# Voda za sve : zbornik radova 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa Voda za sve

**Adamović, Dragan; Antunović, Kazimir; Babić, Hrvoje; Baić, Lucija; Bajić, Jovan; Balić, Tomislav; Batinić, Branislav; Bečvardi, Ljiljana; Bežanović, Veselin; Bezovska, Viktorija; ...**

**Edited book / Urednička knjiga**

*Publication status / Verzija rada:* **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

*Publication year / Godina izdavanja:* **2018**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:840911

*Rights / Prava:* Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-23**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

*Water for All* — *International Scientific and Professional Conference*

*Voda za sve* — *Međunarodni znanstveno-stručni skup*

**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
**Faculty of Food Technology and Biotechnology**
**University of Zagreb**
**European Hygienic Engineering &**
**Design Group (EHEDG)**
**DANUBEPARKS - Danube River**
**Network of Protected Areas**
**Croatian Food Agency**
**Croatian Agency for the Environment and Nature**
**Croatian Water - Water Management**
**Department in Osijek**
**Osijek-Baranja County**
**„Vodovod-Osijek“**
**Nature Park “Kopački rit”**
**Public Health Institute of the**
**Osijek-Baranja County**

**7th International**
**Scientific and Professional Conference**

# *WATER FOR ALL*

**9th and 10th March 2017**
**Osijek**
**Croatia**

# PROCEEDINGS

Water for All
International Scientific and Professional Conference

Voda za sve
Međunarodni znanstveno-stručni skup

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Poljoprivredni fakultet u Osijeku
Građevinski fakultet Osijek
Odjel za biologiju
Odjel za kemiju
**Prehrambeno-biotehnološki fakultet**
**Sveučilišta u Zagrebu**
**Europsko udruženje za higijenski inženjering i dizajn (EHEDG)**
**Mreža zaštićenih parkova prirode rijeke Dunav (Danube Parks)**
**Hrvatska agencija za hranu**
**Hrvatska agencija za okoliš i prirodu**
**Hrvatske vode VGO Osijek**
**Osječko-baranjska županija**
**Vodovod-Osijek d.o.o.**
**Park prirode Kopački rit**
**Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije**

**7. međunarodni znanstveno-stručni skup**

# *VODA ZA SVE*

**9. i 10. ožujka 2017.**
**Osijek**
**Hrvatska**

# ZBORNIK RADOVA

***Osijek, 2018.***

**ZBORNIK RADOVA**
***PROCEEDINGS***

7. međunarodni znanstveno-stručni skup *Voda za sve*
*7th International Scientific and Professional Conference Water for all*

**Izdavač**
***Published by***

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek*

**Glavni urednici**
***Chief Editors***

Mirna Habuda-Stanić, Mario Šiljeg

**Izvršne urednice**
***Executive Editors***

Mirna Habuda-Stanić, Ivana Lauš

**Uređivački odbor**
***Editorial Board***

Mirna Habuda-Stanić, Marija Nujić, Lucija Radetić, Mario Šiljeg, Ivana Šuvak-Pirić

**Lektorice**
***Proofreaders***

Lahorka Budić, Antonija Šarić

**Recenzenti Zbornika**
***Proceedings Reviewers***

Dajana Gašo-Sokač, Tibela Landeka Dragičević, Filip Stević

**Tehnička urednica**
***Technical Editor***

Ivana Lauš

**Tehnička suradnica**
***Technical Assistant***

Ivana Šuvak-Pirić

**Tehnička priprema i dizajn naslovnice**
***Technical preparation and Cover page design***

Ivana Lauš

**Tisak i uvez**
***Printing and Binding***

Studio HS internet d.o.o., Osijek

**Naklada**
***Number of Copies***

100

Osijek, 2018.

ISBN: 978 - 953 - 7005 - 48 - 1

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu
Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 141009026
*A CIP catalogue record of this publication is available from the City and University Library Osijek under 141009026*

**Organizacijski odbor**
***Organizing Committee***

Mirna Habuda-Stanić (predsjednica/*chairperson*)
Nives Brnić-Levada, Jelena Đugum, Dajana Gašo-Sokač, Andrea Gross-Bošković, Vlado Guberac, Damir Ježek, Ivan Jukić, Ivana Lauš, Marija Nujić, Željka Romić, Vlatko Rožac, Nikola Sakač, Vera Santo, Filip Stević, Mario Šiljeg, Jasna Šoštarić, Drago Šubarić, Lidija Tadić, Damir Varevac

**Znanstveni odbor**
***Scientific Committee***

Mirna Habuda-Stanić (predsjednica/*chairperson*)
Jasmina Agbaba, Katerina Atkovska, Vlasta Bartulović, Sabina Begić, Zoran Božinovski, Vesna Cvetković, Dubravka Čerba, Željko Dadić, Jelena Đugum, Fleit Ernő, Maja Ergović-Ravančić, Dajana Gašo-Sokač, Andrea Gross-Bošković, Vlado Guberac, Neveko Herceg, Safija Herenda, Miroslav Kukučka, Nikoleta Kukučka, Tibela Landeka Dragičević, Kiril Lisichkov, Aleksandra Lobnik, Davor Ljubas, Ivana Maksimović, Marin Matošić, Martina Medvidović-Kosanović, Marija Nujić, Aysegul Pala, Oliver Pavlović, Mira Petrović, Zora Pilić, Srđan Rončević, Nikola Sakač, Vera Santo, Varsha Srivastava, Filip Stević, Mario Šiljeg, Drago Šubarić, Lidija Tadić, Delia Teresa Sponza, Maja Turk Sekulić, Natalija Velić, Darija Vukić Lušić, Zlata Živaković-Kerže, Tanja Žuna Pfeiffer

Svi podatci navedeni u ovome ZBORNIKU RADOVA isključiva su odgovornost autora radova. Izdavač nije odgovoran za bilo kakvu upotrebu podataka koji se pojavljuju u ovom dokumentu. Također, izdavač neće biti odgovoran za bilo kakve pogreške, jezične i slično, koje se nalaze u radovima autora.
*All pieces of information provided in these PROCEEDINGS are the sole responsibility of the authors of the manuscripts. Publisher is not responsible for any use of the data appearing in this document. Also, the publisher shall not be liable for any kind of errors, including language mistakes, found in the manuscripts.*

**Recenzenti radova/*Reviewers of the manuscripts*:**

Katerina Atkovska (MK), Vlasta Bartulović (HR), Sabina Begić (BiH), Aleksandar Bojić (SRB), Zoran Bozhinovski (MK), Amra Bratovčić (BiH), Dario Brdarić (HR), Tamara Brleković (HR), Katerina Burevska (MK), Vojislava Bursić (SRB), Valentina Bušić (HR), Blagica Cekova (MK), Vesna Cvetković (SRB), Ramzija Cvrk (BiH), Dubravka Čerba (HR), Mirjana Čurlin (HR), Suzana Ćavar (HR), Josip Ćurko (HR), Selma Čustović (HR), Igor Dundović (HR), Bojan Đurin (HR), Maja Ergović Ravančić (HR), Mustafa Erhan (MK), Vilim Filipović (HR), Dajana Gašo-Sokač (HR), Lovorka Gotal Dmitrović (HR), Mirna Habuda-Stanić (HR), Gordana Hajduk (HR), Elvis Hodžić (BiH), Jasmina Ibrahimpašić (BiH), Bojana Ikonić (SRB), Anita Ivanković (BiH), Lidija Jakobek Barron (HR), Midhat Jašić (BiH), Anita Jurić (BiH), Fatima Jusupović (BiH), Sanja Kapelj (HR), Mojca Kos Durjava (SLO), Marijana Kragulj Isakovski (SRB), Edgar Kralj (HR), Adela Krivohlavek (HR), Nikoleta Kukučka Stojanović (SRB), Deepika Lakshmi (FIN), Tibela Landeka Dragičević (HR), Kiril Lisichkov (MK), Ante Lončarić (HR), Damir Magdić (HR), Ivana Maksimović (SRB), Kristina Mastanjević (HR), Petra Matić (HR), Athanassisos Molassiotis (GR), Damir Modrić (HR), Marija Nujić (HR), Amra Odobašić (BiH), Ayşegül Pala (TR), Szabolcs Pap (SRB), Hrvoje Pavlović (HR), Oliver Pavlović (HR), Mira Petrovic (ESP), Anita Pichler (HR), Brigita Popović (HR), Anita Ptiček Siročić (HR), Željka Romić (HR), Srđan Rončević (SRB), Audrey Roy-Lachapelle (CND), Stanko Ružičić (HR), Nikola Sakač (HR), Vera Santo (HR), Mirjana Sekulić (SRB), Vahida Selimbašić (BiH), Amra Serdarević (BiH), Marjana Simonič (SLO), Delia Teresa Sponza (TR), Filip Stević (HR), Hrvoje Sučić (HR), Martina Sučić Stojčić (HR), Goran Šarić (HR), Bojan Šarkanj (HR), Miro Šober (BiH), Nenad Šonjić (HR), Marija Šperac (HR), Lidija Tadić (HR), Ivana Tomac (HR), Teuta Tompić (HR), Merima Toromanović (BiH), Jelena Tričković (SRB), Maja Turk Sekulić (SRB), Darko Velić (HR), Natalija Velić (HR), Antonija Višekruna (BiH), Darija Vukić-Lušić (HR), Baris Yilmaz (TR), Enisa Zanačić (CND)

**Pokrovitelji:** ***Under the Auspice of:***

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

***Under the high auspices of the President of the Republic of Croatia Kolinda Grabar-Kitarović***

| | |
|---|---|
| Ministarstvo zdravstva 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 energetike Republike Hrvatske | *Ministry of Environment and Energy of the Republic of Croatia* |
| Ministarstvo graditeljstva i prostornoga uređenja Republike Hrvatske | *Ministry of Construction and Physical Planning of the Republic of Croatia* |
| Akademija tehničkih znanosti Hrvatske | *Croatian Academy of Engineering* |

## PREDGOVOR

7. međunarodni znanstveno-stručni skup *Voda za sve* održan je povodom Svjetskog dana voda u organizaciji Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i Europske udruge za higijensko inženjerstvo i dizajn (EHEDG) te Dunavskih parkova, Hrvatske agencije za hranu, Hrvatskih voda, Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku, Građevinskog fakulteta Osijek, Odjela za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjela za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Javne ustanove Park prirode "Kopački rit", Osječko-baranjske županije, Zavoda za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije i Vodovoda-Osijek d.o.o.

Središnja tema Svjetskog dana voda 2017. godine, a i 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa *Voda za sve* bile su *otpadne vode* čime se željela naglasiti važnost i utjecaj pročišćavanja otpadnih voda na globalno okruženje i okoliš.

Međunarodni znanstveno-stručni skup *Voda za sve* održava se s ciljem okupljanja i razmjene iskustava znanstvenika i stručnjaka koji se u svom radu bave problematikom zaštite, korištenja i očuvanja vodnog bogatstva Hrvatske, ali i drugim aspektima povezanosti vode i čovjeka. Skup se održava od 2011. godine.

Oko 300 znanstvenika i stručnjaka sudjelovalo je u radu 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa *Voda za sve* s 95 sažetaka, od kojih su 33 rada prezentirana usmeno, a 62 rada u obliku posterskih prezentacija. Znanstveni odbor Skupa zaprimio je ukupno 47 cjelovitih radova, od kojih je 38 publicirano u ovom Zborniku radova 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa *Voda za sve*, dok je 9 radova prihvaćeno za objavljivanje u časopisima *Croatian Journal of Food Science and Technology* i *Electronic Journal of the Faculty of Civil Engineering Osijek - e-GFOS*.

U ime Organizacijskog i Znanstvenog odbora 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa *Voda za sve* srdačno zahvaljujemo svim autorima, sudionicima, recenzentima i sponzorima na njihovom doprinosu kvaliteti 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa *Vode za sve*.

Predsjednica Znanstvenog i Organizacijskog odbora Skupa

izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

## *PREFACE*

The *7th International Scientific and Professional Conference Water for all* is organized to honour the World Water Day by the Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, European Hygienic Engineering & Design Group (EHEDG), Danube Parks, Croatian Food Agency, Croatian Water, Faculty of Food Technology Osijek, Faculty of Agriculture in Osijek, Faculty of Civil Engineering Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek Department of Chemistry, Nature Park "Kopački rit", Osijek-Baranja County, Public Health Institute of the Osijek-Baranja County and „Vodovod-Osijek"-water supply company in Osijek.

The topic of World Water Day 2017 was "Wastewater" emphasizing the importance and influence of wastewater treatments on global environment.

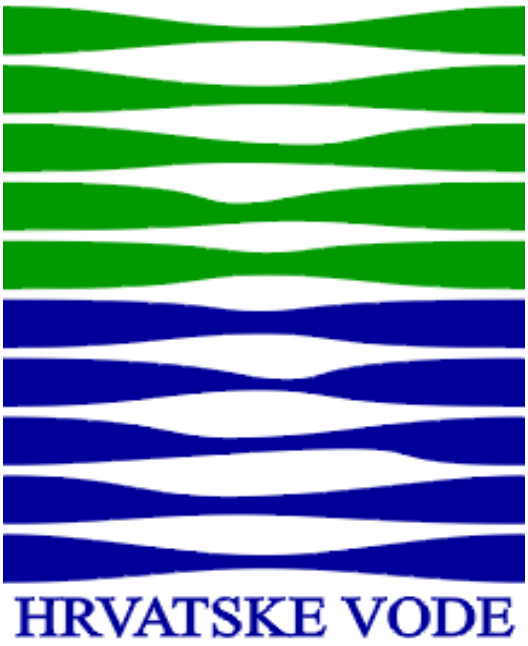
The international scientific and professional conference *Water for all* is a gathering of scientists and experts in the field of water management, including chemists, biologists, civil and agriculture engineers, with a goal to remind people about the significance of fresh water and to promote an interdisciplinary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

About 300 scientists and engineers submitted 95 abstracts to the *7th International Scientific and Professional Conference Water for all*, out of which 33 was presented orally and 62 as posters. 47 full papers were accepted by the Scientific Committee. 38 full papers became the part of the this Proceedings while 9 papers were accepted for publication in *Croatian Journal of Food Science and Technology* and *Electronic Journal of the Faculty of Civil Engineering Osijek - e-GFOS*.

On behalf of Scientific and Organizing Committee, I would like to cordially thank all authors, participants, reviewers and sponsors for their contribution to the quality of *7th International Scientific and Professional Conference Water for all.*

Chairperson of the Scientific and Organizing Committee

Mirna Habuda-Stanić, PhD, Associate Professor




Publiciranje Zbornika radova 7. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa *Voda za sve* sufinancirano je financijskim sredstvima Hrvatskih voda.
*The publication of the Proceedings of the 7th International Scientific and Professional Conference Water for all is financially supported by the Croatian Water.*

**Sadržaj / *Contents***

Dragan Adamović, Maja Turk Sekulić, Sabolč Pap, Veselin Bežanović, Nevena Živančev, Jelena Radonić
**EVALUATION OF THE ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER USING AN ALTERNATIVE ADSORBENT IN A CONTINUOUS FIXED-BED COLUMN** ..... 1

Ljiljana Bečvardi, Nikola Sakač, Martina Medvidović-Kosanović, Maja Karnaš, Marija Jozanović, Dora Harangozo, Marija Kraševac, Tomislav Balić, Milan Sak-Bosnar
**KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S MWCNT POMOĆU ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE I POTENCIOMETRIJE**
**ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND POTENTIOMETRIC CHARACTERIZATION OF A TENSIDE SENSOR WITH MWCNT** ..... 9

Sejit Bobar, Munir Mehović
**KOLIČINE DUŠIKOVIH SPOJEVA U VODAMA RIJEKE DREŽANKE**
**CONTENT OF NITROGEN COMPOUNDS IN DREŽANKA RIVER** ..... 19

Marina Bubalo Kovačić, Monika Zovko, Gabrijel Ondrašek, Davor Romić, Petra Dubić, Ivana Ivanković
**UTJECAJ POLJOPRIVREDNE PROIZVODNJE NA KAKVOĆU VODE U RAZLIČITIM AGROEKOLOŠKIM UVJETIMA**
**AGRICULTURAL PRODUCTION IMPACT ON WATER QUALITY WITHIN DIFFERENT AGROECOLOGICAL CONDITIONS** ..... 27

Sanel Buljubašić, Munir Jahić
**SUVREMENI PRISTUP GOSPODARENJU VODOOPSKRBNIM SUSTAVIMA**
**MODERN APPROACH FOR MANAGEMENT OF THE WATER SUPPLY SYSTEMS** ..... 38

Blagica Cekova, Dragan Jovanov, Viktorija Bezovska, Filip Jovanovski
**PHYSICO–CHEMICAL PROCEDURES FOR WASTEWATER TREATMENT** ..... 44

Iva Čobanković, Mirna Habuda-Stanić
**ARSENIC IN EASTERN CROATIA – PROBLEMS AND SOLUTIONS** ..... 53

Selma Čustović
**UREĐAJ ZA PRERADU VODE ZA PIĆE GRADA DUBROVNIKA**
**DRINKING WATER TREATMANT PLANT IN THE TOWN OF DUBROVNIK** ..... 63

Amela Đurakovac, Mirjana Sekulić
**APPLICATION OF RAIN GARDENS IN ORDER TO IMPROVE WATER QUALITY IN NOVI SAD** ..... 68

**Sadržaj / *Contents***

Bojan Đurin, Lucija Baić, Sanja Kovač
**NOVI POGLEDI NA POVEZANOST REŽIMA CRPLJENJA I POTROŠNJE VODE ZA PIĆE U NASELJIMA**
**NEW ASPECTS OF THE CONNECTION BETWEEN THE PUMPING AND THE CONSUMPTION REGIME OF DRINKING WATER IN HUMAN SETTLEMENTS** ..... 76

Maja Ergović Ravančić, Mirna Habuda-Stanić
**UTJECAJ FLUORIDA U VODI ZA PIĆE NA ZDRAVLJE**
**THE EFFECT OF FLUORIDE IN DRINKING WATER ON HEALTH** ..... 87

Mustafa Erhan, Kiril Lisichkov, Mirko Marinkovski, Stefan Kuvendziev, Zoran Bozinovski, Ejup Ljatifi, Shaban Jakupi
**DESIGN AND DETERMINATION OF PERMEABILITY CHARACTERISTICS OF POLYMERIC MEMBRANE MODULE FOR DIFFERENT AQUEOUS SOLUTIONS** ..... 98

