažu tetrakloretilen (C₂Cl₄) kao prihvatljivo zamjensko ekstrakcijsko otapalo, ali dosad još nije našlo široku primjenu. Gravimetrijska metoda je brza i ekonomična, ali s minimalnom mogućom granicom detekcije od 2 mg/l (Diković i sur., 2014), što nije dovoljna osjetljivost u analizi pitke vode. Također i metoda fluorescentne spektrometrije se prema Santo i sur. (2012) zbog nedovoljne osjetljivosti može koristiti tek kao preliminarna „screening“ metoda, za koju je u slučaju izmjerenih nižih vrijednosti od MDK potrebna potvrdna osjetljivija metoda. Metoda plinske kromatografije s plameno ionizacijskim detektorom (GC-FID) je standardizirani postupak i provodi se prema normi HRN EN ISO 9377-2, a namijenjena je određivanju ugljikovodika u pitkim, površinskim, podzemnim i otpadnim vodama, a uz odgovarajuću optimizaciju moguće je postići zadovoljavajuću osjetljivost.

Materijali i metode

Uzorci vode za određivanje indeksa ugljikovodika u uljima metodom plinske kromatografije prema normi HRN EN ISO 9377-2 se prikupljaju u odgovarajuće boce da bi se omogućila direktna ekstrakcija ugljikovodika radi sprečavanja gubitaka pretakanjem. Kao ekstrakcijsko otapalo korišten je *n*-heksan (vrelšte 68,7 °C) s dodanim

ugljikovodicima *n*-dekanom i *n*-tetrakontanom, za označavanje retencijskog područja ciljanih ugljikovodika na kromatogramu. Organska faza se izvlači iz boce mikroseparatorom te se pročišćava od polarnih dijelova na koloni ispunjenoj *Florisilom* i natrijevim sulfatom. Rotacijskim uparivačem ekstrakt se koncentrira do približnog volumena od 0,2 ml od čega se 1 µl analizira na plinskom kromatografu *Varian CP-3800*.

Uvjeti rada plinskog kromatografa:

- FID detektor: 300 °C
- split/splitless injektor tip 1177: 250 °C
- kapilarna kolona: Rtx-Mineral Oil 15m x 0,32 mm i.d., d.f. 0,15 µm
- temperaturni program: 40 °C (5 min) – 10 °C/min – 300 °C (20 min)
- protok plinova: helij (nosioc) – 1,5 ml/min; dušik (make up) – 28 ml/min; vodik – 30 ml/min; zrak – 300 ml/min.

Dobiveni kromatogrami uzoraka se interpretiraju usporedbom s komercijalno dostupnim vanjskim standardom *Mineral Oil Standard Mixture Type A and B for EN ISO 9377-2* (*Fluka*).

Rezultati i rasprava

Identifikacija i kvantifikacija ugljikovodika u uzorcima

Integracijsko područje ugljikovodika na kromatogramu utvrđuje se temeljem vremena zadržavanja *n*-dekana i *n*-tetrakontana koji su dodani ekstrakcijskom otapalu u fazi pripreme. U navedenim uvjetima rada plinskog kromatografa pik *n*-dekana se pojavljuje u petoj minuti, a pik *n*-tetrakontana u trideset i petoj minuti (Slika 1). Čitava površina svih pikova od završetka pika *n*-dekana do početka pika *n*-tetrakontana se integrira i obrađuje kao grupni pik. Osim identifikacije vremena zadržavanja ugljikovodika na kromatogramu odnosno korekcije kromatograma uzoraka, analiza ekstrakcijskog otapala (blank otopina) služi i za definiranje bazne linije prije integracije.

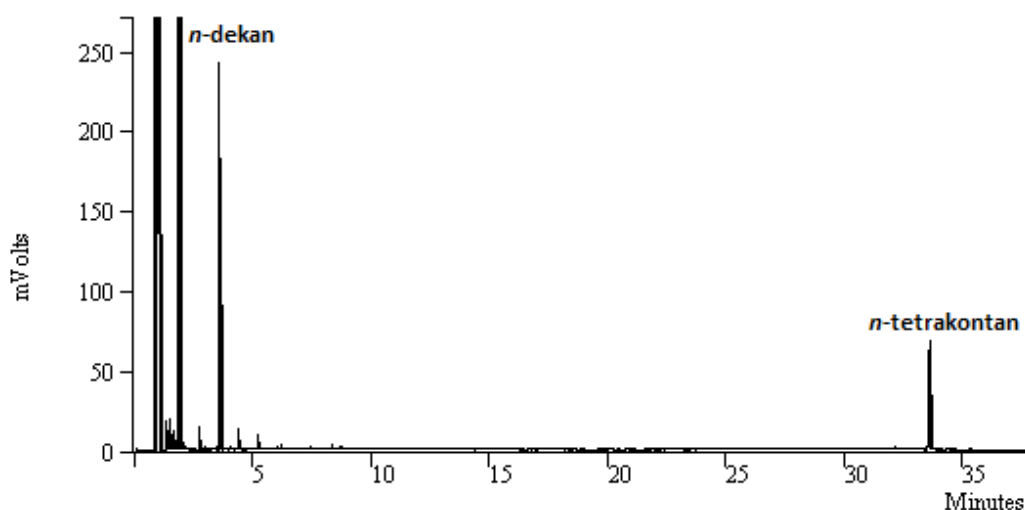
Pomoću komercijalno dostupnog vanjskog standarda, koji je smjesa dvaju tipova mineralnih ulja, izrađuje se kalibracijska krivulja za kvantifikaciju udjela ugljikovodika u analiziranim uzorcima vode. Slika 2 prikazuje primjer kromatograma vanjskog standarda koncentracije 0,5 mg/ml. Na kromatogramu se uočava razlika između mineralnih ulja tipa A (npr. benzinska i diesel goriva, biljni voskovi) vidljivih kao oštri, jasno odvojeni pikovi koji se pojavljuju u podjednakim vremenskim razmacima ovisno o rastućem broju ugljikovih atoma u strukturi, te mineralnih ulja tipa B (npr. lubrikanti i hidraulička ulja)

Proceedings

koja se interpretiraju kao nejasno definirani pikovi uz karakteristično podizanje bazne linije.

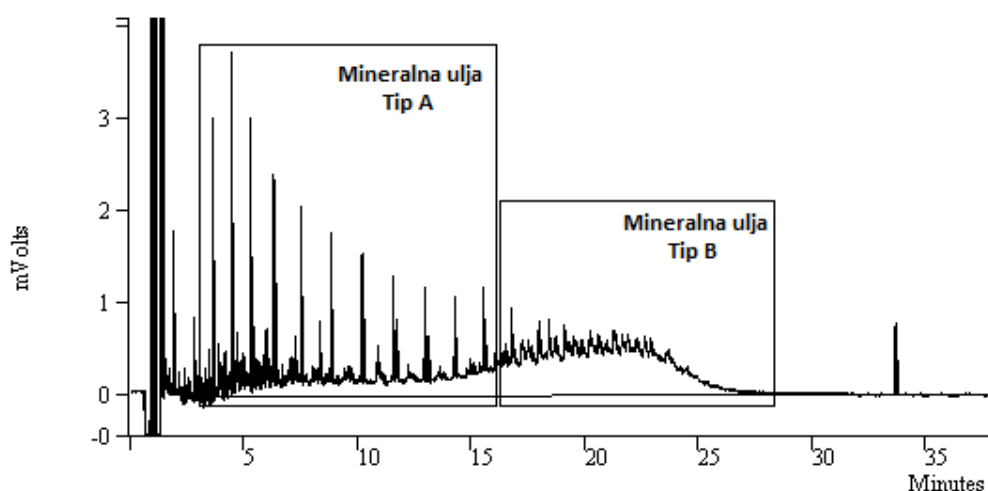
U postupku kvantificiranja ugljikovodika u vodi, uz uzorke i standard, analizira se i slijepa proba, koja predstavlja destiliranu vodu tretiranu na jednak način kao i ispitivani uzorak, da se iz konačnog rezultata eliminiraju eventualna onečišćenja nastala u fazi pripreme uzoraka. Na Slici 3 uspoređen je kromatogram slijepe probe (Slika 3a) s dva uzorka vode za piće da se prikaže razlika između čistih uzoraka i kontaminiranih uzoraka. Pikovi na kromatogramu nekontaminiranog uzorka (Slika 3b) poklapaju se po izgledu i retencijskom vremenu s pikovima na kromatogramu slijepe probe, dakle potječu iz postupka pripreme uzorka i nisu uzrokovani kontaminacijom ugljikovodicima. Pikovi vidljivi na Slici 3c ne poklapaju se s pikovima slijepe probe te ukazuju na kontaminaciju uzorka ugljikovodicima koji odgovaraju mineralnim uljima tipa A.

Slike 4 - 6 prikazuju primjere kromatograma otpadnih voda kontaminiranih različitim tipovima ugljikovodika u različitim koncentracijama. Na Slici 4 je kromatogram uzorka vode kontaminiranog mineralnim uljima tipa A, na Slici 5 je uzorak kontaminiran mineralnim uljima tipa B, a Slika 6 prikazuje kontaminaciju uzorka otpadne vode kombinacijom obaju tipova mineralnih ulja.

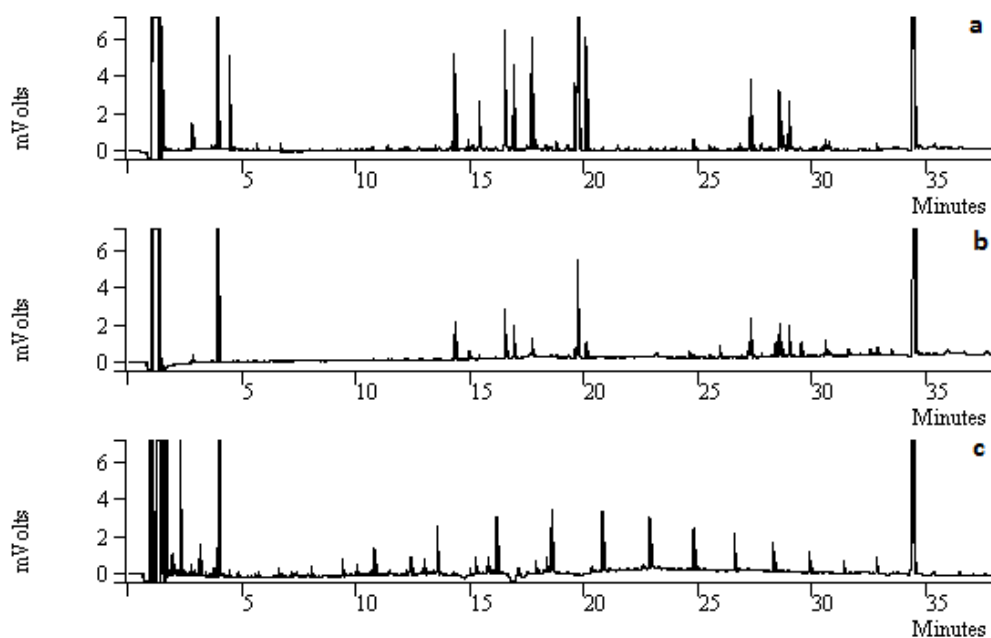


Slika 1. Kromatogram ekstrakcijskog otapala (*n*-heksana) s označenim pikovima *n*-dekana i *n*-terakontana kojima se definira integracijsko područje ciljanih ugljikovodika

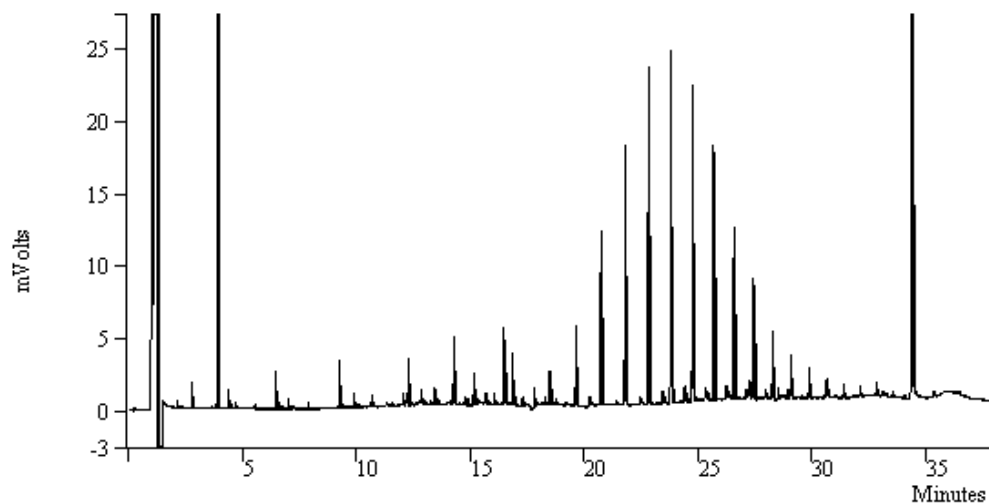
Fig. 1. Chromatogram of extraction agent (*n*-hexane) with marked peaks of *n*-decane and *n*-tetracontane that define integration area for hydrocarbons of interest



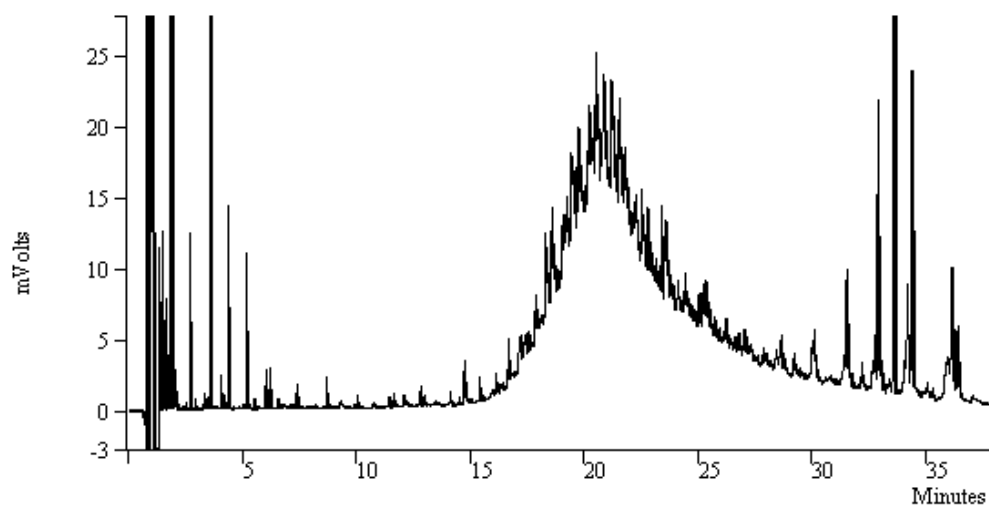
Slika 2. Kromatogram standardne otopine (0,5 mg/ml) s označenim područjima A i B tipova mineralnih ulja
Fig. 2. Chromatogram of a standard solution (0.5 mg/ml) with marked areas of A and B types of mineral oil



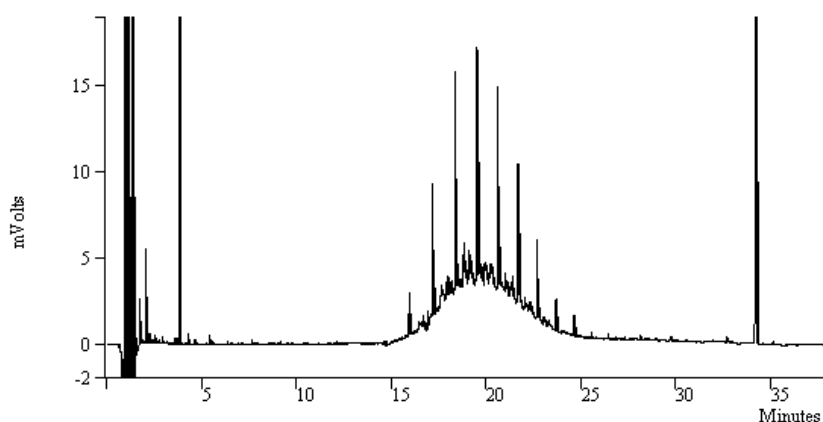
Slika 3. Usporedba kromatograma slijepe probe (a), nekontaminiranog uzorka vodovodne vode (b) i uzorka vodovodne vode kontaminiranog specifičnim ugljikovodicima - mineralnim uljima tipa A (c)
Fig. 3. The comparison of chromatograms obtained from a blank sample (a), an uncontaminated drinking water sample (b) and a sample of drinking water contaminated with specific hydrocarbons - type A mineral oil (c)



Slika 4. Kromatogram uzorka otpadne vode kontaminiranog mineralnim uljima tipa A
Fig. 4. Chromatogram of a wastewater sample contaminated with type A mineral oil



Slika 5. Kromatogram uzorka otpadne vode kontaminiranog mineralnim uljima tipa B
Fig. 5. Chromatogram of a wastewater sample contaminated with type B mineral oil

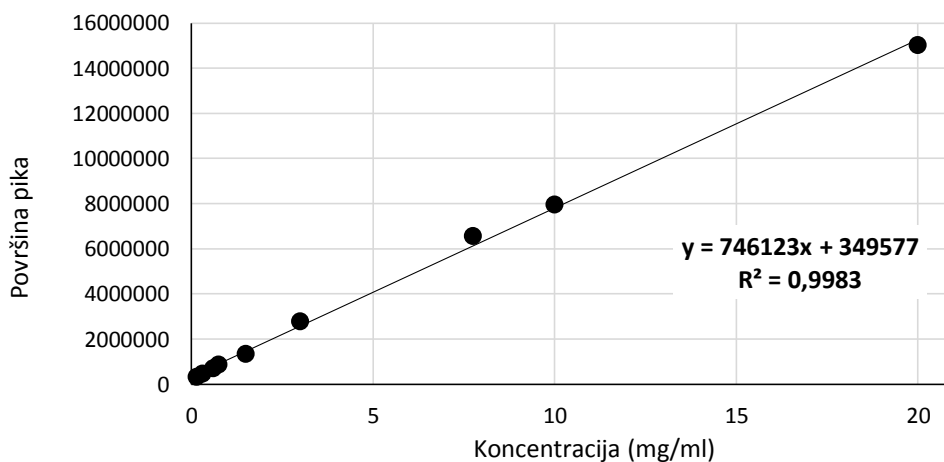


Slika 6. Kromatogram uzorka otpadne vode kontaminiranog mineralnim uljima tipa A i B
Fig. 6. Chromatogram of a wastewater sample contaminated with A and B types of mineral oil

Validacija analitičke metode

Primjenjivost analitičke metode za određivanje ugljikovodika u vodi provjerena je i dokazana kroz validacijski protokol od šest parametara: linearnost, ponovljivost injektiranja, ponovljivost pripreme uzorka, iskorištenje (točnost) te granica detekcije i kvantifikacije. Rezultati validacijskog postupka dani su u Tablicama 1 - 5.

Linearnost analitičke metode provjerena je injektiranjem otopina vanjskog standarda u četrnaest različitih koncentracija u rasponu od 0,15 do 20 mg/ml. Koeficijent korelacije dobiven linearnom regresijom iznosi 0,998 što zadovoljava postavljene kriterije ($K \geq 0,99$). Rezultati linearne regresije prikazani su Slikom 7.



Slika 7. Krivulja linearne regresije standardnih otopina u rasponu koncentracije od 0,15 do 20 mg/ml
Fig. 7. Linear regression plot of standard solutions in range between 0.15 and 20 mg/ml

Proceedings

Ponovljivost pripreme uzoraka utvrđena je u šest paralelnih priprema istog uzorka vodovodne vode uz dodatak standarde otopine koncentracije 0,6 mg/ml. Svaki pripremljeni uzorak injektiran je po tri puta u plinski kromatograf. Rezultati su statistički obrađeni i prikazani Tablicom 2. Relativno standardno odstupanje rezultata određivanja ponovljivosti pripreme uzoraka iznosi 13,55 % i odgovara postavljenim zahtjevima (≤ 20 %).

Ponovljivost injektiranja određena je šesterostrukim uzastopnim injektiranjem po 1 μ l standardne otopine koncentracije 0,6 mg/ml u plinski kromatograf. Rezultati su prikazani Tablicom 3. Relativno standardno odstupanje iznosi 2,92 % i odgovara postavljenim zahtjevima (≤ 5 %).

Točnost metode odnosno iskorištenje ispitana je dodatkom standardnih otopina nekontaminiranom uzorku vodovodne vode u tri koncentracijska područja: 0,02 mg/ml; 0,6 mg/ml i 10,0 mg/ml. Rezultati su prikazani Tablicom 4. Iskorištenje je izračunato iz odnosa izmjerene i teorijske koncentracije ugljikovodika i kreće se u rasponu od 99,9 do 110,9 %, ovisno o koncentracijskom području, što zadovoljava postavljene kriterije (70 – 125 %).

Granica detekcije i granica kvantifikacije određene su deseterostrukim injektiranjem otopine standarda najniže točke linearnosti. Teoretska koncentracija ugljikovodika u čistom uzorku destilirane vode uz dodatak standarda koncentracije 0,01 mg/ml iznosi 0,01 mg/l. Rezultati mjerenja su prikazani Tablicom 5. Granica detekcije izražena je kao tri standardne devijacije rezultata mjerenja i iznosi 0,003 mg/l, a granica kvantifikacije kao devet standardnih devijacija i iznosi 0,010 mg/l. Postignuta donja granica kvantifikacije od 0,010 mg/l (odnosno 10 μ g/l) udovoljava zahtjevima svih trenutno važećih zakonskih akata kojima su propisane dopuštene koncentracije ugljikovodika u vodama, navedene u uvodnom poglavlju ovog rada (vode za ljudsku potrošnju, otpadne vode emitirane u vodotoke i sustave javne odvodnje te površinske vode pogodne za život riba).

Osposobljenost laboratorija za provođenje analitičke metode potvrđena je sudjelovanjem u međulaboratorijskim ispitivanjima osposobljenosti u dva navrata od početka provođenja analitičke metode (*Aquacheck Round 422* i *Round 474*). Z-vrijednosti su zadovoljavajuće u oba slučaja i iznose -0,37 odnosno -1,83.

Tablica 1. Rezultati validacije analitičke metode**Table 1.** Analytical method validation results

Parametar	Rezultat	Kriterij prihvatljivosti
Linearnost	K = 0,998	$K \geq 0,99$
Ponovljivost pripreme uzorka	RSD = 13,6 %	$RSD = \leq 20$ %
Ponovljivost injektiranja	RSD = 2,9 %	$RSD = \leq 5$ %
Točnost (iskorištenje)	c1 = 110,9 %	70 – 125 %
	c2 = 99,9 %	
	c3 = 102,6 %	
Granica detekcije (LOD)	0,005 mg/l	$LOD < LOQ$
Granica kvantifikacije (LOQ)	0,010 mg/l	$LOQ \leq 50\%$ MDK

Tablica 2. Rezultati provjere ponovljivosti pripreme uzorka**Table 2.** Sample preparation repeatability results

Uzorak + STD 0,6 mg/ml	V (uzorak) ml	Rezultat mg/ml	m (heksan. ekstrakt) g	V (heksan. ekstrakt) ml	Izračun mg/l
uz+0,6	900	0,620		1,00	0,689
uz1+0,6	900	1,592	0,327	0,49	0,715
uz1+0,6	900	1,601	0,327	0,49	0,720
uz1+0,6	900	1,730	0,327	0,49	0,791
uz2+0,6	900	2,327	0,247	0,37	0,847
uz2+0,6	900	2,435	0,247	0,37	0,892
uz2+0,6	900	2,507	0,247	0,37	0,922
uz3+0,6	900	1,520	0,197	0,30	0,407
uz3+0,6	900	1,511	0,197	0,30	0,404
uz3+0,6	900	1,559	0,197	0,30	0,420
uz4+0,6	900	1,230	0,440	0,67	0,696
uz4+0,6	900	1,309	0,440	0,67	0,754
uz4+0,6	900	1,163	0,440	0,67	0,646
uz5+0,6	900	1,871	0,296	0,45	0,787
uz5+0,6	900	1,830	0,296	0,45	0,766
uz5+0,6	900	1,861	0,296	0,45	0,781
uz6+0,6	900	1,412	0,335	0,51	0,632
uz6+0,6	900	1,327	0,335	0,51	0,584
uz6+0,6	900	1,388	0,335	0,51	0,618
Srednja vrijednost (mg/ml)				0,731	
Standardna devijacija				0,099	
RSD (%)				13,55	

Tablica 3. Rezultati provjere ponovljivosti injektiranja**Table 3.** Injection repeatability results

Parametar	Rezultat
Koncentracija standardne otopine (0,6 mg/ml)	0,600
	0,610
	0,637
	0,646
	0,608
	0,614
Srednja vrijednost (mg/ml)	0,619
Standardna devijacija (mg/ml)	0,018
RSD (%)	2,92

Tablica 4. Rezultati provjere točnosti analitičke metode**Table 4.** Method recovery results

Koncentracija standardne otopine teoretski (mg/l)	Izmjerena srednja vrijednost u uzorku (mg/l)	Iskorištenje (%)
$c_1 = 0,0222$	0,0246	110,9
$c_2 = 0,6667$	0,6879	99,9
$c_3 = 5,5556$	5,6991	102,6

Tablica 5. Rezultati određivanja granice detekcije i granice kvantifikacije**Table 5.** Limit of detection and limit of quantification results

Parametar	Rezultat
Koncentracija standardne otopine (0,010 mg/ml)	0,010
	0,011
	0,010
	0,009
	0,012
Teoretska koncentracija u uzorku (0,011 mg/l)	0,009
	0,008
	0,010
	0,011
Srednja vrijednost (mg/l)	0,010
Standardna devijacija (mg/l)	0,001
LOD (mg/l)	0,003
LOQ (mg/l)	0,010

Zaključci

Iz raznolike i raširene upotrebe ugljikovodika u svakodnevnom životu te njihove sklonosti okolišnoj kontaminaciji i biolakumulaciji proizlazi potreba za analiziranjem i kontroliranjem njihove prisutnosti i zastupljenosti u vodi, tlu i zraku.