Vilim Filipović, Dragutin Petošić, Mario Maloić, Ivan Mustać, Ivan Šimunić, Lana Filipović, Nada Maurović, Marina Diana Igrc, Filip Kranjčec
**SIMULACIJE TOKA VODE I TRANSPORTA NITRATA U POLJSKIM LIZIMETRIMA INSTALIRANIM NA GLEJNIM TLIMA**
**SIMULATIONS OF WATER FLOW AND NITRATE TRANSPORT IN FIELD LYSIMETERS INSTALLED ON GLEY SOILS** ..... 106

Lovorka Gotal Dmitrović, Hrvoje Selec, Vesna Dušak
**INFORMATION SYSTEM'S MODELLING FOR WASTEWATER TREATMENT** ..... 120

Sonja Gvozdenac, Vojislava Bursić, Jelena Tričković, Mladen Tatić, Jelena Ovuka, Sandra Cvejić, Jasna Grabić
**GERMINATION ENERGY AND SEED GERMINATION OF CULTIVATED PLANTS AS INDICATORS OF WATER CONTAMINATION** ..... 131

Andreja Hajdinger, Lidija Tadić
**WASTEWATER TREATMENT IN POŽEGA-SLAVONIA COUNTY** ..... 137

Marta Jerković, Lidija Tadić
**TREATED WASTEWATER USED IN IRRIGATION** ..... 146

Edgar Kralj, Ksenija Kralj, Mirna Habuda-Stanić, Vera Santo, Ante Nevistić
**PRAĆENJE STANJA KOEFICIJENTA ADSORPCIJE NATRIJA (SAR) PODZEMNIH VODA ISTOČNE HRVATSKE**
**MONITORING OF SODIUM ADSORPTION RATIO (SAR) IN GROUNDWATER OF EASTERN CROATIA** ..... 157

Marija Leko-Kos, Denis Vrabec, Edon Novoselić
**UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA GRADA OSIJEKA, 170.000 ES**
**WASTEWATER TREATMENT PLANT IN THE CITY OF OSIJEK** ..... 164

**Sadržaj / *Contents***

Ante Lončarić, Tihomir Kovač, Marija Nujić, Mirna Habuda-Stanić
**PRIPREMA TEHNOLOŠKE VODE ZA INDUSTRIJSKU PROIZVODNJU PIVA**
**WATER PREPARATION FOR INDUSTRIAL BREWING** ..... 177

Munir Mehović, Sejit Bobar
**SEZONSKA PROMJENA NEKIH PARAMETARA KVALITETE VODE U RIJECI RADOBOLJI**
**SEASONAL CHANGES OF SOME WATER QUALITY PARAMETERS IN THE RADOBOLJA RIVER** ..... 188

Korana Nikšić, Ana Pavelić
**UČINKOVITOST RADA UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA SLAVONSKI BROD**
**THE WORK EFFICIENCY OF WASTEWATER TREATMENT PLANT SLAVONSKI BROD** ..... 196

Dino Obradović, Marija Šperac
**PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA NAVODNJAVANJEM ZEMLJIŠTA**
**WASTEWATER TREATMENT WITH LAND IRRIGATION** ..... 212

Boris Obrovski, Jovan Bajić, Ivana Mihajlović, Mirjana Vojinović Miloradov, Branislav Batinić, Dragan Adamović, Vladimir Rajs
**SENZORSKE TEHNOLOGIJE ZA MONITORING VODENIH MEDIJA**
**SENSOR TECHNOLOGY FOR MONITORING OF AQUATIC MEDIUM** ..... 223

Gabrijel Ondrašek, Monika Zovko, Filip Kranjčec, Marina Bubalo, Davor Romić, Radovan Savić, Lana Filipović, Vilim Filipović
**MOGUĆNOST PRIMJENE PEPELA IZ BIOMASE NA KISELIM I HRANIVIMA OSIROMAŠENIM POLJOPRIVREDNIM TLIMA**
**POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE ASH FROM BIOMASS ON ACID AND NUTRIENT-DEFICIENT AGRICULTURAL SOILS** ..... 229

Sabolč Pap, Maja Turk Sekulić, Dragan Adamović, Jelena Radonić
**THERMODYNAMIC STUDY OF $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ AND $Ni^{2+}$ ADSORPTION ON CHERRY/SWEET CHERRY KERNEL ACTIVATED CARBON** ..... 236

Ariana Penava, Mato Matijević, Ivana Flanjak
**KONCENTRACIJE NITRATA U VODI NA PODRUČJU POŽEŠKO-SLAVONSKE ŽUPANIJE ODREĐENE SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM**
**NITRATES IN WATER IN POŽEGA-SLAVONIA COUNTY AS DETERMINED BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD** ..... 243

Anita Ptiček Siročić, Bojan Đurin, Nada Glumac, Lucija Nađ
**ANALIZA ODSTUPANJA VRIJEDNOSTI POKAZATELJA KAKVOĆE OTPADNE VODE POMOĆU RAPS METODE**
**VARIANCE ANALYSIS OF QUALITY INDICATORS VALUES OF WASTEWATER BY RAPS METHOD** ..... 251

Hrvoje Sučić, Vera Santo, Suzana Ćavar, Marika Kralj, Dario Kolarić, Hrvoje Babić
**VALIDACIJA ANALITIČKE METODE ZA ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA (TN) U OTPADNIM VODAMA**
**VALIDATION OF ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF TOTAL NITROGEN (TN) IN WASTEWATERS** ..... 263

Goran Šarić, Bojan Matijević, Marijana Blažić, Sandra Zavadlav, Jasna Halambek
**OTPADNE VODE IZ PIVOVARE - OTPAD ILI SIROVINA?**
**BREWERY EFFLUENTS - WASTE OR RAW MATERIAL?** ..... 271

Save Španja, Sanda Šikić
**MOGUĆNOSTI POBOLJŠANJA METODOLOGIJE ODREĐIVANJA ADEKVATNOG RECIPIJENTA ZA PRIHVAT PROČIŠĆENIH OTPADNIH VODA NASELJA DO 10.000 ES-a**
**POSSIBILITIES FOR IMPROVEMENT OF THE METHODOLOGY FOR DETERMINING ADEQUATE RECIPIENT FOR ACCEPTANCE OF TREATED WASTE WATER FOR SETTLEMENTS UP TO 10.000 PE** ..... 285

Teuta Tompić, Gordana Hajduk
**ODREĐIVANJE POLIBROMIRANIH DIFENIL-ETERA (PBDE) U VODI METODOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE S MASENOM SPEKTROMETRIJOM (GC-MS/MS)**
**DETERMINATION OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDE) IN WATER WITH GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY (GC-MS/MS)** ..... 301

Maja Turk Sekulić, Sabolč Pap, Tatjana Šolević Knudsen, Nikola Bošković, Dragan Adamović, Nevena Živančev, Jelena Radonić
**TERMOKEMIJSKA MODIFIKACIJA KOŠTICA MARELICE ZA UKLANJANJE PRIORITETNIH, HAZARDNO PRIORITETNIH I EMERGENTNIH TVARI IZ OTPADNE VODE**
**THERMOCHEMICAL MODIFICATION OF APRICOT KERNELS FOR REMOVAL OF PRIORITY, HAZARDOUS PRIORITY AND EMERGING SUBSTANCES FROM AQUEOUS WASTES** ..... 310

Natalija Velić, Kazimir Antunović, Hrvoje Pavlović, Antonija Kezerle, Kristina Mastanjević, Darko Velić
**UKLANJANJE SINTETSKOG BOJILA MALAHITNOG ZELENILA POMOĆU MICELIJSKIH PELETA *Trametes versicolor***
**REMOVAL OF SYNTHETIC DYE MALACHITE GREEN USING *Trametes versicolor* MYCELIAL PELLETS** ..... 323

Jelena Vešligaj Turkalj, Željka Romić, Mario Jakopec, Angelina Paić, Melita Pašić, Mirna Habuda-Stanić
**MONITORING KONCENTRACIJE KLORIDA I SULFATA U BUNARIMA B-17 I B-18 CRPILIŠTA VINOGRADI KOD OSIJEKA**
**MONITORING OF CHLORIDES AND SULPHATES CONCENTRATIONS IN THE WELLS B-17 AND B-18 WATER SUPPLY VINOGRADI NEAR OSIJEK** ..... 331

**Sadržaj / *Contents***

Darija Vukić Lušić, Arijana Cenov, Marin Glad, Aleksandar Bulog, Dražen Lušić
**KAKVOĆA MORA ZA KUPANJE NA PODRUČJU OPATIJE OD 2001. DO 2016.**
**SEA BATHING WATER QUALITY IN OPATIJA AREA 2001 – 2016** ..... 338

Gorica Vuković, Marina Đukić, Vojislava Bursić, Aleksandra Popović,
Aleksandra Petrović, Sonja Gvozdenac, Jasna Grabić, Radoš Zemunac
**METHOD VALIDATION OF MICROCYSTIN-LR IN WATER**..... 349

Nevena Živančev, Srđan Kovačević, Zoran Čepić, Maja Turk Sekulić, Jelena Radonić
**TECHNOLOGIES FOR REMOVAL OF UV FILTERS**..... 356

**KAZALO AUTORA**
***AUTHOR INDEX*** ..... 361

**SPONZORI**
***SPONSORS*** ..... 363

*7th International Scientific and Professional Conference*
*WATER FOR ALL*
9th and 10th March 2017
Osijek, Croatia

***Proceedings***

# EVALUATION OF THE ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER USING AN ALTERNATIVE ADSORBENT IN A CONTINUOUS FIXED-BED COLUMN

UDC: 628.316.12:543.272.82

**Dragan Adamović*, Maja Turk Sekulić, Sabolč Pap, Veselin Bežanović, Nevena Živančev, Jelena Radonić**

*University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Health, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*

*original scientific paper*

## Summary

In order to achieve the adequate level of removal of heavy metal ions from wastewater by using alternative adsorbents with a price that justifies their implementation in industrial systems, in addition to their high efficiency, the research was conducted in a continuous fixed-bed adsorption column. Based on the results obtained previously, within batch adsorption studies, the dynamics of the adsorption process were investigated using the mass transfer zone concept in a fixed-bed column filled with granular activated carbon prepared from apricot kernels. The uptake capacity of the $Pb^{2+}$ ions was studied. The initial concentration of $Pb^{2+}$ was 50 mg/L, while the average flow rate during the experiment was 4 mL/min. 5.32 g of the adsorbent gave a total effective bed depth of 2 cm. The experiment lasted for 700 min and the exhaustion point came after 620 min. The adsorbent retained exceptionally high efficiency (90%) during the experiment, 220 min from the start. The Thomas model was used for further analysis of the experimental data and high correlation coefficient ($r^2$=0.91) has been obtained. We have determined the value of the Thomas rate constant ($K_{th}$= 0.203 mL/mg/min), as well as the uptake capacity of the $Pb^{2+}$ ions (16.618 mg/g).

*Keywords:* adsorption, dynamic system, biosorbent, lead

## Introduction

The presence of pollutants in aquatic environments, pronouncedly hazardous heavy metals and metalloids, is an important environmental and health issue. Many of these elements are stable and bio-accumulative, which is why the assessment of their safe limits is very difficult in the ecosystem (Nica et al., 2012). Many metallic elements play an essential role for the function of living organisms; they constitute a nutritional requirement and fulfil a physiological role. Metals, such as Fe, Zn, Cu, Co, Cr, Mn and Ni, are required for biological metabolism in trace amounts, however, in higher doses they may cause toxic effects. Imbalances or excessive amounts of a metal species along this route lead to toxicity symptoms, disorders in cellular functions, long-term disabilities in humans, and eventually death (Wright and Baccarelli, 2007). Other

*draganadamovic@uns.ac.rs

metals, such as Pb, Hg, Cd and As, are not suitable for biological functions and are extremely toxic. These toxic metals are not metabolically degradable and their accumulation in living tissues can cause serious health threats or death. Furthermore, these metals, dissolved in wastewaters and discharged into surface waters, will be concentrated as they travel up the food chain (Mudgal et al., 2010). Metals that seep into groundwater will contaminate drinking water wells and harm the consumers of that water. In recent years, increasing concern about the effect of toxic metals in the environment has resulted in more stringent environmental regulations for industrial operations that discharge metal-bearing effluents (Acheampong et al., 2013).

Lead is the most common of the heavy elements. Lead compounds are used as a pigment in paints, dyes, and ceramic glazes and in caulk. Lead and lead alloys are commonly found in pipes and storage batteries. The amount of lead used in these products has been reduced in recent years to minimize the harmful effect of lead on people and animals. Tetraethyl lead and tetramethyl lead were used as gasoline additives to increase its octane rating (Adamović, 2015). During the last century, lead emissions to ambient air have further polluted our environment, over 50% of lead emissions originating from petrol. Over the last few decades, however, lead emissions have decreased markedly due to the introduction of unleaded petrol (Abadin et al., 2007).

The general population is exposed to lead from air and food in roughly equal proportions. Earlier, lead in foodstuff originated from pots used for cooking and storage. Lead can enter the environment through releases from mining lead and other metals, and from factories that make or use lead, lead alloys, or lead compounds (Abadin et al., 2007). It is released into the air during burning coal, oil, or waste.

Disposal of lead-containing products contributes to lead in municipal landfills. Small amounts of lead may enter rivers, lakes, and streams when soil particles are moved by rainwater. Small amounts of lead from lead pipes may be released into water when the water is acidic or soft. Lead may remain stuck to soil particles or sediment in water for many years. Movement of lead from soil will also depend on the type of lead compound and on the physical and chemical characteristics of the soil (Li et al., 2009). Sources of lead in surface water or sediment include deposits of lead-containing dust from the atmosphere, wastewater from industries that handle urban runoff, and mining piles. Lead is commonly found in soil, especially near roadways, older houses, old orchards, mining areas, industrial sites, near power plants, incinerators, landfills, and hazardous waste sites (Murgueytio et al., 1998). People living near hazardous waste sites may be exposed to lead and chemicals that contain lead by breathing air, drinking water, eating foods, or swallowing dust or dirt that contains lead.

The symptoms of acute lead poisoning are headache, irritability, abdominal pain and various symptoms related to the nervous system. Lead encephalopathy is characterized by sleeplessness and restlessness. Children may be affected by behavioural disturbances and learning and concentration difficulties. In severe cases of lead encephalopathy, the affected person may suffer from acute psychosis, confusion and reduced consciousness. People who

have been exposed to lead for a long time may suffer from memory deterioration, prolonged reaction time, and the reduced ability to understand. IARC classified lead as a 'possible human carcinogen' based on sufficient animal data and insufficient human data in 1987. Since then a few studies have been published, the overall evidence for lead as a carcinogen being only weak, the most likely candidates are lung cancer, stomach cancer and gliomas. There is also evidence that certain genetic and environmental factors can increase the detrimental effects of lead on neural development, thereby rendering certain children more vulnerable to lead neurotoxicity (Lidsky and Schneider, 2003).
The effects of lead are the same whether it enters the body through breathing or swallowing. The main target for lead toxicity is the nervous system, both in adults and children. Long-term exposure of adults to lead at work has resulted in decreased performance in some tests that measure the functions of the nervous system (Rosin, 2009). Lead exposure may also cause weakness in fingers, wrists, or ankles. It also causes small increases in blood pressure, particularly in middle-aged and older people. Exposure to lead may also cause anaemia. At high levels of exposure, lead can severely damage the brain and kidneys in adults or children and ultimately cause death (Lidsky and Schneider, 2003).
EPA has set the maximum contaminant level goal for lead in drinking water at zero because lead is a toxic metal that can be harmful to human health even at low exposure levels. Lead is persistent, and it can bio-accumulate in the body over time.

## Materials and methods

All these facts point to the need for effective removal of lead from all segmentsof the environment. The primary objective of this paper is the removal of lead from wastewater. Various industries produce and discharge wastes containing different heavy metals into the environment. Methods for removing metal ions from an aqueous solution mainly consist of physical, chemical and biological technologies. During the past few decades scientists, have been developing cheap and environmentally friendly technologies for the treatment of wastewater generated at the household and up to the industrial scale. In this regard, methods like ion-exchange, membrane filtration, catalysts, including photocatalysts and photocatalysis, microbe-assisted phytobioremediation and adsorption over low-cost biosorbents and nanomaterials have been developed and demonstrated to be successful. Ion exchange, membrane technologies and the activated carbon adsorption process are extremely expensive when treating large amounts of water and wastewater containing heavy metals in low concentration, they cannot be used on a large scale (Volesky, 2001). Recently, attention has been focused on cheap agro-industrial wastes and by-products such as biosorbents (Bhatnagar et al., 2015; Bhatnagar and Sillanpää, 2010). Because of the demand for water to feed the growing population and the needs for industrial processing, the separation and purification of generated wastewater by adsorption

phenomena is gaining major relevance. Adsorption over biomass-derived biosorbents has provided the capability to treat wastewater on a large scale. Reuse of biosorbent is also possible, which makes the treatment process cheaper and more sustainable. A lot of low-cost biosorbents have been synthesized and successfully applied to remove toxic metals and metalloids from wastewater.

The main aim of this study was to examine chemically modified apricot kernels in a packed bed column. Its biosorptive potential for removing heavy metals in a batch system has been documented in previous studies (Pap et al., 2016). In the present study, the influences of bed height, flow rate and initial concentration on packed bed reactor performance have been investigated. Moreover, the Thomas model was applied for experimental data to simulate the breakthrough curves and to find the column capacity in order to predict the scale-up of a unit plant.

The synthetic stock solutions containing lead were prepared by dissolving lead salt, $Pb(NO_3)_2$ in deionised water. All the reagents used for analysis were of analytical reagent grade. The concentrations of $Pb^{2+}$ ions before and after passing through the column were determined by using an atomic absorption spectrophotometer (AAS), Thermal Science S Series. The initial concentration in the model solution was 50 mg/l.

*Preparation of adsorbent*

In this research, apricot kernels were used as a precursor for the preparation of granulated activated carbon. The kernels were washed with distilled water, crushed in a mechanical mill and dried for 2 h at 105 °C. Phosphoric acid, as a chemical reagent added during the activation process, helped in producing a larger specific surface. Apricot kernels were impregnated with 50 wt% $H_3PO_4$ at 22 °C, at the ratio of 2.66:1 (weight). After 24 h of impregnation, the suspension was filtered to remove the residual acid (Pap et al., 2016). Subsequently impregnated samples were air dried at room temperature for 2 h, which made the samples ready for the column experiments.