Validacijski rezultati potvrđuju tehniku plinske kromatografije s plameno ionizacijskim detektorom prema normi HRN EN ISO 9377-2 kao pogodnu metodu određivanja ugljikovodika čije je vrijeme zadržavanja na kromatogramu između *n*-dekana i *n*-tetrakontana, u različitim tipovima voda u koncentracijskom području iznad 0,010 mg/l.

Iz kromatograma dobivenih analizom kontaminiranih uzoraka voda, osim kvantifikacije rezultata pomoću vanjskog standarda, može se utvrditi i tip prisutnih ugljikovodika (mineralna ulja tipa A ili B ili kombinacija), na temelju izgleda i položaja pikova.

U slučaju potrebe za detaljnijom analizom pojedinih ugljikovodičnih komponenti postoji mogućnost modifikacije opisane metode korištenjem masene spektrometrije umjesto plameno ionizacijskog detektora.

Literatura

- Ančić, M., Štajduhar, L. (2014): Određivanje lipofilnih tvari i ugljikovodika u otpadnoj vodi, FTIR metoda s tetrakloretilenom kao ekstrakcijskim sredstvom. U: 13. stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda, Revelin d.o.o. (ed.), Vodice, HR, pp. 41-47.
- Diković, S. (2012): Određivanje mineralnih ulja: pregled alternativnih metoda koje ne koriste tvari koje oštećuju ozonski omotač. U: XVI Znanstveno – stručni skup voda i javna vodoopskrba, Trogir, HR, pp. 63-68.
- Diković, S., Kozarac, Z., Bobić, V., Santo, V., Čačić, LJ., Marijanović Rajčić, M. (2014): Određivanje ukupnih ulja i masti i naftnih ugljikovodika u otpadnim vodama prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. U: 13. stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda, Revelin d.o.o. (ed.), Vodice, HR, pp. 23-25.
- Hrvatska norma (2002): HRN EN ISO 9377-2 Kakvoća vode – Određivanje indeksa ugljikovodika u uljima – 2. dio: Metoda ekstrakcije otapalom i plinske kromatografije (ISO 9377-2:2000; EN ISO 9377-2:2000). Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo, Zagreb, pp. 19.
- Pravilnik o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 80/13).
- Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 6/16).
- Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).
- Santo, V., Diković, S., Dadić Ž. (2012): Naputak o obimu ispitivanja vode za piće prilikom tehničkog pregleda građevina – Kako dalje?. U: XVI Znanstveno – stručni skup voda i javna vodoopskrba, Trogir, HR, pp. 59-62.
- Uredba o standardu kakvoće vode (NN 73/13).

DETERMINATION OF HYDROCARBONS IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY

Dunja Turk*, Teuta Tompić

Bioinstitut d.o.o., Laboratory activities, Rudolfa Steinera 7, HR-40000 Čakovec, Croatia

Professional paper

Summary

This paper describes a method of hydrocarbon oil index oil determination in drinking, surface, underground and wastewater, using gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). Hydrocarbons of interest are any petroleum industry by-products that consists of long-chain or branched aliphatic, alicyclic, aromatic or alkyl-substituted aromatic compounds. Hydrocarbon oil index is a sum of concentrations of compounds extractable with hydrocarbon solvent that has a boiling point between 36 °C and 69 °C and visible on chromatogram between retention times of *n*-decane (C₁₀H₂₂) and *n*-tetracontane (C₄₀H₈₂). The concentration of hydrocarbons is quantified based on integrated area of all peaks between *n*-decane and *n*-tetracontane against an external standard consisting of two specified mineral oils. Suitability of the method is proven through six validation parameters (linearity, injection repeatability, sample preparation repeatability, detection and quantification limit). Lower quantification limit of 0.010 mg/l corresponds to all legislative acts that define concentration limits for hydrocarbons in water. Proficiency tests gave satisfactory results and confirm qualification of the laboratory for performing the method. Some chromatograms and quantified results in various water type samples with diverse hydrocarbon contamination are given as examples of practical application of described method.

Keywords: hydrocarbons, gas chromatography, method validation

FIZIKALNO-KEMIJSKA KVALITETA PODZEMNIH VODA S VODOCRPILIŠTA VIENOGRADI KOD OSIJEKA

UDK: 628.112(497.54 Osijek)

**Jelena Vešligaj Turkalj^{1*}, Željka Romić¹, Mario Jakopec¹,
Mirna Habuda-Stanić²**

¹ „Vodovod Osijek“ d.o.o., Poljski put 1, 31000 Osijek, Hrvatska

² Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Originalni znanstveni rad

Sažetak

Grad Osijek se snabdijeva vodom za piće koja se dobiva preradom podzemne vode, a koja se crpi na vodocrpilištu Vinogradi. Crpilište se nalazi zapadno od grada Osijeka i obuhvaća 18 bunara, a nadzor nad kvalitetom crpljene podzemne vode provodi se kontinuiranom analizom kvalitete i zdravstvene ispravnosti vode.

U ovom radu prikazane su vrijednosti koncentracije otopljenog kisika, utroška KMnO₄, željeza, mangana i amonijaka tijekom monitoringa podzemne vode vodocrpilišta Vinogradi i to u razdoblju od 2013. do 2015. godina. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima monitoringa provedenim u razdoblju od 1995. do 2010. godine. Na kemijski sastav ispitivanih podzemnih voda značajno utječu karakteristični reduktivni uvjeti uslijed kojih je zabilježena pojava povećanih koncentracija željeza, mangana, amonijaka i pratećih elemenata, dok je koncentracija kisika u svim uzorcima bila manja od 1,5 mg/l. Navedena kakvoća podzemne vode zahtjeva primjenu adekvatne tehnologije kako bi voda koja se vodoopskrbnim sustavom distribuira bila u skladu s odredbama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 141/13). Rezultati ovog istraživanja ukazuju da tijekom vremena kvaliteta podzemne, neprerađene vode osječkog vodocrpilišta u fizikalno-kemijskom pogledu se značajno ne mijenja te je pod dominantnim utjecajem ambijentalnih uvjeta i geološkog sastava vodonosnog sloja iz kojeg je zahvaćena.

Ključne riječi: podzemne vode, vodocrpilište Vinogradi, fizikalno-kemijske analize, kvaliteta vode

Uvod

Crpilište Vinogradi nalazi se zapadno od grada Osijeka i obuhvaća 18 bunara. U skladu s izdanim vodoprivrednim uvjetima, vrši se kontinuirano praćenje ponašanja rada crpilišta i zaliha podzemnih voda. Raspoloživi kapaciteti u graničnim su vrijednostima i iznose instaliranih 710 l/s uz maksimalno iskorištenje od 600 l/s, što trenutno predstavlja i operativnu potrošnju.

Na poljoprivrednom zemljištu prve zaštitne zone bunara, na površini oko 150 ha, zasađena su mlada stabla hrasta što bi trebalo pridonijeti zaštiti podzemnih voda, jer se na ovaj način

*jvturkalj@gmail.com

Proceedings

sprječava korištenje zaštitnih sredstava i umjetnih gnojiva u poljoprivredi na užem prostoru vodocrpilišta.

Na crpilištu Vinogradi zahvaćeni su vodonosni slojevi u dubinskom intervalu od 40 do 176 m. Vodonosni slojevi su izgrađeni pretežno od sitno do srednjezrnatog jednoličnog pijeska, a polupropusni međuslojevi izgrađeni su od praha i gline. U pijescima se ponegdje pojavljuju sitne valutice šljunka i to pretežno pri dnu markantnijih slojeva pijeska. Debljina pojedinih propusnih, odnosno polupropusnih slojeva je dosta ujednačena, no ipak mjestimice dolazi do uklinjavanja pojedinih slojeva (Urumović i sur., 1987).

Ukupna debljina slojeva zahvaćenih bunarima na crpilištu Vinogradi kreće se od 56,8 m do 78,7 m. U krovini zahvaćenog vodonosnika dolazi polupropusni sloj izgrađen od praha i prašinate gline.

Napajanje podzemnih voda odigrava se infiltracijom padalina, čiji iznos je procijenjen u rasponu od 12 do 19 % godišnjih padalina kroz razdoblje od 1985 - 1987. godine (Urumović, 1987).

Za kvalitetu podzemnih voda karakteristični su reduktivni uvjeti, pa se zbog povišenog željeza, mangana i pratećih elemenata voda pročišćava na prilagođenim uređajima za kondicioniranje.

Eksploatacijski bunari su izgrađeni u razdoblju od 1980. do 1986. godine. Bunar B-1 načinjen je 1980. godine u okviru druge etape hidrogeoloških istraživanja crpilišta. Bunari B-2 do B-15 izgrađeni su u razdoblju od listopada 1982. do listopada 1983. godine. Time je kompletiran niz od 15 bunara koji su 1984. godine uključeni u pokusni pogon. Tijekom pokusnog pogona pokazala se potreba za povećanjem crpnih količina, pa se nakon prethodnih analiza pristupilo proširenju crpilišta za još tri bunara. Bunari B-16, B-17 i B-18 izgrađeni su krajem 1986. godine (Urumović, 1987).

Crpna količina svih bunara standardizirana je na 40 l/s. Ugrađene su crpke optimalnog rada pri takvoj izdašnosti i na predviđene gubitke u cjevovodu.

Za podzemne vode karakterističan je manjak otopljenog kisika, a pH se uglavnom kreće od 6,8 do 7,3. Posljedica toga je povišen sadržaj željeza otopljenog u podzemnoj vodi (1 do 2 mg/l), amonijaka (1 do 2 mg/l) i povišen utrošak KMnO₄ (oko 17 mg/l) (Urumović i sur., 1987).

Kontrolu kvalitete vode u Vodovodu-Osijek d.o.o. provodi RJ Laboratorij vodoopskrbe u nekoliko etapa (od uzoraka vode u bunarima do vode koju koriste građani). Provodi se kontrola: neprerađene vode sa crpilišta Vinogradi i piezometara, vode prije i poslije postupka prerade te tijekom svih dijelova tehnološkog postupka, kao i kontrola kvalitete vode unutar vodoopskrbne mreže grada i prigradskih naselja. Kako bi voda bila pogodna za piće iz vode treba ukloniti višak željeza, mangana, arsena i amonijaka, te pratiti ukupan broj bakterija kao i prisutnost koliformnih bakterija te drugih patogenih mikroorganizama.

Zbog izuzetnog značaja zdravstvene ispravnosti vode namijenjene za opskrbu stanovništva svaka zemlja zakonski propisuje zahtjeve u pogledu njene kvalitete. U našoj zemlji je ovo regulirano Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08), koji je u suglasnosti s istovrsnim pravilnicima zemalja Europske Unije, a propisuje zdravstvenu

ispravnost, granične vrijednosti, te način uzorkovanja i metode analize vode predviđene za piće. Zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju definirana je još i Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13), Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13 i 141/13). Danom stupanja na snagu Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13 i 141/13) prestaju važiti prilozima I, II i III u Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08). Prema pravilnicima, zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra se voda koja ne sadrži organizme i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost po zdravlje ljudi, ne sadrži tvari u koncentracijama koje mogu predstavljati opasnost za zdravlje ljudi, te ne prelaze maksimalne vrijednosti pojedinih pokazatelja (MDK).

Ovime se Pravilnikom (NN 47/08) propisuje:

- zdravstvena ispravnost vode koja služi za ljudsku upotrebu
- granične vrijednosti pokazatelja zdravstvene ispravnosti vode
- vrste i obim analiza uzoraka vode za piće, te analitičke metode
- učestalost uzimanja uzoraka (uzorkovanje) vode za piće.

Zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra se voda koja:

- ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost po zdravlje ljudi
- ne sadrži tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi
- ne prelazi maksimalne vrijednosti pojedinih pokazatelja, odnosno njihove maksimalno dopuštene koncentracije (MDK)

Cilj istraživanja pokazati da tijekom vremena kvaliteta podzemne, neprerađene vode osječkog vodocrpilišta u fizikalno-kemijskom pogledu se značajno ne mijenja te je pod dominantnim utjecajem ambijentalnih uvjeta i geološkog sastava vodonosnog sloja iz kojeg je zahvaćena.

Materijali i metode

Arteški bunari nalaze se u donjim stalnim vodonosnim nakupinama. Voda ulazi u vodonosnik s najviše razine vodonosnika, a kroz bušotinu, pritisak površine istiskuje vodu iz arteškog bunara.

Proceedings

Uzorci vode uzimani su u staklene boce od 250 ml. Zatim je 3 do 5 minuta voda tekla kako bi otekla ona količina vode koja je bila sadržana u cijevi (APHA, 2005). Nakon što je boca napunjena vodom, odmah je pažljivo zatvorena.

Uzorci vode su uzeti tijekom travnja 2013. i 2015. godine, dok su podaci prikupljeni tijekom travnja 1995., 2000., 2005., te 2010. godine korišteni kako bi se prikazala dinamika zajednice bakterioplanktona te postoje li promjene stanja i fizikalno-kemijskih parametara vode unutar vodocrpilišta, tijekom dvadesetogodišnjeg razdoblja. Tijekom spomenutog ranijeg razdoblja, podaci su prikupljeni u sklopu kontinuiranog monitoringa kvalitete vode Laboratorija za kontrolu vode (Vodovod-Osijek d.o.o.).

Prilikom prikupljanja uzoraka vode provedene su fizikalno-kemijske analize vode na terenu, a prikupljeni su i uzorci vode za kemijske analize u laboratoriju.

Fizikalno-kemijskim analizama obuhvaćeni su slijedeći parametri: temperatura (°C), pH, koncentracija otopljenog kisika (mg/l), koncentracija željeza (mg/l), koncentracija mangana (µg/l), koncentracija amonijevih iona (mg/l) i utrošak kalijevog permanganata (mgO₂/l).

U mjerenju koncentracije otopljenog kisika korišten je okismetar WTW tip 340.

Za određivanje pH vrijednosti korišten je pH metar *Mettler*, Seven easy s elektrodom InLab 413. Kalibracija je izvršena dnevno, puferima pH 4,01, pH 7,00 i pH 9,21.

Određivanje KPK (kemijske potrošnje kisika) rađeno je metodom utroška kalijevog permanganata kuhanjem u kiseloj sredini i titracijom po Kübel - Tiemannu. Utrošak kalijevog permanganata pri standardnim analizama vode predstavlja mjerilo sadržaja organskih tvari u vodi. Voda koja sadrži organske tvari utrošit će određenu količinu kalijevog permanganata za njihovu oksidaciju.

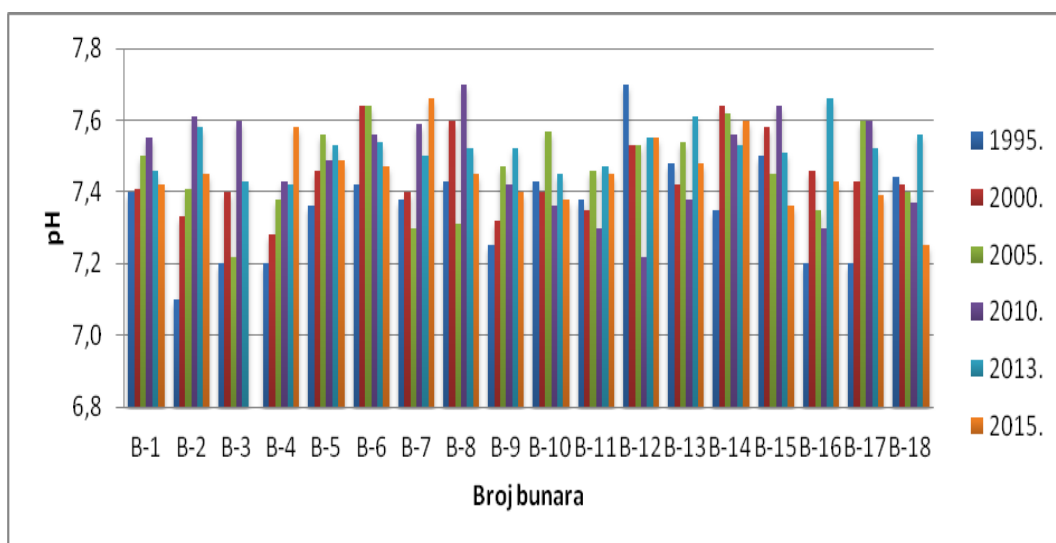
Amonijak (NH₃) se kao otopljeni plin nalazi u vodi u ravnoteži s amonijevim ionom (NH₄⁺).

Koncentracije željeza, mangana, amonijevih iona, te utrošak KMnO₄ za mjerenje kemijske potrošnje kisika, utvrđeni su prema APHA (2005).

Za bunar B-3 2015. godine nisu izvršena kemijska ispitivanja zbog kvara na pumpi bunara. Za izradu grafičkih prikaza i tablica korišten je računalni program Microsoft Office Excel (Microsoft Office 2007).

Provedena su ispitivanja pH vrijednosti vode u bunarima, temperature vode, koncentracije otopljenog kisika, koncentracije željeza, koncentracija mangana, koncentracija amonijeva iona i utroška kalijevog permanganata u vodi bunara, te su rezultati prikazani na grafovima (Slike 1 do 7).

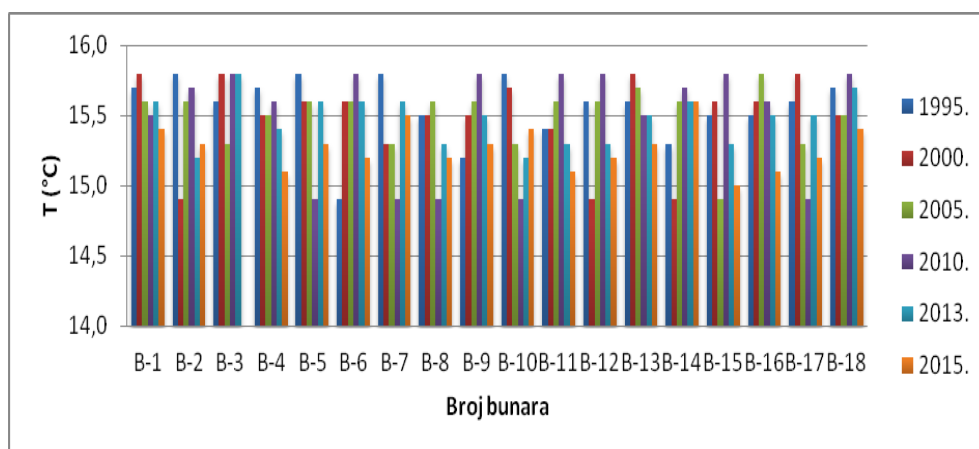
Na Slici 1 vidimo da su vrijednosti pH uglavnom konstantne u neutralnom području. Najveći izmjeren pH bio je 7,7 (u bunaru B-8 2010. godine). Najmanji izmjeren pH iznosio je 7,1 (u bunaru B-2 1995. godine), dok je srednja vrijednost pH u bunarima iznosila 7,4.



Slika 1. pH vrijednosti vode u bunarima vodočrpilišta Vinogradi zabilježene 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 1. The pH value of water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

Prosječna vrijednost temperature u svim bunarima kroz sve godine iznosila je 15,4 °C, najniža temperatura bila je 14,9 °C 1995. godine u bunaru B-6, najviša temperatura iznosila je 15,8 °C. Također, iz rezultata je vidljivo da je temperatura vode u bunarima podjednaka (Slika 2).

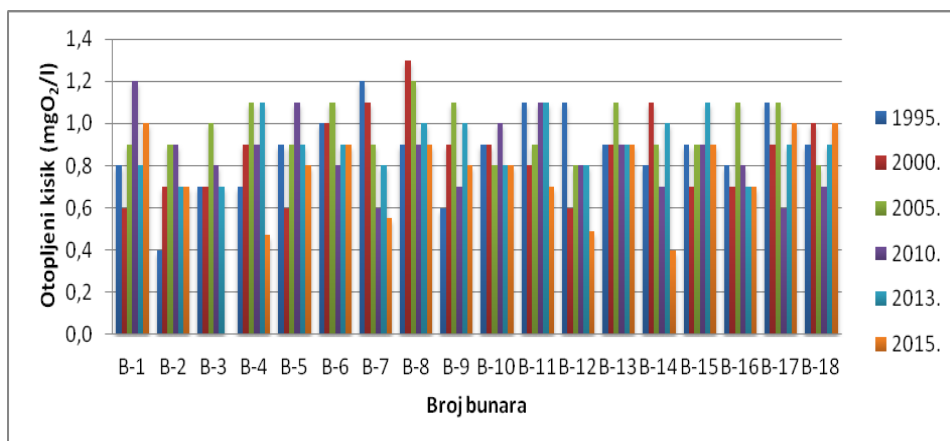


Slika 2. Temperatura vode u bunarima crpilišta Vinogradi zabilježena 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 2. The temperature of the water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

Proceedings

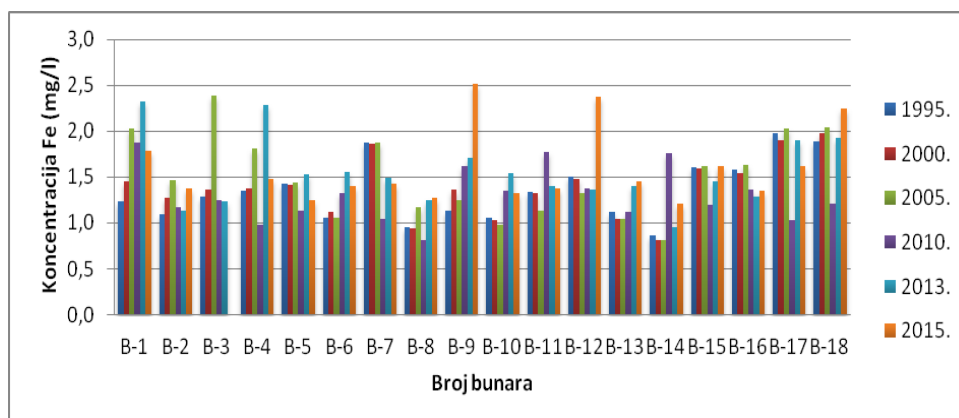
Najmanja koncentracija otopljenog kisika (0,4 mg O₂/l) izmjerena je 1995. godine u bunaru B-2, a najviša (1,3 mg O₂/l) u bunaru B-8 2000. godine. Prosječna koncentracija otopljenog kisika u svim bunarima iznosila je 0,8 mg/l (Slika 3).



Slika 3. Koncentracija otopljenog kisika u vodi bunara crpilišta Vinogradi zabilježena 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 3. The concentration of dissolved oxygen in the water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

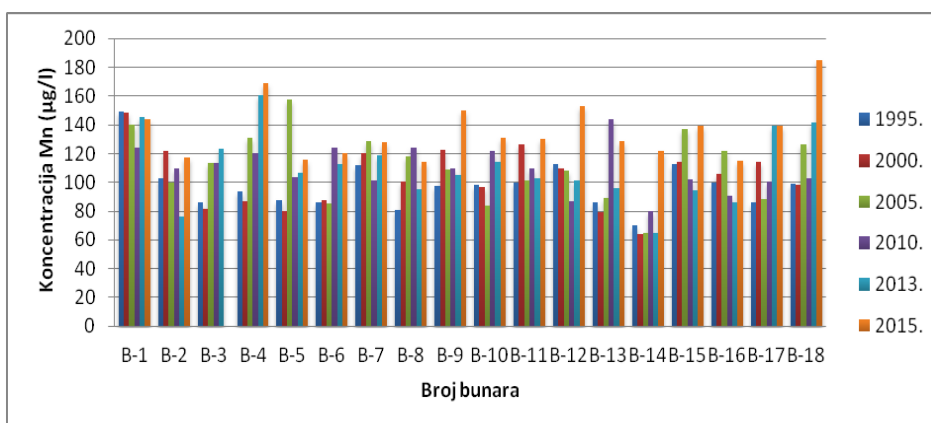
Srednja vrijednost koncentracije željeza u bunarima iznosila je 1,4 mg/l, najniža izmjerena koncentracija bila je 0,8 mg Fe/l u bunaru B-14 2000. godine, a najviša izmjerena koncentracija iznosila je 2,5 mg Fe/l 2015. godine u bunaru B-9 (Slika 4).