*Continuous column experiment*

The continuous sorption of $Pb^{2+}$ ions was done in a 100 cm long mini glass column with an inner radius of 22 mm. 5.32 g of biosorbent packed into the column formed the bed height of 2 cm. A sponge layer disk was placed on the bottom of the glass column to support the biosorbent and also to prevent any loss. The column was packed with a defined amount of biosorbent (5.32 g), to achieve the desired bed height. A schematic view of the experimental apparatus is shown in Fig. 1.

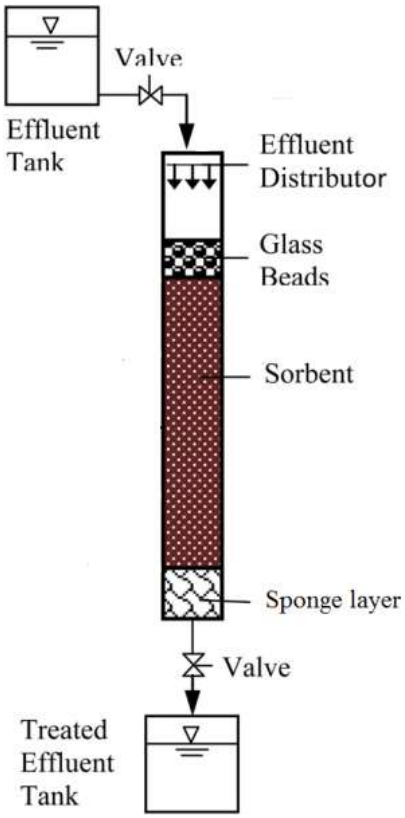



**Fig. 1.** Schematic diagram of the lab-scale column study

Once the column was filled, the biosorbent bed was fully immersed in distilled water, and then the bed was left to swell, to ensure complete air bubble expulsion. Following this, the column was compacted by gravity. The fixed bed's packing was kept at a constant density during the experiment. The column leaching experiment was conducted at room temperature, and the leaching rate was maintained at 4 mL/min. The feed solution containing the $Pb^{2+}$ concentration of 50 mg/L passed through the column in a downward direction at the flow rate of 4 mL/min. 10 mL samples were collected at predefined time intervals to assess the residual concentration of metal and to determine the retained amount of the heavy metal by AAS. In order to ensure the formation of a complete breakthrough curve, the experiment was run for approximately 12 h. The samples were taken at 15 min intervals.
One of the most important factors in measuring the feasibility of a biosorbent in a real and practical application is the performance of the biosorption process in a continuous fixed-bed

column. Therefore, in order to predict the performance of apricot kernels in removing $Pb^{2+}$ ions in the continuous mode, the experiments were carried out in a continuous reactor. Based on the results obtained from batch studies (Pap et al., 2016), metal adsorption onto apricot kernels was strongly pH dependent and the optimum pH value was observed at 5.0 ± 0.1. Thus, in the continuous mode experiments, the pH value of the synthetic solution was adjusted to 5.0 ± 0.1.

*The Thomas model*

In continuous sorption systems, the concentration profiles in the liquid and adsorbent phases vary in both space and time. The mathematical and quantitative modelling approaches are applied for the design and optimization of fixed-bed columns. Consequently, from the perspective of process modelling, the dynamic behaviour of a fixed-bed column can be described in terms of the effluent concentration-time profile, i.e. the breakthrough curves (Chu, 2004). Several models have been applied to predict the breakthrough performance, calculate the column kinetic constants and evaluate the fixed-bed columns adsorption capacity.

The Thomas model (Th)

$$\frac{C}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left[ \left(\frac{k_{Th}}{Q}\right) \cdot (q_{Th} M - C_i Q t) \right]} \tag{1}$$

where $k_{Th}$ is the Thomas rate constant (mL/mg min) and $q_{Th}$ is the maximum adsorption capacity for heavy metal ions (mg/g).

## Results and discussion

The breakthrough curve shows the relative concentrations ($Ct/Ci$) on the y-axis versus time ($t$ in min) on the x-axis. The column studies were conducted at the optimum pH value of 5.0 ± 0.1 (from the previous batch system studies). All the breakthrough curves follow the typical S-shape curve for column operation as the ratio of the effluent concentration at time $t$ ($Ct$) to the influent concentration ($Ci$) versus time. The breakthrough curve's shape is determined by the shape of the equilibrium isotherm and any individual transport process can change it. The experiment lasted for 700 min and the exhaustion point came after 620 min. The adsorbent retained the exceptionally high efficiency (90%) during the experiment, 220 min from the start. The breakthrough curve is shown in Fig. 2, where: $C_t$ is the effluent concentration at time $t$, and $C_i$ is the influent concentration.

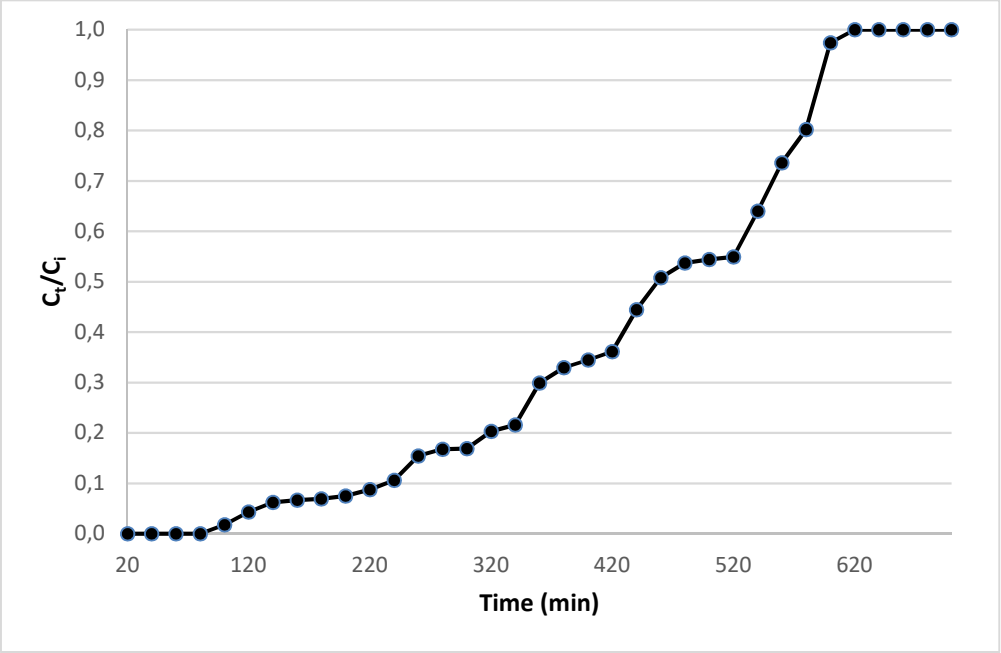



**Fig. 2.** The breakthrough curve of $Pb^{2+}$ adsorption onto activated carbon prepared from apricot kernels

The Thomas model was used for further analysis of the experimental data. A high correlation coefficient ($r^2 = 0.91$) has been obtained. The value of the Thomas rate constant ($k_{th} = 0.203$ mL/mg min) was determined, as well as the uptake capacity of the $Pb^{2+}$ ions (16.618 mg/g).

## Conclusions

The Thomas model explained the dynamic behaviour of the breakthrough curve quite well, with the data correlation of $r^2 = 0.91$. This study also indicated that activated carbon prepared from apricot kernels could serve as a biosorbent for the removal of $Pb^{2+}$ ions from an aqueous solution in a continuous column mode. The obtained results offer an excellent basis for future research in this field.

*Acknowledgements*

The Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia, under the Project No. III 46009, supported this research.

## References

Abadin, H., Ashizawa, A., Stevens, Y.W., Llados, F., Diamond, G., Sage, G., Citra, M., Quinones, A., Bosch, S.J., Swarts, S.G. (2007): Toxicological Profile for Lead: US Public Heal Serv Agency Toxic Subst Dis Regist, Atlanta, Georgia, USA pp. 300-400.

Acheampong, M.A., Pakshirajan, K., Annachhatre, A.P., Lens, P.N.L. (2013) Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 841–8.

Adamović, D. (2015): Model detekcije benzena, toluena, etilbenzena i ksilena u izduvnim gasovima motornih vozila primenom gasne hromatografije u funkciji procene zagađenja ambijentalnog vazduha. Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment- a review. *Chem. Eng. J.* 157, 277–296.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A. (2015): Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – a review. *Chem. Eng. J.* 270, 244–271.

Chu, K.H. (2004): Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chem. Eng. J.* 97, 233–239.

Li, H., Shi, W., Shao, H., Shao, M. (2009): The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. J Hazard Mater 169, 1106–11.

Lidsky, T.I., Schneider, J.S. (2003): Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. Brain 126, 5–19.

Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., Singh RB, Mishra S. (2010): Effect of Toxic Metals on Human Health. Open Nutraceuticals J 3, 94–9.

Murgueytio, A.M., Evans, R.G., Roberts, D. (1998): Relationship between soil and dust lead in a lead mining area and blood lead levels. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 8, 173–86.

Nica, D.V., Bura, M., Gergen, I., Harmanescu, M., Bordean, D.M. (2012): Bioaccumulative and conchological assessment of heavy metal transfer in a soil-plant-snail food chain. *Chem. Cent. J.* 6:55.

Pap, S., Radonić, J., Trifunović, S., Adamović, D., Mihajlović, I., Vojinović Miloradov, M., Turk Sekulić, M. (2016): Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ from aqueous wastes. *J. Environ. Manage.* 2016 184, 297–306.

Rosin, A. (2009): The long-term consequences of exposure to lead. *Isr. Med. Assoc. J.* 11, 689–94.

Volesky, B. (2001): Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203–16.

Wright, R.O., Baccarelli, A. (2007): Metals and neurotoxicology. *J. Nutr.* 137, 2809–13.

# KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S MWCNT POMOĆU ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE I POTENCIOMETRIJE

UDK: 628.3 : 661.185.22

**Ljiljana Bečvardi[1], Nikola Sakač[2], Martina Medvidović-Kosanović[1]*, Maja Karnaš[1], Marija Jozanović[1], Dora Harangozo[1], Marija Kraševac[1], Tomislav Balić[1], Milan Sak-Bosnar[1]**

[1]*Sveučilište u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek, Hrvatska*
[2]*Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

Konstruiran je cjenovno povoljan čvrsti anionski tenzidni senzor visoke osjetljivosti uz dodatak ionskog para, višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) i jeftine grafitne mine iz olovke kao nosioca senzorskog sloja. Tenzidni senzor je karakteriziran pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i direktne potenciometrije. EIS mjerenja su pokazala da MWCNT u konstruiranom senzoru smanjuje ohmski otpor i povećava stabilnost i reproducibilnost senzora. Direktnim potenciometrijskim mjerenjima odziva senzora na natrijev dodecilsulfat (SDS) dobiven je Nernstovski nagib, -57,1 mV; s područjem linearnosti od $2{,}0\times10^{-7}$ M to $1{,}0\times10^{-3}$ M. Potenciometrijske titracije izvedene su s heksadecil-trimetilamonijevim bromidom kao titrantom te SDS kao analitom rezultirale su dobro definiranim i oštrim točkama infleksije. MWCNT tenzidni senzor je korišten kao indikator završne točke titracije uzoraka otpadnih voda, gdje je s visokom točnošću detektirao koncentracije anionskih tenzida.

*Ključne riječi:* tenzidni senzor, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, potenciometrija, detekcija anionskih tenzida

## Uvod

Površinski aktivne tvari (tenzidi) su prisutne u različitim aspektima svakodnevnog života. Može ih se naći u sredstvima za osobnu higijenu, detergentima, sredstvima za čišćenje i dezinfekciju kao i u farmaceutskoj industriji, biotehnologiji te obradi hrane. Njihova je uporaba u porastu te se očekuje da će do 2020. godine porasti uporaba tenzida u iznosu od oko 40,4 bilijuna US$ (Ceresana Research, 2015). Od ukupno korištenih tenzida, oko 70 % se odnosi na anionske tenzide (Research and Markets, 2015).
Takva masovna uporaba tenzida uz pozitivne ima i negativne efekte poput denaturacije proteina, otapanja ili smanjenja funkcije stanične membrane te smanjenje površinske napetosti vode čime ugrožavaju opstanak organizama koji žive u vodi. Stoga je važno pratiti koncentraciju tenzida u pitkoj i otpadnoj vodi. Uz tradicionalne metode detekcije tenzida,

*mmkosano@kemija.unios.hr

MBAS (Methylene Blue Active Substances) metodu i titraciju u dvije faze (International Organization for Standardization, 1984; International Organization for Standardization Surface active agents, 1989), sve se više koriste ion-selektivne elektrode (moguća je izvedba sa tekućom membranom (Madunić-Čačić, 2008) te čvrste elektrode (Sakač, 2017).
Cilj ovog rada je konstruirati cjenovno povoljan čvrsti anionski tenzidni senzor visoke osjetljivosti uz dodatak MWCNT (Multi Walled Carbon Nanotubes) za povećanje aktivne površine, smanjenje otpora membrane, te smanjenje omjera signal-šum. Karakterizirati tenzidni senzor uporabom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i direktne potenciometrije te primjeniti tenzidni senzor kao indikator završne točke titracije u direktnoj potenciometrijskoj titraciji uzoraka otpadnih voda.

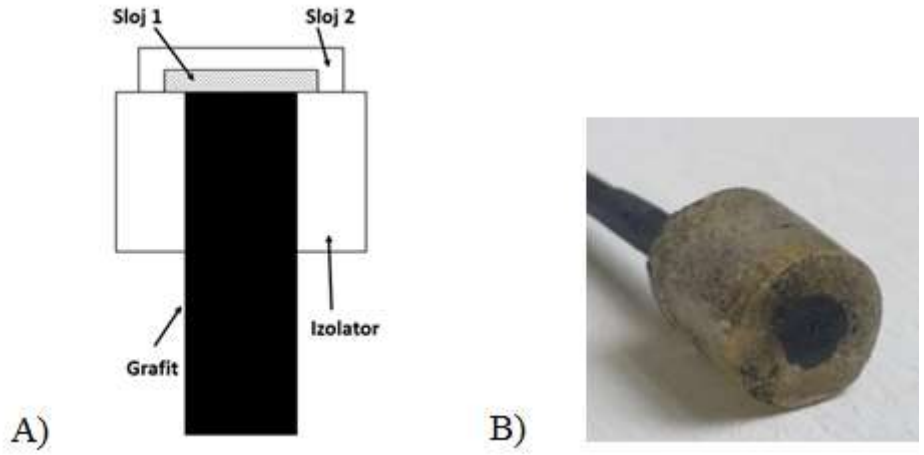
## Materijali i metode

*MWCNT tenzidni senzor*

Membrana tenzidnog senzora je nanešena na grafitnu minu iz HB olovke (promjer grafitne mine je iznosio 2 mm) (Faber-Castell, Njemačka). Dvokomponentno epoksi ljepilo (Pattex, Njemačka) korišteno je kao izolator za grafitnu minu. Kemikalije za senzorske slojeve tenzidnog senzora (1. senzorski sloj i 2. senzorski sloj) priređene su u ugljikovoj pasti niskog otpora, (električni otpor <10 Ω) (ECM, SAD), višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT) promjera 10-20 nm i duljine 2 μm (IoLiTec Nanomaterials, Njemačka), 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC) i natrijev tetrafenilborat (TPB) su korišteni za sintezu 1,3-didecil-2-metilimidazolijev-tetrafenilborat (DMI-TPB) ionskog para (sve od Sigma Aldrich, Njemačka). Korišteni su i dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), orto-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), PVC visoke molarne mase (sve od Fluka, Švicarska) te diklormetan (Kemika, Hrvatska). Sve otopine su priređene u vrlo čistoj vodi dobivenoj pomoću TKA, GenPure Ultra Pure Water System (TKA, Niederelbert, Njemačka), otpora većeg ili jednakog 18 MΩ cm. Sve korištene kemikalije su bile analitičke čistoće.

*Priprava MWCNT tenzidnog senzora*

Grafitna elektroda je izolirana epoksidnim ljepilom. Nakon sušenja, površina elektrode je polirana brusnim papirom. Na očišćenu elektrodnu površinu nakapan je 1. senzorski sloj koji se sastojao od ultrazvučno dispergiranog MWCNT u dimetilformamidu ($\gamma$ = 3 mg/ml), koji je nakon disperiranja dodan ugljikovoj pasti (postotak MWCNT varirao je od 0.04 do 0.80). Nakon što se osušio 1. senzorski sloj, na njega je nakapan 2. senzorski sloj (sastojao se od ionskog para DMI-TPB dobivenog otapanjem ekvimolarnih količina DMIC i TPB u diklormetanu. Pročišćeni ionski par je inkorporiran u PVC membranu gdje je kao plastifikator korišten o-NPOE) te se elektroda sušila još 12 sati pri sobnoj temperaturi nakon čega se mogla koristiti za mjerenja. Između mjerenja senzor se držao na suhom (Slika 1).




**Slika 1.** Shema MWCNT tenzidnog senzora (A) i napravljenog senzora (B)
**Fig. 1.** Diagrame of a MWCNT tenside sensor (A) and the fabricated sensor (B)

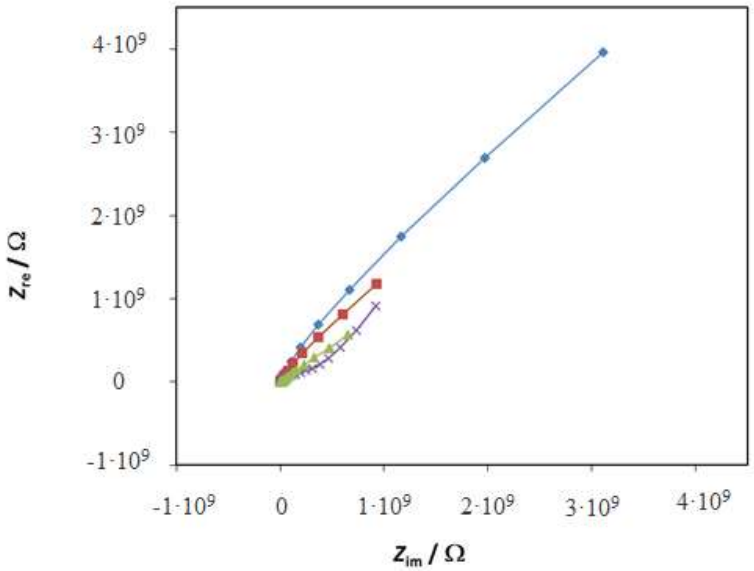
## Aparatura

Potenciometrijske titracije su izvedene uporabom titratora, 808 Titrando (Metrohm, Švicarska), u kombinaciji s Metrohm 806 Exchange unit (Metrohm, Švicarska) kontroliranih pomoću Tiamo računalnog programa (Metrohm, Švicarska). Magnetska mješalica 801 Titration stand (Metrohm, Švicarska) korištena je za miješanje tijekom titracija. Za mjerenje odzivnih karakteristika senzora i dinamičkog odziva korišteni su Metrohm 780 pH metar, mješalica 728 Stirrer, titrator Metrohm 794 Basic Titrino (Metrohm, Švicarska) te vlastiti računalni program. Kao radna elektroda korišten je tenzidni senzor, a kao referentna Ag/AgCl elektroda (Metrohm, Švicarska) s unutrašnjim elektrolitom 3 M kalijevim kloridom. Za pripravu senzorskih slojeva (koktela) korišten je Sonoplus Ultrasonic homogenizator sa ultrazvučnim rogom HD 3100 (oba od Bandelin, Njemačka). Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) izvedena su uporabom CH Instruments Electrochemical Analyser (model 600E serije, CH Instruments, Austin, SAD) povezanim s troelektrodnom elektrokemijskom ćelijom. Kao radna elektroda korišten je MWCNT tenzidni senzor, kao protuelektroda korištena je platinska žica, a kao referentna Ag/AgCl elektroda (ALS, Tokyo, Japan) sa unutrašnjim elektrolitom 3 M kalijevim kloridom.