Slika 4. Koncentracije željeza u vodi bunara crpilišta Vinogradi zabilježena 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 4. The concentration of iron in the water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

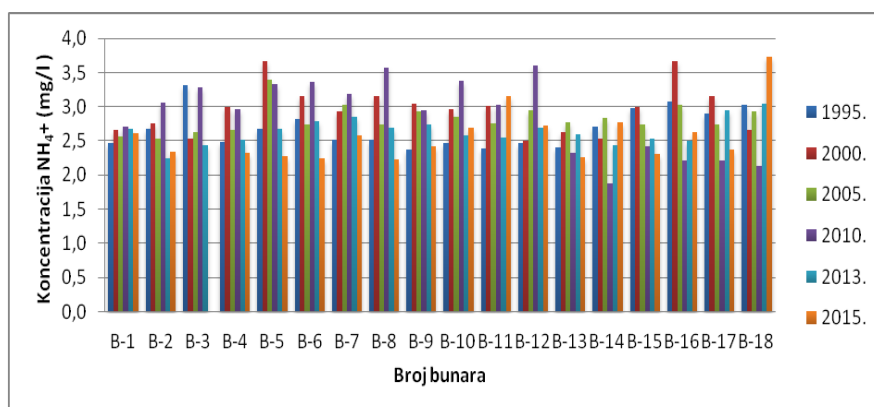
Odstupanja u koncentraciji mangana su veća nego kod ostalih parametara. Srednja vrijednost koncentracije mangana u bunarima iznosila je 110,9 $\mu\text{g/l}$, najniža izmjerena vrijednost bila je 63,9 $\mu\text{g Mn/l}$ (bunar B-14, 2000. godine), a najviša 185,0 $\mu\text{g Mn/l}$ (bunar B-18, 2015. godine) (Slika 5).



Slika 5. Koncentracija mangana u vodi bunara crpilišta Vinogradi zabilježena 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 5. The concentration of manganese in the water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

Koncentracije amonijeva iona kretale su se od 1,8 mg/l (bunar B-14, 2010.godine) do 3,7 mg NH_4^+/l (bunar B-18, 2015. godine). Prosječna vrijednost koncentracije amonijeva iona iznosila je 2,7 mg NH_4^+/l (Slika 6).

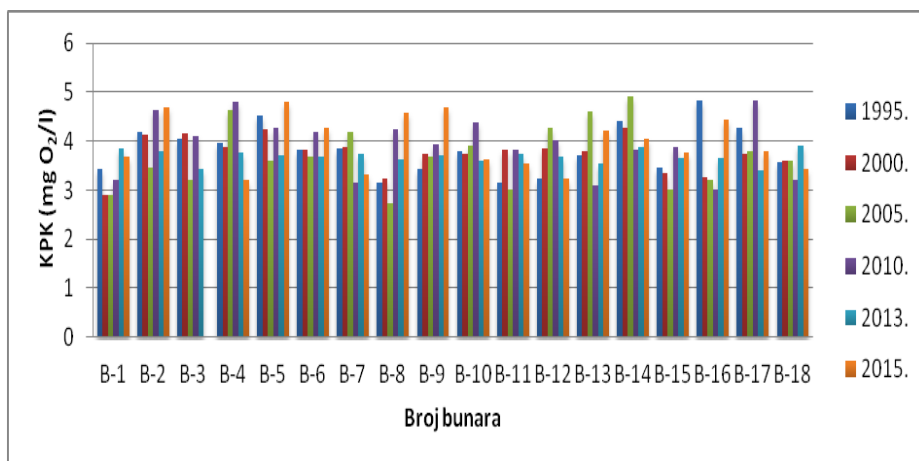


Slika 6. Koncentracija amonijeva iona u vodi bunara crpilišta Vinogradi zabilježena 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 6. The concentration of ammonium ions in the water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

Proceedings

Najmanja KPK iznosila je 2,7 mg O₂/l u bunaru B-8 2005. godine, a najveća 4,9 mg O₂/l u bunaru B-14 2005. godine. Srednja vrijednost KPK u bunarima iznosila je 3,8 mg O₂/l (Slika 7).



Slika 7. KPK u vodi bunara crpilišta Vinogradi zabilježena 1995., 2000., 2005., 2010., 2013. i 2015. godine

Fig. 7. KPK in water well field Vinogradi recorded in 1995, 2000, 2005, 2010, 2013 and 2015

Rasprava

Na području grada Osijeka voda iz bunara s crpilišta Vinogradi predstavlja sirovinu za proizvodnju pitke vode. Područje oko vodocrpilišta je pod nadzorom kako ne bi došlo do zagađenja okolnog područja, a monitoring kvalitete vode se kontinuirano provodi. Također, fizikalno-kemijske karakteristike, kvaliteta vode te mikrobiološki sastav, ne bi se smio značajnije mijenjati bez obzira na promjene u okolišu, s obzirom na dobru zaštitu od vanjskog zagađenja, a stanje vode unutar bunara ovisi o geološkim uvjetima vodonosnika. Voda iz bunara na crpilištu Vinogradi obiluje željezom. Koncentracija željeza kretala se od 0,8 do 2,5 mg/l. Prema Degremont (1976), željezo u vodi nije opasno za zdravlje čovjeka, ali kada njegova količina prijeđe određene granice (željeza u vodi smije biti do 200 µg/l) voda dobije gorak okus metala, koji je čini nepitkom. Željezo također utječe na organoleptička svojstva vode – voda postaje zamućena. Proces uklanjanja željeza naziva se deferizacija, a zasniva se na principu oksidacije otopljenog divalentnog željeza (II) i prevođenja u netopivi trovalentni oblik koji se može ukloniti iz vode. Proučavajući kemijske parametre uočavaju se uglavnom ujednačene vrijednosti pH koje se kreću od 7,1 do 7,7. Temperatura vode u bunarima je konstantna, bez obzira na promjene vanjske temperature i iznosi od 14,9 °C do 15,8 °C, a s obzirom na dubinu zahvata (do 150 m) to je očekivana vrijednost (Urumović i sur., 1987). Koncentracija kisika u vodi bunara je

ujednačena i kreće se od 0,4 do 1,3 mg/l što je uobičajeno za podzemne vode. Niske koncentracije kisika utječu i na kemizam vode, kao na primjer topivost mangana i drugih spojeva, a što je povezano i s neutralnim vrijednostima pH koje su uobičajene u podzemnim vodama. Mangan se nalazi u granicama od 63,9 do 185,0 µg/l. Mangan također nije štetan za zdravlje, ali stvara iste teškoće kao i željezo (mutnoća, neugodan okus, stvaranje mulja), te se uklanja iz vode na isti način – oksidacijom dvovalentnog u trovalentni oblik mangana. Vrijednost za utrošak kalijevog permanganata su u okviru očekivanog zbog prisutnosti huminskih tvari u vodi crpilišta Vinogradi i kreću se od 2,7 mg O₂/l do 4,9 mg O₂/l. Huminske tvari u prirodnim i bunarskim vodama čine veliki dio organske tvari u stupcu vode, tj. otopljenog organskog ugljika (Parsons i sur. 2004), a stvaraju se biološkom razgradnjom biljnih i životinjskih materijala. Podzemne vode u istočnom dijelu Hrvatske često sadrže veće količine huminske tvari što može predstavljati problem u vodoopskrbnim sustavima jer utječu okus i miris vode te daju vodi žućkasto smeđu boju. To je posljedica vezanja s različitim zagađivalima koja se mogu naći u vodi, što predstavlja potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi zbog utjecaja na metabolizam željeza te stvaranja kancerogenih spojeva (Kalajdžić i Kuleš, 2004). Posebni tehnološki postupci pripreme pitke vode mogu doprinijeti smanjenju količine huminskih kiselina u vodi za piće koje se ne mogu postići konvencionalnim tehnološkim postupcima – aeracijom, kemijskom oksidacijom i taloženjem. Podzemna voda s izvorišta gradskog vodovoda sadrži vrijednosti amonijeva iona veće od MDK (od 1,8 do 3,7 mg NH₄⁺/l), ali kako se voda zahvaća sa dubine od 170 m, ovaj amonijak je fosilnog porijekla i nije znak vanjskog zagađenja.

S obzirom da se radi o podzemnim vodama, koje se crpe s velikih dubina unutar zatvorenog sustava, oscilacije fizikalnih i kemijskih svojstava vode su male.

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 125/13 i 141/13), korisnici vodoopskrbne mreže osječkog vodovoda (Osijek i prigradska naselja), piju zdravstveno ispravnu vodu. Stalan monitoring stanja vode u bunarima i vodoopskrbnom sustavu, te ulaganja i modernizacija tehnoloških procesa obrade vode, mogu osigurati kvalitetnu vodu za piće.

Zaključci

Na temelju istraživanja vode iz bunara na crpilištu Vinogradi kod Osijeka mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Vrijednosti pH i temperature vode su konstantne.
- Vrijednosti otopljenog kisika su u okviru očekivanog zbog prisutnosti huminskih tvari u vodi, a za ispitivane podzemne vode karakterističan je manjak otopljenog kisika.
- U vodi bunara vodocrpilišta zabilježene koncentracije željeza, mangana i amonijevog iona su iznad propisanih MDK vrijednosti.
- Uz izuzetak viših koncentracija željeza, mangana i amonijevog iona, kvaliteta vode u vodocrpilištu Vinogradi je dobra, a voda je zdravstveno ispravna za piće nakon postupka prerade.

Literatura

- APHA.- American Public Health Association (2005): Standard methods for the examination of water and wastewater, New York.
- Danielopol, D. L., Pospisil, P., Rouch, R. (2000): Biodiversity in al science and technology. Elsevier scientific publishing company, Amsterdam.
- Juretić, H. (2004): Primjena oksidacijskih postupaka u obradi bunarskih voda istočne Slavonije. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- Kalajdžić, B., Kuleš, M. (2004): Huminske tvari u vodi: Struktura, izolacija i metode određivanja. *Hrvatska vodoprivreda* 13 (133), 51-55.
- Narodne Novine (2008): Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08).
- Narodne Novine (2013): Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13).
- Narodne Novine (2013): Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13 i 141/13).
- Parsons, S. A., Jefferson, B., Goslan, E. H., Jarvis, P. R., Urumović, K. (1987): Hidrogeološka studija trogodišnjeg rada crpilišta Vinogradi. RGN fakultet, Zagreb.
- Urumović, K., Madžarac, A., Gold, H. (1987): Probni pogon crpilišta Vinogradi. RGN fakultet, Zagreb.

PHYSICO-CHEMICAL QUALITY OF GROUNDWATER FROM THE VINOGRADI WELL FIELD NEAR TOWN OF OSIJEK

Jelena Vešligaj Turkalj¹, Željka Romić¹, Mario Jakopec¹, Mirna Habuda-Stanić²

¹ „Vodovod Osijek“ d.o.o., Poljski put 1, HR-31000 Osijek, Croatia

² Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Science and Technology Osijek, Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Original scientific paper

Summary

The population of the town of Osijek are supplied with drinking water that is obtained by processing of groundwater that is pumped from the well field Vinogradi. The mentioned pumping station is located west of the city of Osijek and includes 18 wells. The quality of used groundwaters are controlled regularly, almost on daily basis. In this research, the concentrations of dissolved oxygen, KMnO₄ consumption, iron, manganese and ammonium were determined in groundwaters sampled from water well Vinogradi during the monitoring period between years 2013 and 2015. The obtained results were compared with the results of the monitoring conducted in the period from 1995 to 2010.

Obtained results shows that chemical composition of tested groundwater significantly depends on reductive conditions in its aquifers causing appearance of elevated concentrations of iron, manganese, ammonium and other accompanying elements, while the oxygen concentrations in all samples were less than 1.5 mg/l. Determined groundwaters qualities implies that application of appropriate drinking water technology is necessary in order to obtained safe drinking water which will be in accordance with the Regulations of parameters compliance and analysis methods of water for human consumption (Official Gazette 141/13). Results of this study also indicate that over time the quality of groundwater from water-well Vinogradi in terms of physic-chemical quality is dominated by environmental conditions and geological structure of the aquifers from which it is pumped.