## Rezultati i rasprava

*EIS mjerenja*

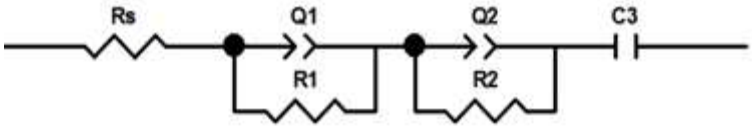
Na Slici 2 prikazani su impedancijski spektri MWCNT tenzidnog senzora sa različitim udjelom MWCNT (udio MWCNT je varirao od 0,04 do 0,8). Iz slike je vidljivo da se s povećanjem udjela MWCNT u tenzidnom senzoru smanjuje impedancija odnosno otpor prijenosu naboja (Ahammad, 2009).




**Slika 2.** Elektrokemijski impedancijski spektri MWCNT senzora snimljeni u otopini DS-a ($I_c$ = 1x10$^{-2}$ mol dm$^{-3}$). Maseni udjeli MWCNT su: (■) 0,04, (♦) 0,20, (▲) 0,40, (x) 0,80. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ($E_{oc}$) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz sa amplitudom pobudnog signala 10 mV.
**Fig. 2.** Electrochemical impedance spectroscopy results of the MWCNT sensor in DS solution ($I_c$ = 1x10$^{-2}$ mol dm$^{-3}$). Mass fraction of MWCNT was: (■) 0,04, (♦) 0,20, (▲) 0,40, (x) 0,80. Experiments were performed at the open-circuit potential, $E_{oc}$, in the frequency range from 100 kHz to 1 mHz with the excitation amplitude 10 mV.

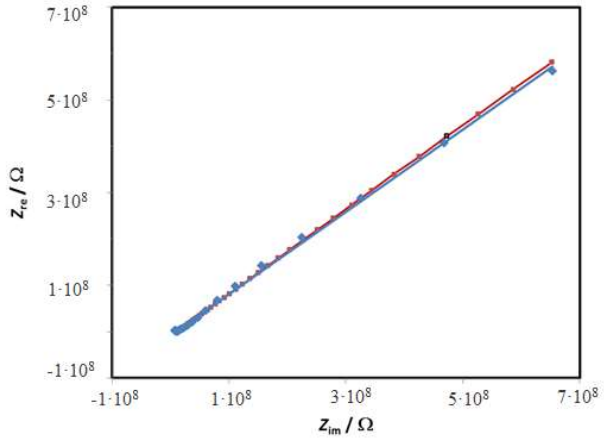
Eksperimentalni podaci modelirani su uporabom CHI604E računalnog programa. Na Slici 3 prikazan je teorijski model strujnog kruga s kojim su dobiveni najbolji rezultati slaganja eksperimentalno dobivenih i matematički modeliranih spektara. $R_s$ predstavlja otpor otopine, $R_1$ predstavlja otpor prijenosu naboja (označava se $R_{ct}$), a $Q_1$ kapacitet dvosloja (označava se $C_{dl}$) na međupovršini MWCNT/otopina. Model strujnog kruga sadrži i paralelno spojene otpornik ($R_2$) i kondenzator ($Q_2$), koji predstavljaju otpor i kapacitet, koji se javljaju tijekom procesa difuzije

u elektrodnom materijalu. Paralelno spojeni kondenzator ($C_3$) predstavlja kapacitet glavnine, odnosno bulka, elektrodnog materijala. Uspoređeni su eksperimentalno dobiveni spektar MWCNT senzora s masenim udjelom MWCNT 0,40 i spektar dobiven matematičkim modeliranjem (Slika 4) te je dobiveno dobro slaganje. Utvrđeno je da se vrijednost kapaciteta $C_3$ povećava s povećanjem masenog udjela MWCNT, što ukazuje na povećanje broja aktivnih redoks mjesta u senzorskom sloju tenzidnog senzora (Jain, 2017).




**Slika 3.** Model strujnog kruga za MWCNT tenzidni senzor. $R_s$, otpor otopine; $R_1$ otpor prijenosu naboja; $Q_1$ kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina, $Q_2$ i $R_2$ predstavljaju kapacitet i otpor koji se javljaju tijekom procesa difuzije u elektrodnom materijalu, $C_3$, kapacitet glavnine (bulka) elektrodnog materijala

**Fig. 3.** Equivalent electrical circuit for the MWCNT-surfactant sensor. $R_s$, resistance of the solution; $R_1$ charge transfer resistance; $Q_1$ double layer capacitance at the MWCNT/solution interface, $Q_2$ and $R_2$ represent capacitance and resistance which appear during diffussion processes in the electrode material, $C_3$, bulk capacitance




**Slika 4.** Usporedba elektrokemijskih impedancijskih spektara MWCNT senzora s masenim udjelom MWCNT 0,40. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ($E_{oc}$) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz sa amplitudom pobudnog signala 10 mV.(■) eksperimentalno dobiveni spektar, (♦) matematički modelirani spektar

**Fig. 4.** Comparison of electrochemical impedance spectra of MWCNT sensor with mass fraction of MWCNT 0.40. Experiments were performed at the open-circuit potential, $E_{oc}$, in the frequency range from 100 kHz to 1 mHz with the excitation amplitude 10 mV. (-) experimentally obtained spectra, (-) fitted spectra

*Karakteristike odziva elektrode*

Karakteristike odziva MWCNT senzora opisane su Nernstovim izrazom

$$E = E^0 - Sloga_{AN^-} \quad (1)$$

gdje je $E$ = izmjereni potencijal elektrode, $E^0$ = izraz za konstantni potencijal, S = nagib pravca $E$ vs log $a_{AN^-}$ za ispitivani senzor i $a_{AN^-}$= aktivitet anionskog tenzida.

Odziv odabranog MWCNT senzora (s masenim udjelom MWCNT 0,40) na SDS i DBS je bio mjeren u deioniziranoj vodi i 0,01 M otopini $Na_2SO_4$ (Tablica 1). Odziv senzora na DBS u vodi (-57,5 mV) i $Na_2SO_4$ (-57,2 mV) bio je blizu Nernstovskog (59,2 mV/ dekada aktivnosti), dok je za DBS bio sub-Nernstovski; u vodi (-51,1 mV) i $Na_2SO_4$ (-52,1 mV). Najšire upotrebljivo koncentracijsko područje MWCNT senzora bilo je za SDS u deioniziranoj vodi.

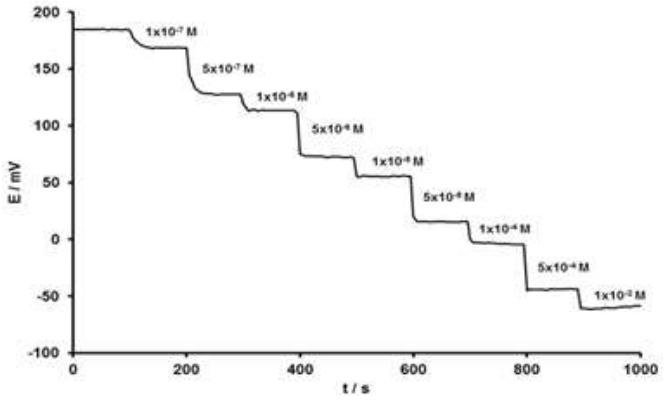
**Tablica 1.** Karakteristike odziva NTSS senzora na SDS i DBS u $H_2O$; i 0,01 M $Na_2SO_4$. Krivulje su pomaknute radi preglednosti.
Statistika karakteristika odziva NTSS senzora na SDS i DBS u $H_2O$ i 0,01 M $Na_2SO_4$ (± 95 % granice vjerodostojnosti).

**Table 1**. Response characteristics of the MWCNT sensor to SDS and DBS in $H_2O$; and 0.01 M $Na_2SO_4$. Curves are shifted for clarity.
Statistics of response characteristics of the MWCNT sensor to SDS and DBS in $H_2O$ and 0.01 M $Na_2SO_4$ (± 95% confidence limit).

| **Parametri senzora** | **SDS** | | **DBS** | |
|---|---|---|---|---|
| | **u $H_2O$** | **u $Na_2SO_4$** | **u $H_2O$** | **u $Na_2SO_4$** |
| **Nagib/ (mV/dekada)** | -57,5 ± 1,4 | -57,2 ± 0,9 | -51,1 ± 1,1 | -52,1 ± 0,1 |
| **Koeficijent korelacije ($R^2$)** | 0,9979 | 0,9990 | 0,9984 | 0,9989 |
| **Granica detekcije (M)** | $1,2 \times 10^{-7}$ | $1,6 \times 10^{-7}$ | $2,6 \times 10^{-7}$ | $1,6 \times 10^{-7}$ |
| **Upotrebljivo koncentracijsko područje (M)** | $2,0 \times 10^{-7}$ – $1,1 \times 10^{-3}$ | $2,6 \times 10^{-7}$ – $1,1 \times 10^{-3}$ | $3,6 \times 10^{-7}$ – $6,6 \times 10^{-4}$ | $2,6 \times 10^{-7}$ – $6,6 \times 10^{-4}$ |

*Dinamički odziv*

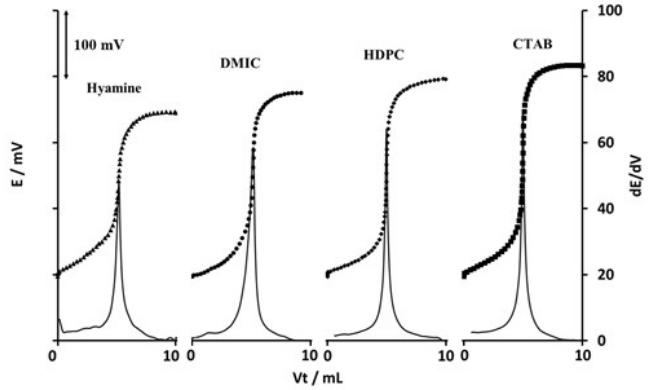
Dinamički odziv MWCNT senzora mjerio se dodavanjem određene koncentracije SDS u deioniziranu vodu. Pri svakom povećanju koncentracije SDS, došlo je do strmog pada signala unutar nekoliko sekundi (Slika 5). Što je veća koncentracija SDS, senzor reagira sve brže, u rasponu koncentracija od $1 \times 10^{-7}$ M do $1 \times 10^{-3}$ M.




**Slika 5.** Dinamički odziv MWCNT senzora prema SDS u deioniziranoj vodi
**Fig. 5.** Dynamic response of the MWCNT sensor to SDS in deionised water

*Potenciometrijske titracije*

Ispitivan je utjecaj kationskih tenzida na izgled i karakteristike titracijske krivulje. Titriran je SDS ($c$ = 4 mM) sa četiri različita kationska titranta ($c$ = 4 mM): Hyamine, DMIC, HDPC i CTAB (Slika 6). Prve derivacije za navedene titracije u završnoj točki pokazale su izrazitu promjenu. CTAB je pokazao najveću promjenu potencijala u završnoj točki, te je odabran za daljnja mjerenja realnih sustava.




**Slika 6.** Potenciometrijske titracijske krivulje i njihove prve derivacije za titraciju SDS ($c$ = 4 mM) s četiri različita titranta ($c$ = 4 mM): Hyamine, DMIC, HDPC i CTAB. MWCNT senzor je korišten za određivanje završne točke
**Fig. 6.** Potentiometric titration curves and their first derivations for titration of SDS ($c$ = 4 mM) with four different titrants ($c$ = 4 mM): Hyamine, DMIC, HDPC and CTAB. MWCNT sensor was used for end-point detection

*Titracija komercijalnih detergenata*

MWCNT senzor korišten je za određivanje završne točke i koncentracije za četiri uzorka otpadnih voda sa različitim sadržajem anionskih tenzida. Zbog određivanja samo anionskih tenzida, pH uzoraka je snižen na 3 (sa 0,1 M HCl). Kao titrant je korišten CTAB ($c$ = 4 mM). Za usproredbu, isti uzorci izmjereni su sa MBAS standardnom metodom za određivanje anionskih tenzida (Tablica 2). Izmjerene koncentracije anionskih tenzida u uzorcima otpadnih voda iznosile su od $2{,}88 \times 10^{-5}$ M do $6{,}11 \times 10^{-5}$ M, dok rezultati za standardnu MBAS metodu nisu previše odstupali od izmjerenih vrijednosti.

**Tablica 2.** Rezultati potenciometrijskih titracija anionskih tenzida za četiri uzorka komercijalnih detergenata, s CTAB ($c$ = 4mM) i MWCNT senzorom, te usporedba sa standardnom MBAS metodom

**Table 2.** Results of potentiometric titrations of anionic surfactants in four different commercial detergent products with CTAB ($c$ = 4mM) and MWCNT sensor; and comparison with standard MBAS method

| | **Koncentracija anionskog tenzida u otpadnoj vodi** | |
|---|---|---|
| | **MWCNT senzor/ M** | **MBAS metoda/ M** |
| **Uzorak 1** | $2{,}88 \times 10^{-5} \pm 3{,}4$ | $2{,}84 \times 10^{-5}$ |
| **Uzorak 2** | $2{,}42 \times 10^{-5} \pm 5{,}2$ | $2{,}21 \times 10^{-5}$ |
| **Uzorak 3** | $6{,}11 \times 10^{-5} \pm 2{,}1$ | $7{,}01 \times 10^{-5}$ |
| **Uzorak 4** | $3{,}89 \times 10^{-5} \pm 3{,}2$ | $3{,}72 \times 10^{-5}$ |

## Zaključci

MWCNT u konstruiranom anionskom tenzidnom senzoru smanjuje ohmski otpor i povećava stabilnost i reproducibilnost tenzidnog senzora. Senzor je pokazao visoku osjetljivost i brzi odgovor na natrijev dodecilsulfat (SDS). Dobiven je Nernstovski nagib, -57,5 mV; sa područjem linearnosti od $2{,}0 \times 10^{-7}$ M do $1{,}1 \times 10^{-3}$ M. Potenciometrijske titracije izvedene s heksadecil- trimetilamonijevom bromidom kao titrantom te SDS kao analitom rezultirale su titracijskim krivuljama s dobro definiranim i oštrim točkama infleksije, što omogućava uporabu senzora za detekciju završne točke titracije. MWCNT tenzidni senzor je korišten kao indikator završne točke titracije u direktnim potenciometrijskim titracijama uzoraka otpadnih voda, gdje je s visokom točnošću detektirao koncentracije anionskih tenzida (dobiveno je dobro slaganje s rezultatima dobivenim MBAS metodom).

## Literatura

Ahammad, A. J. S., Lee, J.-J., & Rahman, M. A. (2009): Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Sensors*, 9 (4), 2289–2319.

Ceresana Research, Market Study: Surfactants (2nd edition), 2015.

International Organization for Standardization, Water quality, Determination of surfactants, Part 1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method, ISO 7875/1, Geneva, Switzerland 1984.

International Organization for Standardization Surface active agents, Detergents, Determination of anionic-active matter by manual or mechanical direct two-phase titration procedure, ISO 2271, Geneva, Switzerland 1989.

Jain, R., Haque, A., & Verma, A. (2017): Voltammetric quantification of surfactant stabilized curcumin at MWCNT/GCE sensor. *J. Mol. Liq.* 230, 600–607.

Madunić-Čačić, D., Sak-Bosnar, M., Galović, O., Sakač, N., & Matešić-Puač, R. (2008): Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor. *Talanta*, 76 (2) 259-264.

Research and Markets, Surfactants Market by Product Type, by Substrate Type, by Application - Trends & Forecast to 2020, 2015.

Sakač, N., Jozanović, M., Karnaš, M., & Sak-Bosnar, M. (2017): A New Sensor for Determination of Anionic Surfactants in Detergent Products with Carbon Nanotubes as Solid Contact. *J. Surfactants Deterg.*, 1, 1-9.

# ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND POTENTIOMETRIC CHARACTERIZATION OF A TENSIDE SENSOR WITH MWCNT

**Ljiljana Bečvardi[1], Nikola Sakač[2], Martina Medvidović-Kosanović[1], Maja Karnaš[1], Marija Jozanović[1], Dora Harangozo[1], Marija Kraševac[1], Tomislav Balić[1], Milan Sak-Bosnar[1]**

*[1]University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek, Croatia*
*[2]University of Zagreb, Faculty of Geotehnical Engineering, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

A low-cost, high sensitive solid contact anionic tenside sensors with ion-pair, multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) and low-cost graphite pencil lead (as a sensor layer carrier) were fabricated. The sensor was characterised by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and direct potentiometry. EIS measurements have shown that in a constructed sensor MWCNT reduces the ohmic resistance and increases stability and reproducibility of the sensor. Direct potentiometric response measurements performed in sodium dodecyl sulfate (SDS) water solution exhibited a Nernstian slope, -57.1 mV; with a linear response range from $2.0 \times 10^{-7}$ M to $1.0 \times 10^{-3}$ M. Potentiometric titrations performed by the hexadecyltrimethylammonium bromide as a titrant and SDS as an analyte exhibited a reproducible, well-defined and sharp inflexion points. The MWCNT-tenside sensor was used as an end-point indicator in direct potentiometric titrations of the samples from wastewaters, and concentration of anionic surfactant wasdetected with high acuracy.