Keywords: groundwater, field Vinogradi, physic-chemical analysis, water quality

MIKROBIOLOŠKE ANALIZE VODA

UDK: 628.1 : 579.68

Irena Žilić*, Ljiljana Krpan, Vesna Šušnjara

Nastavni zavod za javno zdravstvo "Dr. Andrija Štampar", Mirogojska cesta 16, 10000 Zagreb, Hrvatska

Stručni rad

Sažetak

U cilju zaštite ljudskog zdravlja i kontrole okolišnih uvjeta provode se ispitivanja svih vrsta voda na mikrobiološke parametre čime se osigurava zdravstvena ispravnost vode za ljudsku potrošnju, i kontrola ekološkog stanja i kvalitete ostalih vrsta voda. U akreditiranim laboratorijima mikrobiološke analize voda izvode se prema validiranim metodama opisanim ISO standardima i provjerenim metodama s dokazanom preciznošću, a provode se na uzorcima vode za ljudsku potrošnju, prirodnim mineralnim, izvorskim i stolnim vodama, bazenskim, tehnološkim, otpadnim, površinskim i podzemnim vodama, ledu i vodi za kupanje. Metode se temelje na membranskoj filtraciji, metodama najvjerojatnijeg broja (MPN) i naciepljivanju na agar, a rezultati analize mogu biti izraženi kao kvalitativni ili kvantitativni. Parametri koji se ispituju prilikom mikrobioloških analiza propisani su i definirani vodnom legislativom EU i Republike Hrvatske ali mogu biti i dopunjeni dodatnim parametrima prema zahtjevu kupca. Najčešće ispitivani parametri uključuju ukupne koliforme, *Escherichia coli*, crijevne enterokoke, *Clostridium perfringens* (uključujući spore), *Pseudomonas aeruginosa*, broj kolonija kod 37 °C i 22 °C, spore sulfito-reducirajućih klostridija, fekalne koliforme, *Salmonella spp.* i *Legionella*. Spomenuti mikrobiološki parametri svrstavaju se u patogene ili oportunističke patogene, a njihova prisutnost u vodi ili povećan broj mogu uzrokovati infekcije i utjecati na zdravlje ljudi i životinja.

Ključne riječi: mikrobiološka analiza, voda, mikrobiološki parametri

Uvod

U cilju zaštite ljudskog zdravlja i kontrole okolišnih uvjeta provode se ispitivanja svih vrsta voda na mikrobiološke parametre čime se osigurava zdravstvena ispravnost vode ili kontrola ekološkog stanja i kvalitete vode.

Mikrobiološka ispitivanja voda provode se prema propisanim normama, direktivama ili provjerenim metodama s dokazanom preciznošću. Hrvatsko vodno zakonodavstvo usklađeno je sa EU zakonodavstvom i ISO normama (ISO standards) kojima su propisani i opisani postupci analiza za ispitivanje mikrobioloških parametara (Tablica 1).

*irena.zilic@stampar.hr

Tablica 1. Vrste voda koje se ispituju u Laboratoriju za mikrobiološke analize voda sa odgovarajućom legislativom koja definira vrstu i učestalost analiza**Table 1.** Types of water that are analyzed in the Laboratory for Microbiological Analysis of Water with the appropriate legislation defining frequency and type of analysis

TIP (VRSTA) VODE	ODGOVARAJUĆA LEGISLATIVA
Voda za ljudsku potrošnju	<ul style="list-style-type: none"> • Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15) • Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15)
Prirodne mineralne, prirodne izvorske i stolne vode	<ul style="list-style-type: none"> • Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 48/15)
Bazenske vode	<ul style="list-style-type: none"> • Pravilnik o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda (NN 107/12) • Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda" (NN 88/14)
Voda za kupanje	<ul style="list-style-type: none"> • Uredba o kakvoći voda za kupanje (NN 51/14)
More	<ul style="list-style-type: none"> • Uredba o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08)
Tehnološke vode	<ul style="list-style-type: none"> • Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) • Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 43/14, 27/15) • Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama
Otpadne vode	<ul style="list-style-type: none"> • Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) • Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 43/14, 27/15, 3/16)
Površinska i podzemna voda	<ul style="list-style-type: none"> • Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/13) • Uredba o izmjenama i dopunama Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 151/14)
Led	<ul style="list-style-type: none"> • Vodič za mikrobiološke kriterije za hranu - ožujak, 2011; MPRR

Materijali i metode

Analize u Laboratoriju za mikrobiološke analize voda provode se akreditiranim metodama (potvrda akreditacije HAA), a njihova pravilna primjena kontrolira se međulaboratorijskim ispitivanjima. Metode za mikrobiološke analize voda temelje se na membranskoj filtraciji, nasijavanju na agar, metodi najvjerojatnijeg broja (MPN) i MPN na mikrotitarskim pločama, a rezultati analize mogu biti izraženi kao kvalitativni ili kvantitativni.

Metoda membranske filtracije temelji se na propuštanju uzorka preko membranskog filtra sa zadanom veličinom pora, nakon čega se filter stavlja na hranjivu podlogu i inkubira prema propisanoj temperaturi i vremenu inkubacije. Rezultati analize iščitavaju se brojenjem i/ili potvrđivanjem poraslih kolonija i izražavaju kao cfu (colony forming units)

Proceedings

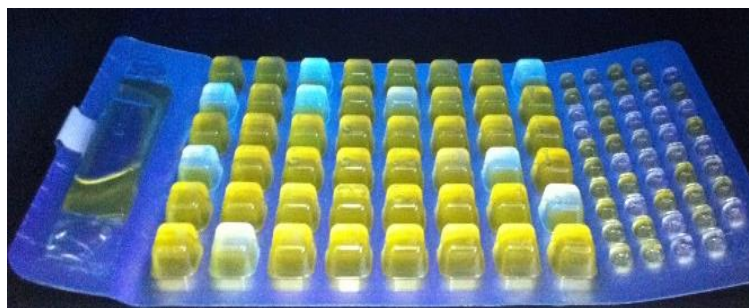
u određenom volumenu uzorka (ml). Za filtraciju uzorka koriste se sustav za membransku filtraciju (Slika 1) sa vakum pumpom i vakum bocom za filtrat.

Metoda najvjerojatnijeg broja (MPN) (Slika 2) temelji se na miješanju uzorka vode sa bujonom ili dehidriranom podlogom i za razliku od membranske filtracije, može se koristiti i za vode sa suspendiranom tvari i sa povećanim brojem pozadinske bakterijske flore. Prilikom ispitivanja uzoraka vode koji imaju jako povišen broj bakterija koristi se metoda najvjerojatnijeg broja na mikrotitarskim pločama (Slika 3) koja omogućava određivanje broja bakterija u većim razrijeđenjima. Rezultati analiza MPN metoda iščitavaju se iz izračunskih tablica i izražavaju kao MPN u volumenu uzorka (ml).

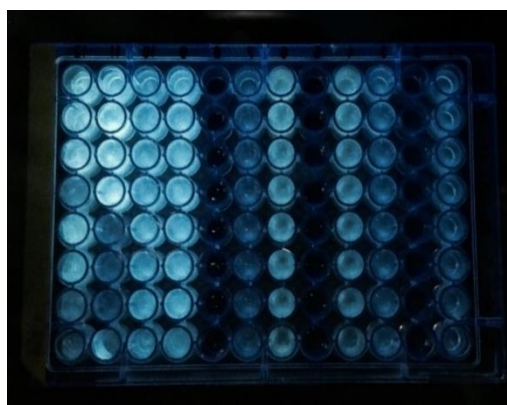
Svi parametri koji se ispituju u Laboratoriju za mikrobiološke analize voda navedeni su u Tablici 2 iz koje je vidljivo da jedan parametar može biti ispitan sa više različitih metoda. Iako su mikrobiološki parametri i metode koje se koriste za njihovo ispitivanje propisani i definirani vodnom legislativom EU i Republike Hrvatske, analize mogu biti dopunjene dodatnim parametrima prema zahtjevu kupca.



Slika 1. Sustav za membransku filtraciju
Fig. 1. Membrane filtration system



Slika 2. Primjer MPN Colilert metode na QuantiTray ploči za ispitivanje koliformnih bakterija i *E. coli*
Fig. 2. Example of MPN Colilert method that uses QuantiTray trays for testing coliforms and *E. coli*



Slika 3. Primjer MPN metode na mikrotitarskim pločama koja se temelji na upotrebi MUG mikrotitar ploča za detekciju i brojenje *E. coli*
Fig. 3. Example of miniaturized MPN method on MUG microtiter plate, used for detection and enumeration of *E. coli*

Tablica 2. Mikrobiološki parametri, odgovarajuće metode i tehnike koje se koriste u Laboratoriju za mikrobiološke analize voda

Table 2. Microbiological parameters, appropriate methods and techniques used for their analysis in the Laboratory for Microbiological Analysis of Water

MIKROBIOLOŠKI PARAMETAR	TEHNIKA	TIP METODE	METODA
Koliformne bakterije	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-1:2014*
	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-1:2014-Modificirano*
	MPN	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-2:2014*
<i>Escherichia coli</i>	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-1:2014*
	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-1:2014-Modificirano*
	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-2:2014*
	MPN	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-3:2000*
Fekalni koliformi	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-1:2014-Modificirano
	MPN	Kvantitativna	HRN EN ISO 9308-2:2014-Modificirano
Enterokoki	MPN	Kvantitativna	HRN EN ISO 7899-1:2000
	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 7899-2:2000*
Aerobne mezofilne bakterije Broj kolonija na 37°C	Nasijavanje/ kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 6222:2000*
Aerobne mezofilne bakterije	Nasijavanje/ kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 6222:2000*

Proceedings

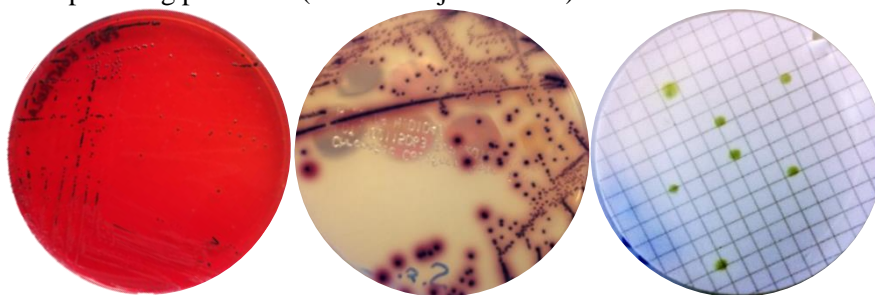
Broj kolonija na 22 °C			
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN ISO 16266:2008*
<i>Legionella</i>	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN ISO 11731:2000* HRN EN ISO 11731-2:2008*
Spore sulfito-reducirajućih klostridija	MF/kultivacija	Kvantitativna	HRN EN 26461-2:2008
<i>Clostridium perfringens</i> (uključujući spore)	MF/kultivacija	Kvantitativna	Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13) *
<i>Clostridium perfringens</i>	MF/kultivacija	Kvantitativna	ISO 14189:2013
<i>Salmonella</i>	MF/kultivacija	Kvalitativna	HRN EN ISO 19250:2013
<i>Shigella</i>	MF/kultivacija	Kvalitativna	HRN EN ISO 19250:2013-Modificirano
<i>Proteus</i>	MF/kultivacija	Kvalitativna	HRN EN ISO 19250:2013-Modificirano
Kvasci i plijesni	MF/kultivacija	Kvantitativna	Vlastita metoda (M-218-051)

* Akreditirane metode

* Accredited methods

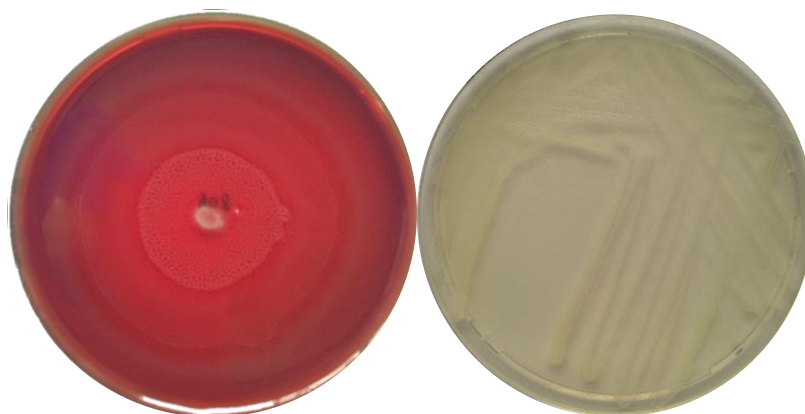
Rezultati i rasprava

Ovisno o vrsti provedene analize, rezultati određivanja i brojenja očitavaju se unutar 24 - 72h, nakon čega najčešće slijede dodatna potvrđivanja mogućih pozitivnih rezultata. Potvrđivanja se provode precjepljivanjem kolonija na neselektivne (Slika 5) ili selektivne podloge (Slika 4), upotrebom reagensa i/ili biokemijskim (Slika 7) i serološkim potvrđivanjima (Slika 6). Rezultati kvantitativne analize iskazuju kao broj potvrđenih kolonija tj. cfu (colony forming units) ili MPN u zadanom volumenu uzorka (ml), a rezultati kvalitativne analize kao prisutnost ili odsutnost ispitivanog parametra (izolirano/nije izolirano).