*Keywords:* tenside sensors, electrochemical impedance spectroscopy, potentiometric titration, detection of anionic tensides

# KOLIČINE DUŠIKOVIH SPOJEVA U VODAMA RIJEKE DREŽANKE

UDK: 543.272.3 : (282.24 Drežanka) (497.6)

**Sejit Bobar*, Munir Mehović**

*Univerzitet „Džemal Bijedić“ u Mostaru, Nastavnički fakultet, Odsjek za hemiju, Sjeverni logor bb 88104 Mostar, Bosna i Hercegovina*

*stručni rad*

## Sažetak

Svrha je ovog istraživanja bila utvrditi sadržaj dušikovih spojeva u vodi rijeke Drežanke u periodu prije obrade poljoprivrednih površina i u periodu vegetacijskih razdoblja biljnih kultura. Istraživanja su provedena na pet lokaliteta duž toka rijeke Drežanke, obuhvaćajući uzorkovanje i određivanje odabranih kemijskih parametara, amonijak, nitriti i nitrati. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa. Prvi ciklus istraživanja proveden je u periodu prije obrade poljoprivrednih površina (veljača), a drugi ciklus ispitivanja proveden je u periodu gnojidbe i zasijavanja biljnih kultura na poljoprivrednim površinama koje gravitiraju prema koritu rijeke Drežanke (ožujak-travanj). Primijenjena je metodologija u skladu sa smjernicama EU i važećim Pravilnikom o metodama za ispitivanje površinskih voda. Na svim lokalitetima istraživanja u drugom ciklusu zabilježene su povećane vrijednosti nitrita i nitrata, varirale su u intervalu od 0,008 mg/l do 0,012 mg/l nitriti i od 0,28 mg/l do 0,56 mg/l nitrati. Najviši sadržaj nitrita utvrđen je na lokalitetu četiri 0,012 mg/l, a nitrata na lokalitetu pet 0,56 mg/l. Provedena istraživanja ukazuju da se u periodu zasijavanja i vegetacijskog razdoblja biljnih kultura značajno povećane koncentracije dušikovih spojeva u vodi rijeke Drežanke u odnosu na period prije obrade poljoprivrednih površina.

*Ključne riječi:* amonijak, nitriti, nitrati, rijeka Drežanka, poljoprivredna površina

## Uvod

Čovjek od svoga postanka, do danas prilagođava životnu sredinu svojim potrebama djelujući na nju, na različite načine. U prošlosti ti utjecaji nisu ugrožavali životnu sredinu, međutim u suvremenom društvu čovjek je svojim djelovanjem uzrokovao niz ekoloških problema. Posebno značajno onečišćenje životne sredine uvjetovano je poljoprivrednim aktivnostima. To je tema koja zaokuplja brojne znanstvenike, ali i širu javnost. Poljoprivredne aktivnosti uzrokuju probleme u životnoj sredini uslijed neodgovarajućeg korištenja različitih kemijskih sredstava u poljoprivrednoj proizvodnji, pri čemu veće količine zagađujućih materija dospijevaju u zemljište, zatim površinske i podzemne vode. Veliko zagađenje vodenih tokova potječe sa stočnih farmi, kao i iz mesne industrije, pa u uvjetima intenzivne poljoprivrede dolazi do zagađenja voda: dušikovim spojevima, fosfatima, pesticidima i policikličnim aromatskim ugljikovodicima, a kao posljedica javljaju se eutrofikacija, zagađenje pitkih voda i utjecaj na zdravlje ljudi i životinja. Poznato je da rijeka Drežanka

*Sejit.Bobar@unmo.ba

protječe kroz kršku dolinu. Uz korito ove rijeke u njenoj geološkoj povijesti formirali su se glaciofluvialni terasni prostori. Ti glacialnofluvialni prostori na nekim mjestima dosežu dužinu od 2 do 3 km i imaju karakteristike malog polja uz rijeku. Bez obzira na relativno malu površinu ovaj je prostor tradicionalno poljoprivredni kraj. Na reljefno višim prostorima i terenima pod nagibom nalaze se vinogradi, voćnjaci i oranice, a uz onečišćenje uvjetovano primjenom agrokemikalija, javlja se i erozija različitog intenziteta, koja dodatno utječe na odnošenje čestica tla te na onečišćenje površinskih voda.
Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi sadržaj dušikovih spojeva u vodi rijeke Drežanke u periodu prije obrade poljoprivrednih površina i u periodu vegetacijskih razdoblja biljnih kultura.

## Materijali i metode

Za ocjenu stanja kvaliteta vode rijeke Drežanke primijenjene su metode u skladu sa važećim propisima iz Uredbe o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka (Uredba o kategorizaciji vodotoka "Službene novine FBiH", 2/92, 13/94, Uredba o klasifikaciji voda i karakterizaciji vodotoka Službeni glasnik R. Srpske broj 3/97,3/98, 29/00).
Uzorkovanje uzoraka vode za analizu nitratnih spojeva, kao i način čuvanja i transport do laboratorije provedeno je prema standardnim metodama (BAS ISO 5667-2, BAS ISO 5667-3, BAS ISO 5667-6, BAS ISO 7150-1:2002, BAS ISO 7890-3:20002, BAS EN ISO 10304-1.2), na pet lokaliteta rijeke Drežanke, Bosna i Hercegovina, u periodu prije početka obrade poljoprivrednih površina (veljača 2016.) te u periodu vegetacijskog razdoblja biljnih kultura (ožujak/travanj 2016.). Odabrani lokaliteti istraživanja nisu ranije istraživani, ali su reprezentativni i pogodni za dugoročnu analizu. Odabrano je ukupno pet radnih mjesta za praćenje i utvrđivanje utjecaja oborinskih i procjednih voda sa priobalnog poljoprivrednog zemljišta, a razmješteni su po lijevoj obali nizvodno duž vodotoka rijeke Drežanke (Slika 1) od sjevera gdje se nalazi lokalitet 1 pa do lokaliteta 5 smještenog na samom ulazu vodotoka u vještačko jezero Salakovac, južni dio:

Lokalitet 1 - LISIČINE - 250 m od ušća rijeke Mošćenuše u rijeku Lalošu, nizvodno
Lokalitet 2 - ZAGREBLJE - 300 m od ušća pritoke Meomače u Drežanku, nizvodno
Lokalitet 3 - PERUTAC - 100 m ispod mosta Perutac, nizvodno
Lokalitet 4 - DONJE SELO - 200 m iznad brane
Lokalitet 5 - NOVO NASELJE - desno od Osnovne škole na udaljenosti od 30 m.

Način uzimanja uzoraka vode iz rijeke Drežanka provoden je ručno s dubine vodotoka 30 cm i udaljenosti od obale 3 m, transport uzoraka vode, kao i metode koje se koriste pri kemijskoj analizi su u skladu sa smjernicama Europske komisije, preporukama Environmental Protection Agency (Antonić i sur., 2011) i važećom Uredbom o uslovima ispuštanaj otpadnih voda u okoliš i sistem javne kanalizacije (Sl. novine Federacije BiH br. 101/15, 1/16).

Analize uzetih uzoraka vršene su u laboratorijama Nastavničkog fakulteta i Zavodu za javno zdravstvo u Mostaru.

**Slika 1.** Prostorni raspored istraživanih lokaliteta na vodotoku rijeke Drežanka
**Fig. 1.** Spatial distribution of exploration sites on the Drežanka river

## Amonijak

Amonijak se u vodi ne nalazi slobodan, već se veže na karbonatnu kiselinu. Nastaje iz organskih spojeva pod utjecajem enzima te pod aerobnim uvjetima prelazi u nitrite i nitrate. Zbog toga količina amonijaka u prirodnim vodama je relativno niska. Veće količine amonijaka prisutne u određenoj vodi upućuju na prisustvo otpadnih i fekalnih voda. Amonijak je određen spektrofotometrijski uz Nessler reagens pri čemu uzorak vode u prisustvu amonijeva iona s Nessler reagensom daje žuto do tamno obojeni kompleks čiji se intenzitet mjeri na valnoj dužini od 425 nm. Nesslerov reagens je toksičan i korozivan, sadrži živu (II)-jodid te se preporučuje pažljivo odmjeravanje i dodavanje ovog reagensa.
Rezultati mjerenja amonijaka u uzorcima vode rijeke Drežanke prezentiran je u Tablici 1.

## Nitriti

Prisustvo većih količina nitrita u ispitivanoj vodi ukazuje na djelomičnu razgradnju ili svježe zagađenje vode organskim materijama. Nitriti se često koriste kao inhibitori korozije u industrijskim ili rashladnim vodama, kao i konzervansi u prehrambenoj industriji. Nitrati su u vodama određeni spektrofotometrijskom metodom pri čemu nitritni ion prisutan u vodi

daje obojeni kompleks s sulfanilnom kiselinom i 1-naftilaminom a intenzitet nastale azo-boje mjeri se na valnoj dužini svjetlosti 525 nm. Rezultati mjerenja nitrita u uzorcima vode Drežanke prezentiran je u Tablici 2.

## Nitrati

Nitrati se pojavljuju u tragovima u površinskim vodama, veće koncentracije dolaze u podzemnim vodama. Nitrati su esencijalne mineralne tvari za fotosintetske autotrofne organizme, a u nekim slučajevima mogu biti i ograničavajući faktor rasta. Korištena metoda pri određivanju nitrata u vodi je spektrofotometrijska metoda pri čemu uzorak vode u prisustvu nitratnog iona daje obojeni kompleks koji nastaje u kiseloj sredini između nitrata i natrijeva salicilata na valnoj dužini svjetlosti od 420 nm. Rezultati mjerenja nitrata u uzorcima vode Drežanke prezentirani su u Tablici 3.

## Rezultati i rasprava

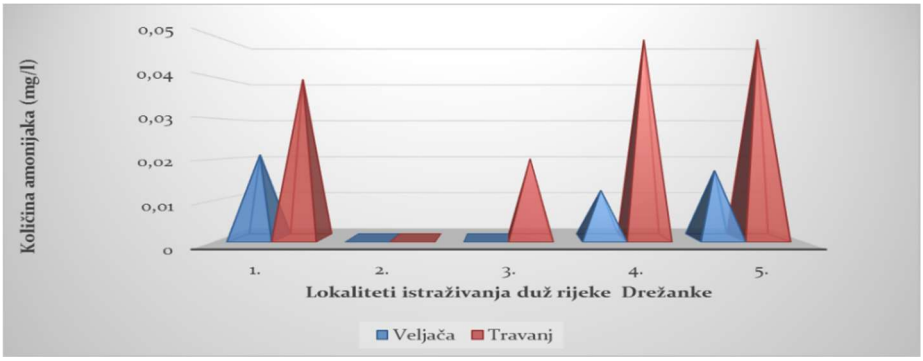
Rezultati ispitivanih dušikovih spojeva u vodi rijeke Drežanke u razdoblju prije početka obrade poljoprivrednih površina (veljača 2016.) te u razdoblju vegetacijskog razdoblja biljnih kultura (ožujak/travanj 2016.) prikazani su u Tablicama 1, 2 i 3.
Amonijak se u prirodnim vodama pojavljuje kao posljedica pojedinih kemijskih i biokemijskih procesa u vodama ili unošenjem preko otpadnih voda (komunalnih, industrijskih, otpadnih voda iz poljoprivrede i dr.). Amonijak je pokazatelj svježeg zagađenja vode, obično fekalnog porijekla, nepoželjan je u vodi jer troši kisik i utječe na miris i ukus vode. Veoma dobro se otapa u vodi, gdje se najčešće nalazi u obliku slabo toksičnog amonijeva iona $NH_4^+$ i visoko toksičnog slobodnog amonijaka, $NH_3$. Obje faze amonijaka su u normalnim ambijentalnim uvjetima zastupljene u minimalnim koncentracijama zahvaljujući procesima nitrifikacije. Zbog ravnoteže svih oblika amonijaka, njegova toksičnost veoma zavisi od pH kao i od ukupnog amonijaka. Koncentracija amonijaka u vodenim otopinama ovisi o temperaturi i ionskoj jakosti (povećava se s porastom temperature i pada s porastom ionske jakosti). U većini prirodnih voda pH je takav da $NH_4^+$ frakcija dominantna. U vrlo alkalnim vodama $NH_3$ frakcija može dostići toksičnu granicu.

**Tablica 1.** Sadržaj amonijaka u vodama rijeke Drežanka
**Table 1.** Ammonium content in Drežanka river

| LOKALITETI | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| AMONIJAK (mg/l) | Veljača | 0,021 | i.g.d.* | i.g.d.* | 0,012 | 0,017 |
| | Travanj | 0,040 | 0,010 | 0,020 | 0,050 | 0,050 |

*- ispod granice detekcije

U uzorcima vode rijeke Drežanke u periodu veljača, (period prije obrade poljoprivrednih površina), amonijak je utvrđen na lokalitetima 1, 4 i 5 i varirao je po sadržaju od 0,017 mg/l (lokalitet 5) do 0,021 mg/l (lokalitet 1, Slika 1). U periodu travanj (period vegetacijskog razdoblja biljnih kultura), na lokalitetima 3, 4 i 5 utvrđene su povećane količine sadržaja amonijaka u odnosu na veljaču.



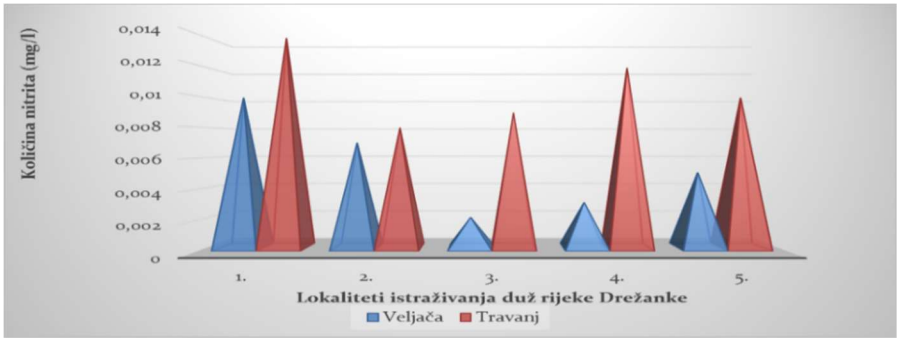

**Slika 2.** Sadržaj amonijaka u vodama rijeke Drežanka
**Fig. 2.** Ammonium content in Drežanka river

Dušik se u obliku nitrita ne nalazi često u površinskim vodama jer se lako oksidira u nitrate. Prisustvo velikih količina nitrita u površinskoj vodi ukazuje na djelomičnu razgradnju ili svježe zagađenje organskim tvarima. Ukoliko je amonijak prisutan u vodi, on brzo prelazi u nitrite i nitrate. Sadržaj nitrita u vodi je nepostojan, jer nitriti brzo prelaze u nitrate.

**Tablica 2.** Sadržaj nitrita u vodi rijeke Drežanke
**Table 2.** Nitrite content in Drežanka river

| LOKALITETI | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NITRITI (mg/l) | Veljača | 0,010 | 0,007 | 0,002 | 0,003 | 0,005 |
| | Travanj | 0,014 | 0,008 | 0,009 | 0,012 | 0,010 |

Nitriti predstavljaju kariku u ekološkom kruženju dušika kao među produkti mineralizacije i denitrifikacije. Izmjereni sadržaj nitrita bio je veći u travnju i kretao se u granicama od 0,008 mg/l (lokaliteti (2) do 0,014 mg/l (lokalitet 1). Najveći sadržaj nitrita utvrđen je u drugom ciklusu ispitivanja 0,014 mg/l na lokaciji 1. U prvom ciklusu ispitivanja sadržaj nitrita u vodi je dosta ujednačen na lokalitetima 3 i 4 (Slika 3).

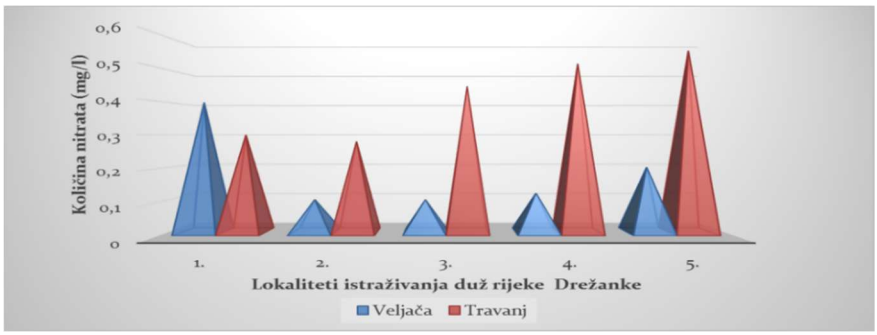



**Slika 3.** Sadržaj nitrita u vodama rijeke Dražanke
**Fig. 3.** Nitrite content in Dražanka river

**Tablica 3.** Sadržaj nitrata u vodama rijeke Dražanke
**Table 3.** Nitrate content in Dražanka river

| LOKALITETI | | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NITRITI (mg/l) | Veljača | 0,040 | 0,100 | 0,100 | 0,120 | 0,200 |
| | Travanj | 0,300 | 0,280 | 0,450 | 0,520 | 0,560 |

Nitrati odnosno nitratni ion je najviše oksidativno stanje dušika i uobičajeni je sastojak svih prirodnih voda. Mnoga granulirana umjetna gnojiva sadrže dušik u obliku nitrata koji dospijeva u rijeke ispiranjem gnojivom tretiranih polja. Izmjerene vrijednosti sadržaja nitrata u vodama ukazuje na biološke organske tvari u krajnjem stupnju oksidacije ili na ispiranje sa nagnojenih polja.
Nitrati su produkt završne mineralizacije organskih tvari. Provedena istraživanja su pokazala (Slika 4) da su nitrati u vodotoku rijeke Dražanke u period prije obrade poljoprivrednih površina bile utvrđene u minimalnim količinama od 0,10 mg/l (lokaliteti 2, 3) do 0,40 mg/l (lokalitet 1). U periodu vegetacijskog razvoja biljnih kultura, sadržaj nitrita bio je nešto veći i kretao se u granicama od 0,280 mg/l (lokalitet 2) do 0,56 mg/l na lokalitetu 5.