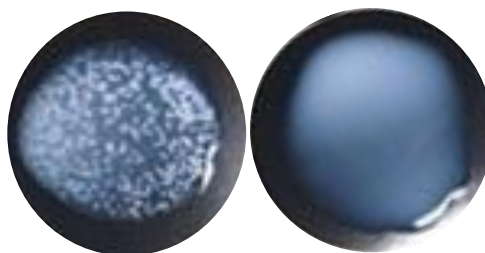
Slika 4. Porast kolonija na selektivnim podlogama (slika lijevo - *Salmonella typhimurium* na XLD agaru, slika centar - koliformne bakterije na Chromatic Coliform Agar, slika desno - *Pseudomonas aeruginosa* na Pseudomonas CN agaru)

Fig. 4. Colony growth on selective mediums (figure on the left - *Salmonella typhimurium* on XLD agar, figure in the center - coliform bacteria on Chromatic Coliform Agar, figure on the right - *Pseudomonas aeruginosa* on Pseudomonas CN agar)



Slika 5. Porast kolonija na neselektivnim podlogama (slika lijevo - *Proteus mirabilis* na krvnom agaru, slika desno- koliformne bakterije na TSA)

Fig. 5. Colony growth on non-selective mediums (figure on the left - *Proteus mirabilis* on blood agar, figure on the right- coliforms on TSA)



Slika 6. Serološko potvrđivanje - pozitivan i negativan aglutinacijski test za potvrđivanje *Legionella* vrste

Fig. 6. Serological test - negative and positive agglutination test for confirming *Legionella* species



Slika 7. Biokemijsko potvrđivanje - API 20E kit korišten za potvrđivanje *Salmonella* ssp.

Fig. 7. Biochemical test - API 20E kit used for confirming *Salmonella* spp.

Zaključci

Mikrobiološkim analizama voda ispituju se parametri zdravstvene ispravnosti i indikatorski parametri propisani zakonskom legislativom koja zadaje vrstu, opseg analiza i metode ispitivanja. U akreditiranom i ovlaštenom laboratoriju analize se izvode prema propisanim ISO standardima (i njihovim modifikacijama) koje opisuju postupak, definiraju vrstu analize (kvalitativna ili kantitativna) i tehniku njezina izvođenja.

Literatura

HRN EN ISO/IEC 17025:2007.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16).

Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15).

Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 48/15).

Pravilnik o sanitarno-tehničkim i higijenskim uvjetima bazenskih kupališta te o zdravstvenoj ispravnosti bazenskih voda (NN 107/12).

Uredba o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08).

Uredba o kakvoći voda za kupanje (NN 51/14).

Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/13).

Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14).

Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15).

MICROBIOLOGICAL ANALYSIS OF WATER

Irena Žilić*, Ljiljana Krpan, Vesna Šušnjara

Teaching Institute of Public Health „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, HR-10000 Zagreb, Croatia

Professional paper

Summary

Microbiological analysis of water is conducted in order to protect human health and control environmental conditions by regular testing of water for human consumption and controlling ecological status and quality of other types of water. In accredited laboratory microbiological analyses are performed according to the methods described by ISO standards or by verified methods with proven accuracy. Analysis can be carried out on samples of water for human consumption, natural mineral, spring and table waters, processed, surface and groundwater, ice and recreational (bathing water). These methods are based on membrane filtration, MPN, miniature MPN and agar inoculation. The parameters that are tested during the microbiological analysis are prescribed and defined by water legislation of EU and the Republic of Croatia but analysis can be modified with additional parameters according to customer demands. The most common microbiological parameters include total coliforms, *Escherichia coli*, *Enterococcus*, *Clostridium perfringens* (including spores), *Pseudomonas aeruginosa*, number of culturable microorganisms on 37 °C and 22 °C, sulfite-reducing clostridia and spores, fecal coliforms, *Salmonella spp.* and *Legionella*. Mentioned microbiological parameters are classified as pathogens or opportunistic pathogens and their presence in water or an increased number can cause an infection and impact on human and animal health.

Keywords: microbiological analysis, water, microbiological parameters

Kazalo / *Author index*

Proceedings**Kazalo / Author index**

A		G	
Ahac, Igor	87	Gašo-Sokač, Dajana	13
Al Ahmed, Nuri	193	Grozdanov, Anita	1
Atkovska, Katerina	1, 185		
B		H	
Babić, Sandra	28	Habuda-Stanić, Mirna	63, 77, 142, 161, 289
Baić, Lucija	51	Hasenay, Damir	98
Bozinovski, Zoran	185	Herceg, Nevenko	175, 254
Bušić, Valentina	13		
C		J	
Cajner, Hrvoje	87	Jakopec, Mario	77, 289
Ciglencečki, Irena	193	Jozanović, Marija	150
		Jozipović – Sudar,	270
		Ružica	
		Jukić, Mirela	39
		Juretić, Hrvoje	87, 227, 245
Č		K	
Čizmić, Mirta	28	Karnaš, Maja	150
		Kelemen, Vanja	77
Ć		Kezerle, Antonija	98
Ćeranić, Anja	245	Kišćinal, Aleksandar	104
Ćurković, Lidija	28, 39	Kolak, Katarina	98
D		Kosić-Vukšić, Josipa	220
Dautović, Jelena	193	Kovač, Janja	110
Dedić, Anita	254	Kovačević, Ivan	104
Đ		Kovačić, Marin	122
Đugum, Jelena	161	Kračun, Miha	129
Đurin, Bojan	51	Krajnc, Uroš	129
E		Kralj, Edgar	142
Ergović Ravančić, Maja	63	Kralj, Ksenija	270
F		Kraševac, Marija	150
Filipović, Vilim	193	Krpan, Ljiljana	300
Foglar, Lucija	238	Kušić, Hrvoje	122
Franjo, Mladen	206	Kuvendzjev, Stefan	1, 185
		Kuveždić, Zorica	161
		Kuzik, Mirna	51

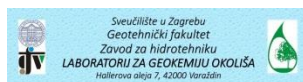
Kazalo / Author index

L		Stantić, Tomislav	270
Lisichkov, Kiril	1, 185	Š	
Lončarić Božić, Ana	122	Šarić Oroz, Mirjana	161
Lončarić, Zdenko	150	Šelo, Gordana	206
Lukić, Tomislav	175	Šimunić, Ivan	193
LJ		Šipušić, Juraj	39
Ljubas, Davor	28, 87, 227	Škobić, Dragan	254
M		Šljivić, Ana	254
Marček, Tihana	98	Šokčević, Zrinka	39
Marinkovski, Mirko	1, 185	Šušnjara, Vesna	300
Matin, Josip	51	T	
Medvidović-Kosanović,	150	Tolić, Sonja	220
Martina		Tompić, Teuta	277
Memedi, Hamdije	185	Turk, Dunja	277
O		V	
Orlović-Leko, Palma	193	Velić, Darko	98
P		Velić, Natalija	98
Panjičko, Mario	206	Vešligaj Turkalj, Jelena	77, 289
Pašić, Melita	77	Vidović, Kristijan	193
Perić Ivanagić, Jelena	220	Z	
R		Zupančič, Gregor D.	206
Rakić, Anita	227, 238	Ž	
Reka, Arianit A.	185	Žilić, Irena	300
Romić, Željka	77, 289		
Ruseska, Gordana	1		
S			
Sakač, Nikola	150		
Sak-Bosnar, Milan	150		
Santo, Vera	142		
Smoljanić, Goran	87, 245		
Stanić-Koštroman,	175, 254		
Svjetlana			

Sponzori / *Sponsors*

Proceedings

Sponzori / Sponsors



Bor-plastika d.o.o.
Glavna 2, 31309 Kneževi Vinogradi
Tel: + 385 31/730 881
Fax: + 385 31/732 104
www.bor-plastika.hr
e-mail: bor-plastika@bor-plastika.hr

 **GROUP**[®]
DORPLASTIKA EKO - HR/SRB/BIH/CG/HU/NZ

**UREĐAJI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA
- BUDUĆNOST POSTOJI**

- SEPARATORI ULJA I MASTI,
- BIOLOŠKI PROČISTAČI (AEROBNO-ANAEROBNI, SBR, FBR, MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA),
- SISTEMI ZA PROČIŠĆAVANJE INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA,
- SISTEMI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI,
- MEHANIČKI PREDTRETMAN OTPADNIH VODA,
- NEUTRALIZACIJA I CIJEVNI MJEŠAČ,
- FLOTACIJA,
- SPREMNICI ZA PREHRAMBU I KEMIJSKU INDUSTRIJU,
- VODONEPROPUSNE SAGIRNE JAME,
- VODOMJERNA, PREPUMPNA I REVIZIJSKA OKNA,
- SISTEMI ZA PROČIŠĆAVANJE ZRAKA,
- DRENAŽNE KANALICE,
- NIDAPLAST,
- UREĐAJI ZA AKUMULIRANJE I KORIŠTENJE KIŠNICE,
- DALJINSKI NADZOR I UPRAVLJANJE,
- UV DEZINFEKCIJA I KEMIJSKI TRETMAN,
- PONTONI (PONTON-SOJENICA),
- IZRADA DEPONIJA - LAGUNE
- ČAZENI I ČAZENSKA TEHNIKA

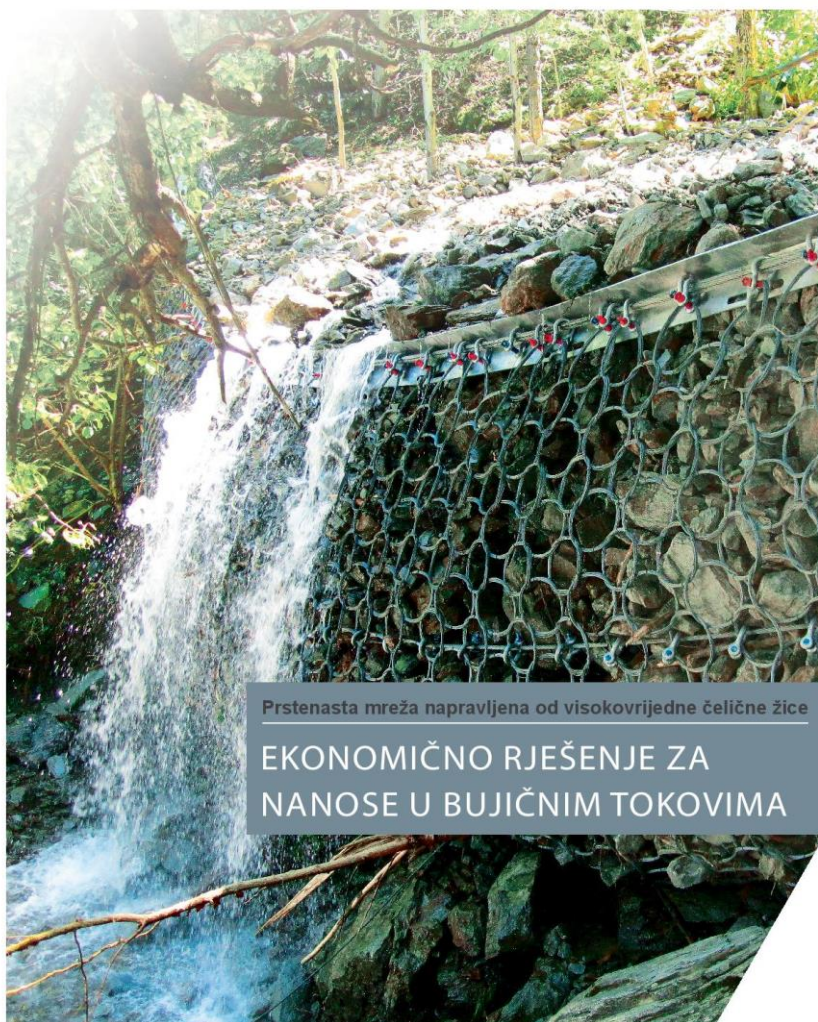
   

Proceedings

Sponzori / Sponsors



Saznajte više:
www.geobrugg.com/debrisflow



Prstenasta mreža napravljena od visokovrijedne čelične žice

EKONOMIČNO RJEŠENJE ZA
NANOSE U BUJIČNIM TOKOVIMA

Geobrugg AG Predstavništvo u RH | Zadarska 80 | 10000 Zagreb | Hrvatska | M +385 91 665 9845 | vjekoslav.budimir@geobrugg.com | www.geobrugg.com



Inženjering na području pripreme farmaceutske, pitke, kotlovske, rashladne, bazenske, tehnološke vode, pročišćavanja otpadnih voda i zraka, skladištenja opasnih tvari
STRIX d.o.o. je specijaliziran za savjetovanje i prodaju procesne opreme
STRIX INŽENJERING d.o.o. je specijaliziran za razvoj, projektiranje, izgradnju i servis
STRIX SISTEMI d.o.o. je specijaliziran za automatiziranje i vizualizacije industrijskih procesa

MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA - REVERZNA OSMOZA I ULTRAFILTRACIJA