**Slika 4.** Sadržaj nitrata u vodama rijeke Dražanka
**Fig. 4.** Nitrate content in Dražanka river

## Zaključci

Prema povedenom istraživanju sadržaja dušikovih spojeva u vodotoku rijeke Drežanke u dva različita perioda, (prvi period odnosi se na vrijeme prije obrade poljoprivrednih površina, a drugi period vrijeme vegetacijskog razdoblja biljnih kultura), možemo zaključiti sljedeće:

1) u promatranom periodu istraživanja na svim istraživanim lokalitetima duž toka je utvrđen sadržaj dušikovih spojeva (amonijak, nitriti i nitrati).
2) povećan sadržaj, kao i prisutne oscilacije sadržaja dušikovih spojeva, od lokaliteta do lokaliteta u drugom ciklusu u odnosu na prvi ciklus ispitivanja mogu se povezati s kontinuiranim poljoprivrednim aktivnostima, kao i različitim poljoprivrednim površinama koje se obrađuju.
3) na temelju dobivenih podataka vidljivo je da otpadne vode s poljoprivrednih površina povećavaju sadržaj dušikovih spojeva u vodotoku rijeke Drežnica, odnosno mogu negativno utjecati na njen kemijski sastav.

## Literatura

Antonić, B., Marjanović, N. Grujić, R. (2011): Metodi fizičko-hemijskih analiza namirnica i vode, Banja Luka.

Uredba o kategorizaciji vodotoka, Službene novine FBiH 2/92, 13/94.

Uredba o klasifikaciji voda i karakterizaciji vodotoka Službeni glasnik R. Srpske broj 3/97,3/98, 29/00.

BAS ISO 5667-2, BAS ISO 5667-3, BAS ISO 5667-6.

BAS ISO 7150-1:2002, BAS ISO 7890-3:20002, BAS EN ISO 10304-1.2.

Uredbom o uslovima ispuštanaj otpadnih voda u okoliš i sistem javne kanalizacije (Sl. novine Federacije BiH br. 101/15, 1/16).

# CONTENT OF NITROGEN COMPOUNDS IN DREŽANKA RIVER

**Sejit Bobar, Munir Mehović**

*University Dzemal Bijedic Mostar, Department of Chemistry, Sjeverni logor bb, 88104 Mostar, Bosnia and Herzegovina*

*professional paper*

## Summary

The purpose of this study was to determine the content of nitrogen compounds in the Drežanka river, in the period before the cultivation of the agricultural area and in the period of vegetation of the crops. Studies have been conducted on five locations along the Drežanka river, including sampling and the determination of the selected chemical parameters, ammonia, nitrites and nitrates. The defined tests were conducted in two cycles. The first cycle of the study was carried out in the period prior to the treatment of agricultural land (January - February), and the second test cycle was carried out in the period of fertilisation and crops seedingin agricultural areas which gravitate toward the riverbed of the Drežanka river (March - April). The applied methodology is in line with EU guidelines and the relevant rules on the methods for monitoring the water surface. In all localities, in the second cycle of the research increased nitrite and nitrate concentrations have been determined, in the range of 0.008 mg/l to 0.012 mg/l of nitrite and 0.28 mg/l to 0.56 mg/L of nitrates. The highest nitrite content of 0.012 mg/l was determined at the location sitefour and the highest nitrate content of 0.56 mg/l at the location site five. The investigations indicate that in the period of seeding and growing plant cultures, concentrations of nitrogen compounds in the water of the Drežanka rive significantly increased, compared to the period before the processing of agricultural areas.

*Keywords:* ammonia, nitrites, nitrates, Drežanka River, acreage

# UTJECAJ POLJOPRIVREDNE PROIZVODNJE NA KAKVOĆU VODE U RAZLIČITIM AGROEKOLOŠKIM UVJETIMA

UDK: 631.92 : 628.1.032 (497.5)

**Marina Bubalo Kovačić*, Monika Zovko, Gabrijel Ondrašek, Davor Romić, Petra Dubić, Ivana Ivanković**

*Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za melioracije, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Polazište istraživanja je utvrđivanje utjecaja poljoprivredne proizvodnje, biljne i stočarske, na kakvoću vode u tri različita područja: samoborsko-zaprešićkom vodonosniku, nitratno ranjivim zonama u Vukovarsko-srijemskoj županiji i dolini rijeke Neretve. Cilj istraživanja je utvrditi postoji li značajan utjecaj položaja točkastih izvora hranjiva (stočarskih farmi) i različitog korištenja zemljišta na kvalitetu vodnih resursa u neposrednoj blizini, a prema podacima o prosječnoj koncentraciji nitrata s postaja nacionalnog monitoringa kakvoće površinske i podzemne vode. ANOVA analizom za sva tri područja istraživanja utvrđeno je da nema značajnog utjecaja uzgajane kulture, odnosno broja farmi u radijusu od 1 km od lokacije uzorkovanja na prosječnu koncentraciju nitrata niti u površinskim niti u podzemnim vodama.

*Ključne riječi:* biljna proizvodnja, korištenje zemljišta, broj farmi, nitrati

## Uvod

Vodni resursi su pod pritiskom raznih prirodnih uvjeta i antropogenih djelovanja. Potreba za razvijanjem održive prakse u učinkovitom upravljanju i korištenju vodnih resursa, kao i potreba zaštite ekosustava od izvora pritisaka, dovela je do velikih promjena u svijesti i javnom interesu u proteklih nekoliko godina.

Procjenjuje se da ukupna količina vode na Zemlji iznosi približno 1,4 milijarde km$^3$, od čega je 97 % slana, a 3 % slatka (svježa) voda. Tek 20 % svježe vode nalazi se u obliku dostupne tekuće vode, dok je ostatak u formi ledenog pokrivača. Od dostupne svježe tekuće vode čak 98 % se nalazi u gornjem, površinskom sloju litosfere do 2.000 m dubine koju čini podzemna voda u vodonosnicima (UNEP, 2008).

Potrošnja vode u svijetu je jako varijabilna, kako unutar sektora, tako i među korisnicima. Na globalnoj razini poljoprivreda je najveći potrošač vode (69 %) (FAO, 2014), ali ipak u razvijenijim zemljama udio industrije u potrošnji vode je dominantan i iznosi čak 59 %, što odgovara i europskom prosjeku, dok je u zemljama s malim i srednjim primanjima dominantan potrošač poljoprivreda sa čak 82 % (WBCSD, xxxx). Europske zemlje u prosjeku za potrebe poljoprivrede troše 22 % zahvaćene vode; zemlje zapadne Europe samo

*mbubalo@agr.hr

5 %, a u europskim zemljama mediteranske regije u kojima je poljoprivreda dominantna djelatnost potrošnja vode u poljoprivredne svrhe doseže 52 % ukupne potrošnje vode.
Republika Hrvatska (RH) kao kontinentalno-mediteranska zemlja raspolaže sa znatnim morskim i kopnenim vodnim resursima koji, međutim, još uvijek nisu dovoljno iskorišteni (Ondrašek, 2015). U pogledu potrošnje vode po sektorima može se svrstati u europski prosjek jer su opskrba vodom i industrija sa 51 % i 22 % dominantni potrošači vode u našim uvjetima (AZO, 2014).
Budući da se voda za potrebe poljoprivrede, ali i industrije i vodoopskrbe koristi iz različitih izvora, neizbježan je utjecaj tih djelatnosti na kvalitetu vode zbog interakcije površinskih i podzemnih voda. Stoga je zaštita voda, posebno podzemnih koje se češće koriste za vodoopskrbu, postala od prioritetne važnosti diljem svijeta, što je vidljivo iz donošenja raznih direktiva u zadnjih nekoliko desetljeća.
Kvaliteta voda je pod utjecajem točkastih i raspršenih izvora onečišćenja koji mogu biti prirodnog i antropogenog karaktera. Prvi korak u procjeni onečišćenja voda, a zatim i poduzimanja mjera koje mogu utjecati na smanjenje istoga, je detekcija izvora onečišćenja. Budući da su izvori onečišćenja podzemnih voda brojni, 1984. godine američki ured OTA (Office of Technology Assessment) definirao je 6 klasa glavnih izvora onečišćenja prema djelatnosti za koju su izvorno predviđeni: kategorija I – izvori predviđeni za ispuštanje supstanci, kategorija II – izvori predviđeni za spremanje, tretiranje ili odlaganje supstanci, kategorija III – izvori predviđeni da zadrže supstance tijekom transporta, kategorija IV – izvori koji ispuštaju supstance kao rezultat planske aktivnosti, kategorija V – izvori koji služe kao vodič ili induciraju ispuštanje supstanci promjenom toka, kategorija VI – prirodni izvori čije je ispuštanje supstanci potaknuto i/ili pogoršano ljudskom aktivnosti.
Poljoprivredne aktivnosti koje su izvori onečišćenje podzemnih voda prema prethodno navedenoj klasifikaciji mogu se svrstati u kategoriju IV – izvori koji ispuštaju supstance kao rezultat planske aktivnosti, a to su: primjena navodnjavanja – povratni tok (eng. *return flow*), neprimjerena primjena pesticida i gnojiva i neprikladno skladištenje organskog gnojiva. Poljoprivreda više negoli ijedna druga djelatnost vode onečišćuje dušikom (nitratima), fosforom (fosfatima) i sredstvima za zaštitu bilja (pesticidima). U Europi poljoprivreda čini više od polovine sveukupnog pritiska dušika na vodne resurse. Kada je riječ samo o antropogenim izvorima dušika, udjel poljoprivrede u pritisku na vodne resurse još je veći, čak 61 % (Boyer i Howarth, 2008). Također, poljoprivreda je najveći pojedinačni izvor pritiska fosforom, koji je uz N, glavni uzročnik eutrofikacije.
Stoga je zbog izrazitog utjecaja poljoprivrednih planskih aktivnosti na kvalitetu voda od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i EU postavljenja granična koncentracija od 50 mg$NO_3^-$/l, odnosno od 11,3 mgN/l u vodi za piće (Drinking Water Directive 98/83/EC; WHO, 2004). Jednaka granica je propisana i u RH prema *Pravniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće* (NN 47/2008). Budući da se spomenuta granica odnosi samo na vodu za piće, Europska komisija je *Nitratnom direktivom* (91/676/EEC) maksimalnu dopuštenu koncentraciju (MDK) od 50 mg$NO_3^-$/l proširila na sve izvore svježe vode bez obzira na njihovu namjenu.

Do sada su u RH provođeni brojni znanstveni i stručni projekti na temu utjecaja poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda. Prva takva istraživanja provodio je Vidaček sa suradnicima na širem području (1992. - 1996.), a zatim na pokusnom polju Kapelna (od 1997. godine). Promatran je učinak primjene različitih tehnologija u proizvodnji povrća na ispiranje nitrata u Vranskom bazenu (Romić i sur., 1995. – 2000.) i u Istri (Ban i sur., 2004. – 2006.), učinak primjene različitih razina gnojidbe dušikom u ratarskoj proizvodnji na ispiranje nitrata u drenažne cijevi na području Popovače (Mesić i sur., 1996. – danas i Šimunić i sur., 2011-2013), utjecaj navodnjavanja i gnojidbe dušikom na ispiranje nitrata iz tla u proizvodnji kukuruza i soje na eksperimentalnom polju Instituta za poljoprivredu Osijek (Josipović i sur., 2000. – danas). Na području RH aktivna su dva projekta monitoringa kakvoće površinskih i podzemnih voda pod utjecajima iz poljoprivrede: na području budućeg kanala Dunav-Sava (Petošić i sur., 2000. – danas) i u području delte Neretve (Romić i sur., 1997. – danas).
Cilj ovog istraživanja je utvrditi utjecaj: (a) biljne proizvodnje prema načinu korištenja zemljišta, preciznije prema uzgajanoj kulturi, na mjestu pojedine točke uzorkovanje površinske i podzemne vode i (b) stočarske proizvodnje prema broju farmi koje se nalaze u radijusu od 1 km od točke uzorkovanja na koncentraciju nitrata u površinskim i podzemnim vodama unutar područja istraživanja.

## Materijali i metode

*Područja istraživanja*

U radu su istraživana tri područja u različitim dijelovima Republike Hrvatske u blizini velikih međunarodnih vodotoka; samoborsko-zaprešićki vodonosnik (sliv rijeke Save) i nitratno ranjivo područje (eng. *nitrate vulnerable zone* – NVZ) u Vukovarsko-srijemskoj županiji (sliv rijeke Dunav) u kontinentalnom području i dolina rijeke Neretve u priobalnom području RH (Slika 1).
Samoborsko-zaprešićki vodonosnik čine šljunkovito-pjeskovite naslage saturirane vodom koje se nalaze između Bregane na zapadu, Podsuseda na istoku, Marijagoričkih brda na sjeveru i Žumberačko-samoborskog gorja na jugu. Prostire se duž Save, pravcem sjeverozapad–jugoistok u dužini od oko 15 km, s prosječnom širinom oko 5 km. Rijeka Sava dijeli vodonosnik na lijevo i desno zaobalje (Martinuš, 2011).
Vukovarsko-srijemska županija u cjelini participira u slavonsko-srijemskom međuriječju, na južnom rubu Panonskog bazena. Reljefno se ističu dva odvojena uzvišenja: vinkovačko-đakovački ravnjak i vukovarski ravnjak, koji istovremeno predstavljaju razvodnicu Dunava, tj. Vuke i Save. Vukovarski ravnjak se širi prema istoku do crte Šarengrad-Bapska-Šid, odakle počinje Fruška Gora. NVZ uglavnom se nalazi na području vukovarskog ravnjaka čiji je kvartarni vodonosnik izgrađen od pijeska i šljunka, koji se izmjenjuju s prahom i glinom (Urumović, 1977).

U gornjem toku u Bosni i Hercegovini Neretva je brza planinska rijeka, ali zadnjih 30 km smiruje tok u širokoj aluvijalnoj dolini prije ulijevanja u Jadransko more. U samom donjem toku u RH, korito Neretve se dijeli u nekoliko tokova formirajući deltu na oko 12 tisuća hektara. Stoga su tla u delti Neretve nastala taloženjem riječnog nanosa i zemljišnog materijala ispiranog s brdovitog krškog područja unutar sliva jako podložna utjecaju mora, ali i zadržavanju ili ispiranju pojednih elemenata koji se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji.

**Slika 1.** Prikaz područja istraživanja
**Fig. 1.** Position of the investigation areas

*Ulazni podaci*

Za potrebe istarživanja koristili su se podaci iz nacionalog monitoringa kvalitete vode za definirana područja u kontinentalnom dijelu RH. Podaci su preuzeti od Hrvatskih voda te obuhvaćaju razdoblje od 2008.-2013. godine. U područje istraživanja samoborsko-zaprešićkog vodonosnika uključeno je 6 lokacija uzorkovanja površinskih voda i 26 lokacija uzorkovanja podzemnih voda, a unutra nitratno ranjivog područja u Vukovarsko-srijemskoj županiji 11 lokacija uzorkovanja površinskih voda i 10 lokacija uzorkovanja podzemnih voda. Unutar definiranog područja doline rijeke Neretve ne postoje lokacije uzorkovanja voda unutar nacionalnog monitoringa pa su za potrebe istraživanja korišteni podaci iz petogodišnjeg razdoblja

(2009.-2013.) vlastitog istraživanja Monitoringa zaslanjivanja tla i voda u dolini Neretve (Romić et al., 2014a). U analizu je uključeno 7 lokacija podzemnih voda.
Za utvrđivanje korištenja zemljišta na pojedinoj točki i broja farmi u radijusu od 1 km od točke uzorkovanja vode korištene su podloge u obliku karata iz studije Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj (Romić et al., 2014b).

*Obrada podataka*

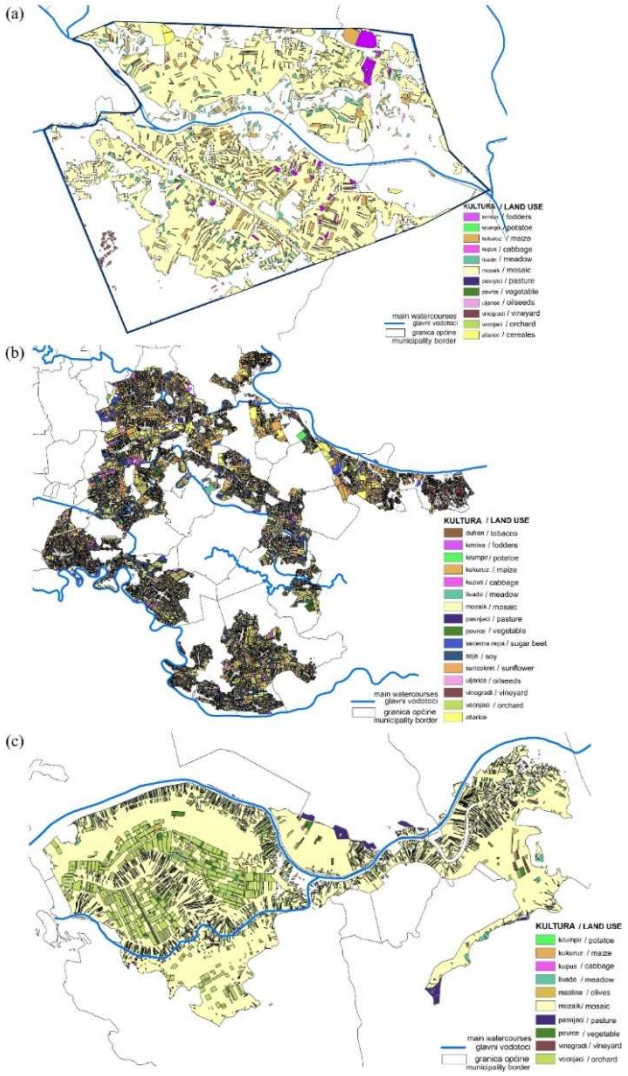
Podatak koji se često koristi u svrhu analize utjecaja poljoprivrede na kvalitetu voda je koncentracija nitrata te je u ovom istraživanju korištena prosječna vrijednost koncentracije nitrata iz prethodno definiranih vremenskih nizova. Da bi se utvrdio utjecaj biljne (uzgajane kulture) i stočarske proizvodnje (broj farmi unutar radijusa od 1 km od točke uzorkovanja) na koncentraciju nitrata, korištena je jednofaktorska analiza varijance (one-way variance analysis - ANOVA).

## Rezultati i rasprava

*Biljna proizvodnja*

Ukupna površina područja istraživanja samoborsko-zaprešićkog vodonosnika je približno 5700 ha, od čega na biljnu proizvodnju otpada 66 % površine. Najveći dio tog područja, odnosno čak 54 % zauzimaju mozaici (kategorija u kojoj se nalazi više definiranih kategorija korištenja poljoprivrednih zemljišta, a nije moguće točno odrediti gdje je granica između različitih kultura), a od poljoprivrednih kultura najviše se uzgajaju kukuruz (3,8%) i žitarice (1,5%) (Slika 2a). Iz slike 2c, na kojoj je prikazana struktura poljoprivredne proizvodnje u dolini rijeke Neretve, vidljivo je da je u tom području situacija slična, ali osim dominantnih mozaičnih površina (47 %), najviše površine zauzimaju voćnjaci (24 %). Situacija je suprotna u NVZ u Vukovarsko-srijemskoj županiji; dominantno su podjednako zastupljene glavne ratarske kulture (žitarice, kukuruz, šećerna repa, soja – Slika 2b).
Unutar područja samoborsko-zaprešićkog vodonosnika ANOVA analizom je obuhvaćeno 6 točaka uzorkovanja površinske vode, a rezultati su prikazani u Tablici 1. Testirana je nulta hipoteza da ne postoji razlika u prosječnim koncentracijama nitrata neovisno o načinu korištenja zemljišta, odnosno o uzgajanoj kulturi. Budući da se 5 točaka nalazi van poljoprivrednog zemljišta, a 1 na mozaičnoj površini rezultati analize su očekivano pokazali da treba prihvatiti nultu hipotezu. Isti zaključak, odnosno prihvaćanje nulte hipoteze, se potkrepljuje rezultatima ANOVA analize i za podzemne vode (Tablica 2).
Rezultati ANOVA analize za površinske vode unutar NVZ u Vukovarsko-srijemskoj županiji pokazuju da je vrijednost F crit od 4,53 veća od empirijske F vrijednosti od 0,22, što govori da treba prihvatiti nultu hipotezu, odnosno da nema razlike u koncentracijama nitrata neovisno o uzgajanoj kulturi. Isti rezultat dobiven je i za podzemne vode (F crit > F; 8,94 > 0,13) u

definiranom području. Na području doline Neretve je provedena analiza samo za podzemne vode, ali i u ovom slučaju se prihvaća nulta hipoteza jer F crit iznosi 6,94, a F 0,45.




**Slika 2.** Prikaz korištenja zemljišta unutar područja istraživanja: (a) samoborsko-zaprešićki vodonosnik, (b) NVZ u Vukovarsko-srijemskoj županiji i (c) dolina rijeke Neretve
**Fig. 2.** Display of land use within research areas: (a) Samobor-Zaprešić aquifer, (b) NVZ within Vukovar-Srijem County and (c) Neretva river valley

**Tablica 1.** Rezultati ANOVA analize za površinske vode – korištenje zemljišta i koncentracija nitrata
**Table1.** Results of ANOVA anaysis for surface water – land use and nitrate concentrations

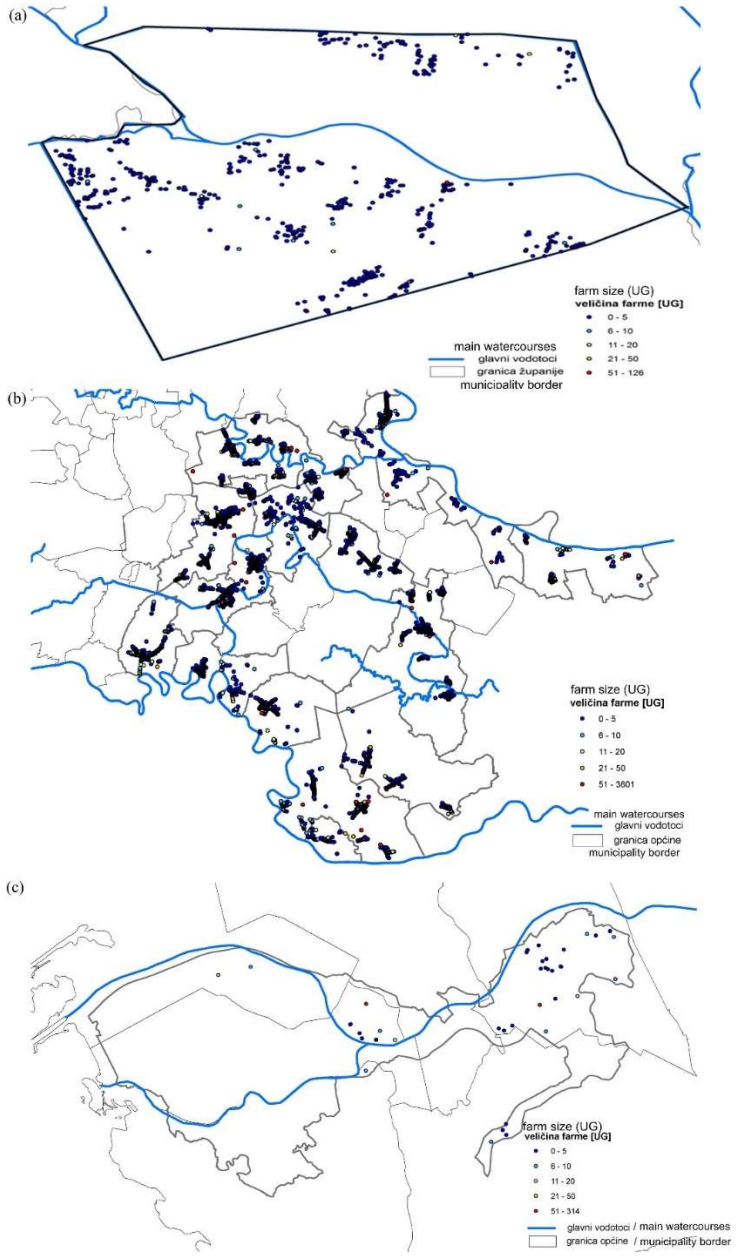
| Izvor varijacija | Zbroj kvadrata | Stupnjevi slobode | Sredina kvadrata | Empirijski F-omjer | P-vrijednost | F crit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Source of variation | Sum of squares | df | Mean square | F | P value | Fcrit |
| između grupa between groups | 0,385333333 | 1 | 0,385333 | 0,272899 | 0,62899 | 7,708647 |
| unutar grupa within groups | 5,648 | 4 | 1,412 | | | |
| ukupno total | 6,033333333 | 5 | | | | |

**Tablica 2.** Rezultati ANOVA analize za podzemne vode – korištenje zemljišta i koncentracija nitrata
**Table 2.** Results of ANOVA anaysis for groundwater – land use and nitrate concentrations

| Izvor varijacija | Zbroj kvadrata | Stupnjevi slobode | Sredina kvadrata | Empirijski F-omjer | P-vrijednost | F crit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Source of variation | Sum of squares | df | Mean square | F | P value | Fcrit |
| između grupa between groups | 39,62461 | 3 | 13,2082 | 0,13977 | 0,9351 | 3,049 |
| unutar grupa within groups | 2078,99 | 22 | 94,4995 | | | |
| ukupno total | 2118,61 | 25 | | | | |

*Stočarska proizvodnja*

Na Slikama 3a, 3b i 3c su redom prikazane stočarske farme unutar samoborsko-zaprešićkog vodonosnika, NVZ u Vukovarsko-srijemskoj županiji i dolini rijeke Neretve. Iz prikaza je vidljivo da je najmanji broj farmi, samo 35, smješten unutar istraživanog područja u dolini Neretve, dok ih je najviše u Vukovarsko-srijemskoj županiji. U toj županiji je i najviše velikih farmi, točnije 25, s više od 50 uvjetnih grla (UG) stoke.
I u ovom slučaju je za sva područja istraživanja testirana nulta hipoteza da nema razlike u koncentracijama nitrata u površinskim, odnosno podzemnim vodama, neovisno o broju farmi koji se nalazi u radijusu od 1 km od točke uzorkovanja. Rezultati ANOVA analize pokazali su da se nulta hipoteza treba prihvatiti i za površinske i za podzemne vode za područje samoborsko-zaprešićkog vodonosnika jer je redom F crit=224 > F=2,5, odnosno F crit=2,8 > F=2,78.




**Slika 3.** Prikaz položaja farmi unutar područja istraživanja: (a) samoborsko-zaprešićki vodonosnik, (b) NVZ u Vukovarsko-srijemskoj županiji i (c) dolina rijeke Neretve
**Fig. 3.** Display of farms position within research areas: (a) Samobor-Zaprešić aquifer, (b) NVZ within Vukovar-Srijem County and (c) Neretva river valley

ANOVA analiza provedena za područje NVZ u Vukovarsko-srijemskoj županiji zbog većih vrijednosti F crit u odnosu na empirijsku F vrijednost također ukazuje na prihvaćanje nulte hipoteze (Tablice 3 i 4). Budući da je u dolini rijeke Neretve broj farmi udaljenih manje od 1 km od točke uzorkovanja bio za sve lokacije manji od 10, odnosno sve lokacije se mogu svrstati u prvu definiranu grupu, ANOVA analiza nije provedena.

**Tablica 3.** Rezultati ANOVA analize za površinske vode – broj farmi i koncentracija nitrata
**Table 3.** Results of ANOVA anaysis for surface water – number of farms and nitrate concentrations

| Izvor varijacija | Zbroj kvadrata | Stupnjevi slobode | Sredina kvadrata | Empirijski F-omjer | P-vrijednost | F crit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Source of variation | Sum of squares | df | Mean square | F | P value | Fcrit |
| između grupa between groups | 2,066233 | 4 | 0,516558279 | 0,268658 | 0,888001 | 4,533677 |
| unutar grupa within groups | 11,53642 | 6 | 1,922736905 | | | |
| ukupno total | 13,60265 | 10 | | | | |

**Tablica 4.** Rezultati ANOVA analize za podzemne vode – broj farmi i koncentracija nitrata
**Table 4.** Results of ANOVA anaysis for groundwater – number of farms and nitrate concentrations

| Izvor varijacija | Zbroj kvadrata | Stupnjevi slobode | Sredina kvadrata | Empirijski F-omjer | P-vrijednost | F crit |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Source of variation | Sum of squares | df | Mean square | F | P value | Fcrit |
| između grupa between groups | 9317,288 | 4 | 2329,322 | 0,849326 | 0,550275 | 5,192168 |
| unutar grupa within groups | 13712,76 | 5 | 2742,552 | | | |
| ukupno total | 23030,05 | 9 | | | | |

## Zaključci

Statističkom analizom nisu utvrđene značajne razlike u koncentraciji nitrata u površinskim i podzemnim vodama prema broju farmi u krugu od 1 km od mjerne točke ni u jednom od definiranih područja istraživanja. Također nisu utvrđene značajne razlike u koncentraciji

nitrata u površinskim i podzemnim vodama neovisno na kojoj parceli (uzgajajnoj kulturi) se mjerna postaja nalazi.
Generalno nije utvrđena izravna povezanost biljne i stočarske proizvodnje s koncentracijama nitrata u vodama unutar tri područja istraživanja. Postoji nekoliko mogućih razloga za dobivene rezultate. Uzorkovanje nije rađeno s ciljem utvrđivanja utjecaja poljoprivrede na kvalitetu voda te je njegova dinamika nedefinirana; da bi se utvrdio utjecaj poljoprivrede potrebno je pratiti agrotehničke mjere (gnojidba) koje se poduzimaju na određenom prostoru i prema tome vršiti uzorkovanje. Osim toga, uzorkovanje u korištenom monitoringu je usmjereno na vodu za piće te je uočena svojevrsna grupiranost mjernih postaja u blizini vodocrpilišta, a dalje od poljoprivrednih površina (velik broj lokacija motrenja je na parceli definiranoj kao mozaik ili izvan poljoprivrednog zemljišta). Također, prihranjivanje vodonosnika istraživanih područja se vrši vodama iz rijeke uz koje su smještena kada je u njima vodostaj visok i to također utječe na razrjeđenje onečišćivala u vodama. Struktura poljoprivredne proizvodnje je promjenjiva, a s njom i agro-tehničke mjere koje se poduzimaju, te bi se istraživanje usmjereno na detektiranje utjecaja poljoprivrede trebalo planski definirati prema uvjetima područja od interesa.

## Literatura

Agencija za zaštitu okoliša - AZO (2014): Izvješće o stanju okoliša u Republici Hrvatskoj, Zagreb, dostupno na http://isiteadmin.azo.hr/Izvjesca30, pristupljeno 03.04.2017.

Boyer, E.W., Howarth, R.W. (2008): Nitrogen Fluxes from Rivers to the Coastal Oceans. U: Capone D. G., Bronk D. A., Mulholland M. R., Carpenter E. J. (Eds.): Nitrogen in Marine Environment, 2nd Edition. Elsevier. Oxford. pp 1565–1587.

EC (1991): Council Directive 91/676/EEC of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Official Journal of European Community L375, dostupno na https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0676&from=EN, pristupljeno 05.04.2017.

EC (1998): Councile Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption as amended by Regulations 1882/2003/EC and 596/2009/EC, dostupno na http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EN, pristupljeno 05.04.2017.

FAO (2014): AQUASTAT database. Food and Agriculture Organization of the United Nations. dostupno na http://www.fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal_eng.pdf, pristupljeno 04.04.2017.

Martinuš, A. (2011): Kvalitativno stanje podzemne vode na samoborskom području. *Hrvatske vode* 78, pp. 271-280.

Narodne novine (NN) (47/2008): Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, dostupno na https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html, pristupljeno 03.04.2017.

Ondrašek, G. (2015): Nedostatak vode u agroekosustavima. U: Ondrašek G. (Ed.), Voda u agroekosustavima, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, pp. 86-161.

Romić, D., Romić, M., Zovko, M., Bubalo, M., Ondrašek, G., Husnjak, S., Stričević, I., Maurović, N., Bakić, H., Matijević, L., Vranješ, M. (2014a): Petogodišnje izvješće (2009-2013) monitoringa zaslanjivanja tla i vode u dolini Neretve, izvješće, Zagreb.

Romić, D., Husnjak, S., Mesić, M., Salajpal, K., Barić, K., Poljak, M., Romić, M., Konjačić, M., Vnučec, I., Bakić, H., Bubalo, M., Zovko, M., Matijević, L., Lončarić, Z., Kušan, V., Brkić, Ž., Larva, O. (2014b): Utjecaj poljoprivrede na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj, elaborat, Zagreb.

UNEP (2008): Vital Water Graphics – An Overview of the State of the World's Fresh and Marine Water. 2nd Edition. UNEP, Nairobi, Kenya, dostupno na http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/20624/Vital_water_graphics.pdf?sequence=1&isAllowed=y, pristupljeno 03.04.2017.

Urumović, K. (1977): Hidrogeološke značajke Istočne Posavine u SR Hrvatskoj, magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

World Business Council for Sustainable Development - WBCSD (XXXX): Water – Facts and trends. dostupno na http://wbcsdservers.org/wbcsdpublications/cd_files/datas/business-solutions/water_leadership/pdf/WaterFactsAndTrends-Update.pdf, pristupljeno 05.04.2016.

World Heath Organization - WHO (2004): Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1: 3rd ed. WHO, Geneva, pp. 417.

# AGRICULTURAL PRODUCTION IMPACT ON WATER QUALITY WITHIN DIFFERENT AGROECOLOGICAL CONDITIONS

**Marina Bubalo Kovačić, Monika Zovko, Gabrijel Ondrašek, Davor Romić, Petra Dubić, Ivana Ivanković**

*University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Department of Soil Amelioration, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Croatia*

*professional paper*

## Summary

The starting point of the research is to determine the influence of agricultural production, plants and livestock, on the water quality in three different areas: the Samobor-Zapresic aquifer, the nitrate vulnerable zones in the Vukovar-Srijem County and the Neretva River valley. The aim of the research is to determine whether there is a significant influence of the position of point sources of nutrients (cattle farms) and different land use on the quality of water resources in the immediate vicinity, according to the data on average nitrate concentrations from national monitoring of surface and groundwater quality. ANOVA analysis for all three research areas found that there was no significant influence of cultivated crops, i.e. the number of farms in a radius of 1 km from the sampling location, on the average nitrate concentrations in surface water or in groundwater.

*Keywords:* agricultural production, land use, number of farms, nitrates

# SUVREMENO GOSPODARENJE VODOOPSKRBNIM SUSTAVIMA

UDK: 628.1

**Sanel Buljubašić[1]*, Munir Jahić[2]**

*[1]JP Vodovod i kanalizacija ''Srebrenik'' d.d., ul. 211. Oslobodilačke brigade bb, 75350 Srebrenik, Bosna i Hercegovina*
*[2]Univerzitet u Bihaću, Tehnički fakultet, ul. Irfana Ljubijankića bb, 77000 Bihać, Bosna i Hercegovina*

*stručni rad*

## Sažetak

Pravilan i suvremeni pristup gospodarenju vodoopskrbnom sustavu podrazumijeva primjenu dijagnostičke, mjerne i upravljačke opreme integrisane u telemetrijski sustav kontinuiranog nadzora u dispečerskom centru. Zahtjevi suvremenog gospodarenja vodoopskrbnim sustavom, podrazumijevaju ispunjavanje niza uvjeta:

- kontinuirana isporuka dovoljnih količina vode propisanog kvaliteta,
- rad ukupnog vodoopskrbnog sustava i njegovih pojedinih dijelova, ostvariti uz max. sigurnost i održavanje najveće čistoće,
- nadležni organi zaduženi za kontrolu rada vodoopskrbnog sustava treba stalno da vrše nadzor nad radom istog, poznavajući ukupan sustav i njegove karakteristike,
- gospodarenje sustavom treba vršiti na principima i modelima iz projektnog rješenja sustava, što je i poenta u datom radu, uz model optimalnog održavanja ispunjavajući uslove samoodrživog razvoja vodoopskrbnog sustava,
- kvarovi i zastoji na vodoopskrbnom sustavu moraju se kontinuirano pratiti i otklanjati. Prikupljeni podaci tokom životnog vijeka sustava moraju biti integrisani u jedinstvenu bazu podatka. Interakcija vještačke inteligencije na jedinstvenu bazu podataka treba da stvara uvjete za kontinuirano optimiranje sustava - "sustav koji uči",
- zaposleni u vodoopskrbnom sustavu treba da budu u dovoljnom broju i odgovarajuće kvalifikacije uz kontinuirano praćenje novih tehnoloških dostignuća,
- korisnici sustava treba da su upoznati sa značajem i važnošću kvalitetne vodoopskrbe, zaštiti izvorišta i drugim ekološkim značajkama.