Riječna voda za energetiku 54 m³/h
permeata – ultrafiltracija i reverzna osmoza
Projektni nacrt postrojenje na kat – ultrafiltracija i
Iznad reverzna osmoza



IONSKA IZMJENA – KLASIČNA TEHNOLOGIJA

Vrhunska ventiliska oprema **GEMU®**

Priprema demineralizirane vode EL TO Zagreb 3x150 m³/h, 2009. godina
Priprema demineralizirane vode TE Sisak 2x65 m³/h, 2010. godina
Priprema demineralizirane vode TE Kosovo B 3500 m³/h + 3x60 m³/h, 2010. godina
Priprema demineralizirane vode INA RAFINERIJA Rijeka 3x120 m³/h, 2010. godina
Priprema demineralizirane vode TET TO Zagreb 3x150 m³/h, 2013. godina



Nudimo vrhunsku ventilsku, dozirnu, mjernu i industrijsku cijevnu opremu:

GEMU® VALVES, MEASUREMENT AND CONTROL SYSTEMS

ProMinent®



KROHNE



Anićeva 1a, 10020 Zagreb

Tel.: +385 (0)1 2370 381

Fax: +385 (0)1 2370 675

E-mail: strix@zg.t-com.hr

www.strix.com.hr



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet
Zavod za hidrotehniku
LABORATORIJ ZA GEOKEMIJU OKOLIŠA
Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin



Laboratorij za geokemiju okoliša osnovan je 2006. godine u sklopu Zavoda za hidrotehniku Geotehničkog fakulteta u Varaždinu. Laboratorij sudjeluje u izvođenju praktične nastave iz nekoliko kolegija preddiplomskog i diplomskog studija te Zdrženog međunarodnog doktorskog studija kao i u znanstvenim te stručnim projektima. Na taj način ispunjava svoju obilježnu, znanstvenu i stručnu svrhu. Smješten je na 100 m² prostora i opremljen je modernom opremom za provedbu geokemijskih terenskih i laboratorijskih ispitivanja, što uključuje prikupljanje uzoraka tla, sedimenata i vode. U laboratoriju se obavljaju i usluge agrokemijskih analiza tla.



Ispitivanje fizikalnih i kemijskih svojstava prirodnih i otpadnih voda.



Provođenje agrokemijskih analiza tla u svrhu modernizacije poljoprivredne proizvodnje, racionalizacije gnojidbe, povećanja prinosa i zaštite prirodnih resursa.



Ispitivanje sastava eluata otpada.



Određivanje pH, pKCl, ukupnog CaCO₃, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, fosfora i kalija, humusa, teških metala i drugih kemijskih svojstava tla.

Pokazatelji koji se mjere u uzorcima vode, eluata tla i sedimenata:

- ✓ atomskom apsorpcijskom spektrometrijom: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn
- ✓ amonijak, nitriti, nitrati, ukupni dušik
- ✓ bromidi, fenoli, fluoridi, fosfati, jodidi, kloridi
- ✓ silikati, sulfidi, sulfati, sulfiti
- ✓ suspendirana tvar, mutnoća, KPK
- ✓ alkalitet, ukupna tvrdoća, karbonatna tvrdoća, nekarbonatna tvrdoća, kalcijeva tvrdoća, magnezijeva tvrdoća

- ✓ slobodni CO₂, konc. otopljenog kisika i zasićenost kisikom
- ✓ pH, električna vodljivost, ukupna otopljena tvar
- ✓ trasiranje podzemnih tokova (konc. natrijevog fluoresceina)
- ✓ ukupni organski ugljik i ukupni dušik - TOC/DOC/TN
- ✓ razaranje tla zlatotopkom
- ✓ ekstrakcija izmjenjivih kationa iz tla amonijevim acetatom i kalijevim kloridom




Kontakti:
 doc.dr.sc. Anita Pticek Siroć, voditeljica laboratorija
 tel: 042/408-957, e-mail: anita.pticek.siroc@gfv.hr
 Dragana Dogančić, dipl.ling.geol., zamjenica voditeljice laboratorija
 tel: 042/408-956, e-mail: ddogan@gfv.hr
 Saša Zavrtnik, dr.med.vet., tehnički voditelj
 tel: 042/408-937, e-mail: lga@gfv.hr
http://www.gfv.unizg.hr/hr/hidro_strucni_rad_laboratorij.html



OBRADA VODE U ENERGETICI
kotlovi, rashladni tornjevi, parne turbine



PRIPREMA TEHNOLOŠKIH I PITKIH VODA
filtracija, deferizacija, demanganizacija, denitrifikacija, koagulacija, flokulacija, sedimentacija, ionska izmjena, reverzna osmoza, EDI-elektrodeionizacija



DEZINFEKCIJA VODE
mikrofiltracija, ozon, UV zračenje, kloriranje, klor dioksid, plinski klor



USLUGE
proizvodnja, projektiranje, konzultacije, montaže, održavanje, servis, rezervni dijelovi

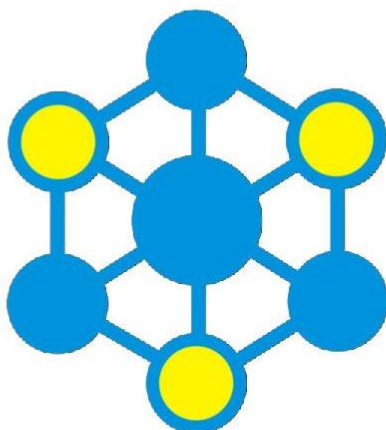


CWG d.o.o.
Buzinski prilaz 21, 10010 Zagreb - Buzin
Tel.: +385 1 6608 807; 5601 117
Fax: +385 1 6608 809

E-mail: info@cwg.hr
www.cwg.hr

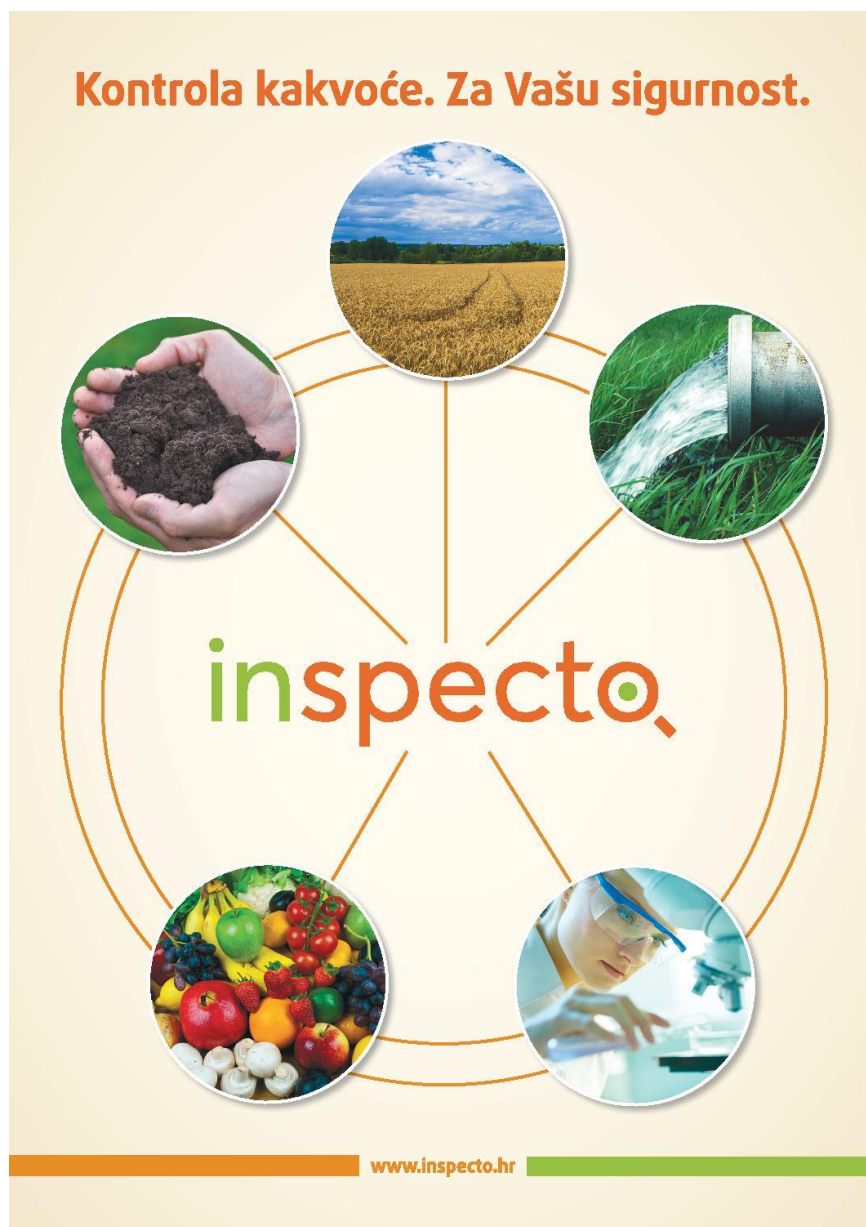
ZNANJEM STVARAMO SIGURNOST

BIOINSTITUT®



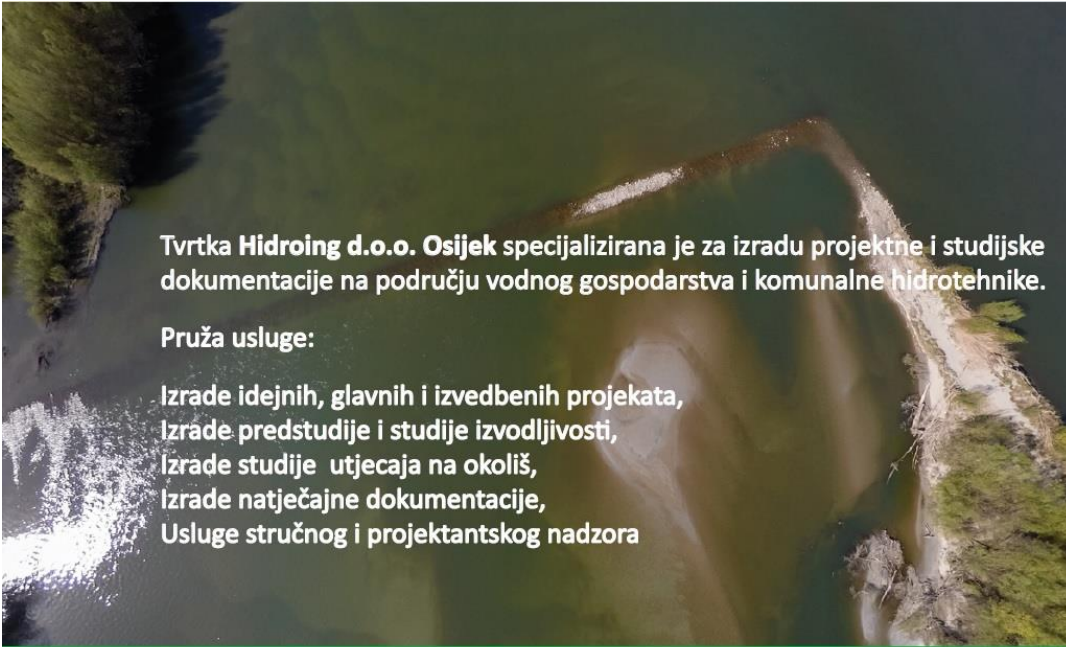
Laboratorijska djelatnost Bioinstituta d.o.o. je akreditirani laboratorij prema međunarodnoj normi HRN EN ISO/IEC 17025 za 157 metoda ispitivanja iz područja hrane, hrane za životinje, voda i otpada s tradicijom dužom od 20 godina. Stalnom edukacijom djelatnika te kontinuiranim investicijama u opremu stvorili smo tim stručnjaka na koje se možete osloniti.

Bioinstitut d.o.o.
Laboratorijska djelatnost
Dr. Rudolfa Steinera 7, HR-40000 Čakovec
Tel.: 040 391 485 • Fax: 040 391 493
laboratorij@bioinstitut.hr
www.bioinstitut.hr



Proceedings

Sponzori / Sponsors



Tvrtka Hidroing d.o.o. Osijek specijalizirana je za izradu projektne i studijske dokumentacije na području vodnog gospodarstva i komunalne hidrotehnike.

Pružila usluge:

- Izrade idejnih, glavnih i izvedbenih projekata,
- Izrade predstudije i studije izvodljivosti,
- Izrade studije utjecaja na okoliš,
- Izrade natječajne dokumentacije,
- Usluge stručnog i projektantskog nadzora

 **hidroing** d.o.o.
za projektiranje i inženjering Osijek

Tadije Smičiklasa 1, Osijek |
tel: +385 31 251 100 |
www.hidroing-os.hr |