*Ključne riječi:* gospodarenje vodoopskrbnim sustavom, vodoopskrbni sustav, suvremeni pristup

## Uvod

Polazeći od koncepta organizacije funkcionalnosti vodoopskrbnog sustava u cilju povećanja pouzdanosti upravljanja vodom za piće, kao strateškim energentom, potrebno je primijeniti nove tehnike i tehnologije, koje omogućavaju integralni pristup upravljanju vodoopskrbnim sustavom. Razvoj informacijskih tehnologija omogućava osnovnu dimenziju organizacije integralnog upravljanja vodoopskrbnim sustavom, uzimajući u obzir činjenicu da sustav u

*sanel_buljubasic@bih.net.ba

eksploataciji, da bi ostvario cilj projekta, zahtijeva jasno definiranu tehnologiju, organizaciju i koncept upravljanja i održavanja. Koncept kontinuiranog upravljanja sustavom (integralni pristup upravljanju) zahtijeva i informaciju o stanju sustava koja u datom trenutku predstavlja input za donošenje odluka upravljanja, odnosno odluka o daljim aktivnostima održavanja sustava (Buljubasić, 2016).

## Tehnička dijagnostika u vodoopskrbnim sustavima

Primjenom tehničke dijagnostike (mjerenje protoka, pritiska, nivoa, koncentracije klora, kvaliteta vode) u procesu održavanja stvaraju se uvjeti za utvrđivanje tehničkog stanja sustava ili dijela sustava s određenom točnošću i u određenom trenutku. Koncept održavanja sustava primjenjuje različite metode u okviru tehnoloških dostignuća i usvojenim modelima održavanja koji trebaju biti u skladu sa standardima, preporukama proizvođača i konceptom samoodrživog razvoja vodoopskrbnog poduzeća. Jedan od modela održavanja vodoopskrbnih sustava prikazan je na Slici 1.

**Slika 1.** Model održavanja vodoopskrbnih sustava
**Fig. 1.** Model of maintenance of water supply systems

*Preventivno održavanje* u svim sustavima je definirano određenim planskim aktima odnosno jasno propisanim pravilima, standardima i preporukama.
*Korektivno održavanje* predstavlja koncepciju u kojoj se postupci održavanja provode nakon pojave zastoja sustava ili njegovih elemenata. Popravke u korektivnom održavanju obavljaju se u cilju povrata sustava u funkcionalnu ispravnost.
*Kombinirano održavanje* predstavlja model koji je realno primjenjiv u vodoopskrbnim sustavima s aspekta samoodrživog koncepta razvoja vodoopskrbnog poduzeća. Ovaj model omogućava visoki nivo pouzdanosti vodoopskrbnog sustava u eksploataciji.

## Strategija održavanja vodoopskrbnih sustava

Vodoopskrbni sustav je grana komunalnih dijelatnosti svake organizirane države koji prati demografski i urbanističko-planski razvoj lokalne zajednice. Prilikom izgradnje, rada i održavanja

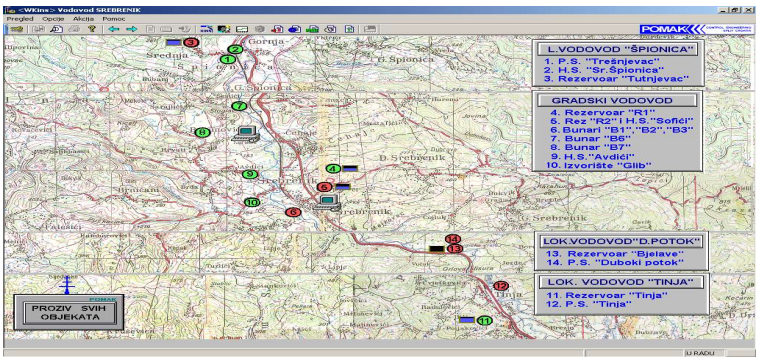
ovih sustava treba imati u vidu teorijska znanja i multidisciplinarni pristup, koji su primjenjivi na ove sustave te pratiti i primjeniti važeće i nadležne zakonske propise (Buljubašić, 2016).
Cilj pružanja usluge vodoopskrbe ima javni značaj, a uspješno obavljane ove djelatnosti podrazumijeva ispunjavanje sljedećeg uvjeta:

$$P = f(t_z) \; ; \; P \rightarrow P_{max} \leftrightarrow t_z \rightarrow t_{zmin} \qquad (1)$$

gdje je P - pouzdanost sustava u funkciji vremena zastoja $f(t_z)$.
Kada pouzdanost P teži maksimalnoj vrijednosti, tada vrijeme zastoja $t_z$ teži minimalnoj vrijednosti.
Vodoopskrbni sustav pruža uslugu distribucije vode svojim korisnicima, poštujući programe i planove lokalne zajednice te postojanje dovoljnog broja elemenata podrške. Podrška predstavlja skup aktivnosti, koje su najčešće tehničke, ekonomske i organizacijske prirode te se poduzimaju unutar sustava s ciljem kontinuiranog osiguranja potrebnih uvjeta za provedbu zadane ili projektiranje funkcije cilja.

## Telemetrijski sustav u vodoopskrbnom sustavu

Telemetrijski sustav (SDNU sustav, sustav daljinskog nadzora i upravljanja), u vodoopskrbom sustavu zasnovan je na platformi SCADA sustava (Supervisory Control And Data Acquisition; prikupljanje podataka, nadzor, praćenje i upravljanje) i podrazumijeva cijeli spektar opreme, sustava i rješenja koja omogućavaju prikupljanje podataka o nekom procesu ili udaljenom sustavu te obradu istih, nadzor i reakciju na adekvatan način (Adamović, 1987). Cilj telemetrijskog sustava je prikupiti i obraditi sve važne informacije s parcijalnih vodovodnih podsustava na jedno mjesto, (dispečerski centar) te s tog mjesta omogućiti optimalne uslove upravljanja i racionalnu eksploataciju cjelokupnog vodovodnog sustava. Primjer telemetrijskog sustava Srebrenik je prikazan na Slici 2.




**Slika 2.** Telemetrijski sustav vodoopskrbnog sustava Srebrenik
**Fig. 2.** Telemetry system of water supply system Srebrenik

## Iskustva i izazovi

Na temelju iskustava o gospodarenju vodoopskrbnim sustavima dugo vremena je voda za piće je promatrana kao energent koji je potrebno uzeti iz prirode za potrebe društvenog i ekonomskog razvoja. Posljednjih desetljeća voda za piće postaje strateški energent te zahtijeva sustavni pristup gospodarenja. Raspoloživost ljudskih resursa i njihovo shvaćanje važnosti gospodarenja vodnim resursima je od velikog značaja. Intencija zaposlenika za kontinuirano praćenje kvalitete pružanja usluge, kontrole kvalitete vode, zaštite vodnog resursa i racionalizacija potrošnje vode za piće mora biti input krajnjem korisniku za podizanje svijesti o važnosti raspoloživih količina vode za piće (Jahić, 1988, Kainz i Kauch, 2007). Vrijeme koje dolazi predstavlja veliki izazov u gospodarenju raspoloživim količinama vode za piće. Razvoj novih tehnologija daje mogućnost izrade modela integralnog gospodarenja vodnim resursom, dok sve veća potreba za vodom za piće ukazuje na potrebu kontinuiranog gospodarenja raspoloživim vodnim resursom. Suvremeni pristup gospodarenja vodoopskrbnim sustavom budućnosti podrazumijeva model kontinuiranog optimiranja vodoopskrbnog sustava primjenom umjetne inteligencije, odnosno stvaranje "sustava koji uči" (Adamović, 1998, Jurković, 2011). Na Slici 3 prikazan je osnovni model gospodarenja vodoopskrbnim sustavom temeljen na platformi umjetne inteligencije koja ima za cilj kontinuirano učenje neuronske mreže u cilju integralnog gospodarenja (Baza podataka se odnosi na SDNU sustav, sustav računovodstva, baza kvarova i GIS baza - Geografski informacioni sistem).

**Slika 3.** Osnovni model gospodarenja vodoopskrbnim sustavom
**Fig. 3.** Basic model of water supply system

## Zaključna razmatranja

Interakcijom tehničke dijagnostike u vodooopskrbnim sustavima daje se mogućnost primjene dijagnostičkih parametara za određivanje pouzdanosti sustava u cilju provođenja strategije upravljanja vodoopskrbnim sustavom. SDNU sustav obradom podataka prikupljenih na bazi dijagnostičkih signala omogućava daljinsko upravljanje sustavom te daje mogućnost pravovremenih intervencija. Integracijom SDNU sustava, računovodstvene baze podataka, baze kvarova i GIS baze podataka u osnovni model gospodarenja vodoopskrbnim sustavom stvara se mogućnost integralnog upravljanja vodoopskrbnim sustavom. Integrirani model primjenom umjetne inteligencije predstavlja vodoopskrbne sustave budućnosti u skladu s razvojem tehnoloških dostignuća, a sve u cilju optimalnog korištenja raspoloživog vodnog resursa. Zadatak daljnjih istraživanja je razvoj novih projektnih rješenja koja će implicirati jedinstven softverski paket pomoću kojeg će se na osnovi ulaznih dijagnostičkih, računalno obrađenih podataka iz radnih naloga, hidrauličkih elemenata iz GIS-baze i troškovne baze podatka, provoditi optimiranje sustava na platformi umjetnih neuronskih mreža, a krajni cilj je integralno upravljanje vodnim resursima.

## Literatura

Buljubašić, S. (2016): Pouzdanost sistema vodosnabdijevanja projektovanog po principima fraktala, Doktorska disertacija, Tehnicki fakultet Bihac, BiH.

Jahić, M. (1988): Urbani vodovodni sistemi, Udruzenje za tehnologiju vode, Beograd.

Kainz i Kauch (2007): Siedlungswasserbau und Abfallwirtschaft, MANZ, Wien.

Adamović, Ž. (1987): Planiranje i upravljanje održavanjem pomoću računara, Privredni predleg, Beograd.

Jurković, M. (2011): Reinženjering proizvodnih poduzeća – Razvoj i modernizacija proizvodnje. Univerzite u Bihaću.

Adamović, Ž. (1998): Tehnička dijagnostika, Beograd.

# MODERN APPROACH FOR MANAGEMENT OF THE WATER SUPPLY SYSTEMS

**Sanel Buljubašić[1], Munir Jahić[2]**

*[1]JP Vodovod i kanalizacija ''Srebrenik'' d.d., Ul. 211. Oslobodilačke brigade bb, 75350 Srebrenik, Bosnia and Herzegovina*
*[2]University in Bihać, Technical Faculty, Ul. Irfana Ljubijankića bb, 77000 Bihać, Bosnia and Herzegovina*

*professional paper*

## Summary

The proper and modern approach to management in a water supply system includes the application of diagnostic, measurement and control equipment, integrated in a telemetry system of continuous control in the control centre. The requirements of modern management of a water supply system, include fulfilling a series of conditions:
- continuous supply of sufficient quantities of water with the required quality,
- operation of the whole water supply system and its individual parts, realized with max. safety and maintenance of the highest purity,
- the competent authorities responsible for the control of the water supply system should constantly supervise the opearation of the system, given the overall system and its features,
- the management system should be made on the principles and models of the project design of the system, which is the point of a given task, with the model for optimal maintenance that fulfils the requirements of self-sustainable development of a water supply system,
- failures and standstills in the supply system must be continuously monitored and rectified. The data collected during the exploitation of the system must be integrated into a single database. The interaction of artificial intelligence with a single database should create conditions for the continuous optimization of the system - "system that teaches".
- there should be a sufficient number of employees at the water supply system and they should have appropriate qualifications for the continuous monitoring of new technologies.
- the system users should be aware of the significance and importance of the quality of the water supply, the protection of water sources and other environmental features.

*Keywords:* management of water supply system, water supply system, modern approach

# PHYSICO–CHEMICAL PROCEDURES FOR WASTEWATER TREATMENT

UDC: 628.316.12:549.25

**Blagica Cekova[1*], Dragan Jovanov[1], Viktorija Bezovska[2], Filip Jovanovski[2]**

*[1]MIT University, Faculty of Ecological Resources Management, Treta makedonska brigada 66a, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*
*[2]University St. Cyril and Methodius, Skopje, Macedonia, Faculty of technology and metallurgy, Ruger Boskovic, 16, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*

*professional paper*

## Summary

Conventional wastewater treatment consists of a combination of physical, chemical, and biological processes. Biological processes include: rotating biological filters, systems with active sludge and anaerobic decomposition. Chemical processes include the precipitation of heavy metals, precipitation of phosphor, adding acids or bases to control pH and disinfection with chlorine or hypochlorite. Physical processes include systems with sieves and bars, primary and secondary accruing – sedimentation, filtration and centrifugation. Physico–chemical procedures for wastewater treatment can be used on both communal and industrial wastewater. Namely, some physical or chemical procedures are combined with biological treatment which is mainly used for the treatment of communal wastewater and wastewater containing biodegradable components. Today's standards for drinking water and wastewater discharges water are becoming tighter. To meet the set criteria, it is necessary to introduce new procedures which will make wastewater treatment less expensive and efficient. Using existing processes for wastewater treatment with stricter criteria and legal regulations makes the entire procedure more expensive.

*Keywords:* wastewater, precipitation, heavy metals and methods

## Introduction

The process of wastewater treatment for removing phosphorus and lowering the solids concentration using coagulation processes is usually implemented by adding additional inorganic chemicals, organic polymers or their combinations. All mixed colloidal particles have the same surface charge (usually negative) and their mutual rejection is enough to prevent their deposition. Coagulants destabilize these charges, reducing the rejection between the particles and improving their deposition. Coagulants also chemically react with the dissolved phosphorus in forming insoluble precipitate, which is removed through sludge wasting or filtration. Flocculation is a similar process, except that the chemicals „bind" the particles together into floccules, which float or sink, which makes them easier to remove from the system. In the process of flocculation, chemically treated water is gently mixed to

[*]cekovab@yahoo.com

form larger floccules of solids or precipitates of phosphorus, which are then removed through sedimentation or filtration. If we add the appropriate type and amount of coagulant or flocculants in the wastewater, 90% of phosphorus and solids that are usually present in the secondary effluent can be removed (Zlatanovski, 2017).
However, in some wastewater treatment plant coagulants are added to the pool with active sludge, where they are mixed in the process of aeration and disposed floccules are obtained in the secondary sludge plant. In others, coagulant is added to raw water in its inlet into the plant, while solids are removed in the primary sludge plant. When coagulants are added to the primary sludge in plants, all the phosphorus which is not removed from the wastewater must be calculated, which is a major nutrient for biological growth in the secondary treatment. At the same time, chemical coagulation will increase the volume of the active sludge that must be disposed (Industrial Wastewater Management, 2008).

Sedimentation

Depending on the desired degree of purification, coagulated and flocculated effluent can enter the sludge plant, where under the influence of gravity, solids settle to the bottom.
Chemical coagulation increases the volume of the sludge, which should be removed. In relative relationships, iron salts or alum (hydrant potassium aluminium sulphate) produce less sludge than $Ca(OH)_2$ (calcium hydroxide). As a general rule, the amount of sludge which is obtained by the addition of alum can be calculated (in mg / lit) and it is 0.26 times of the dose of alum. This amount is added to the solids that are removed by using alum.

Filtration

In filtration, the effluent is passing through the filter medium or a combination of two or three media, where colloidal or mixed substances are removed. Filtration is usually a procedure in tertiary treatment which is located downstream of the secondary processes. Its main purpose is the removal of solids from the effluent after secondary processes, coagulation – flocculation, or tertiary process of sedimentation. For example, the effluent obtained after filtering coagulation, sedimentation and flocculation can reduce the concentrations of mixed solids from 3 to 5 mg / lit to practically zero, and phosphorus concentrations of 0.5 to 1 mg / lit to only 0.1 mg / lit or less. For the purpose of cleaning the filters, clean water in the amount of less than 5% of the quantity of water of the influent must be provided to the system for effective filtration disposed (Industrial Wastewater Management, 2008).
Sometimes only filtration without previous coagulation and flocculation is used for further downsizing of the concentrations of solids in the effluent process with active sludge. This procedure is less effective in the effluents of the rotating biological filters, because solids that are derived from them are naturally less flocculent. Also, while the filtration itself can achieve the national standards for recycled water, regulation generally leans on the safe side

concerning health standards and generally requires mandatory treatment which would cover coagulation, flocculation and sedimentation, before filtration or direct filtration, which eliminates the sedimentation step and alum is added under vigorous mixing environment and a non – ionic polymer is added to the filters. More types of media can be used in filters. Besides the traditional media (usually sand or anthracite), media such as natural or synthetic fibres or materials are now available. However, most wastewater treatment plants use granular media during filtration (WEF, 2008).
Depending on the method of cleaning (washing), systems with a granular medium can be further classified as semi – continuous (conventional) or continuous filters. Semi – continuous filters must be periodically dismantled for cleaning while continuing filters can filter and be cleaned simultaneously.
In semi – continuous filtration systems, wastewater flows through the granular layer which is 0.3 to 0.9 m deep, composed of particles with a size of 0.35 to 1.5 mm. During the flow of water through the filter, larger particles are retained near the surface of the filter, where the filter medium is less dense, while smaller particles penetrate down and remain deeper in the filter by the more dense part of the filter. Periodically, the filter can become clogged with the material, which must then be removed from the wastewater and be cleaned with a backwash (rinsing). Upward rinsing is enough to mix the particles of the filter medium and wash the filtrated solids off the layer. Surface cleaning or cleaning with compressed air at the same time with rinsing provides adequate cleaning and prevents the formation of balls of sludge. The waste water used for reversible rinsing (usually less than 5% of the total flow of the influent in well-maintained filters) is recirculated through the station for wastewater treatment. To avoid hydraulic overloading of the wastewater treatment plant, reverse rinsing is often directed to tanks and then returned to the plant by flow control. To prevent this deficiency, granular filters with continuous rinsing have been developed. These filters are simultaneously cleaned and filtered, and effectively filter out the secondary effluent disposed (Industrial Wastewater Management, 2008).
Granular filtration can be performed in open gravitational concrete or steel channels, or under pressure in steel pressure vessels. Operation and management during this process can be automated (WEF, 2008).

## Devices for flocculation

Flocculation increases the clashes of coagulated solids and enables chemical bridging between particles so they form larger floccules that settle or filter out. Whether it is performed in special basins before the sedimentation or within the sedimentation tank, flocculation provides continuous binding between coagulated particles, thus forming larger and denser particles. The intensity of mixing is low, with velocity gradients less than 60 $s^{-1}$. Floccules must not be subjected to more intensive mixing than that applied in the initial flocculation at any time in order to avoid the decomposition of the floccules.
During flocculation, coagulated effluent is slowly mixed using air agitation or by mechanical devices which cause agglomeration of the solid particles, increasing their mass and their

depositing at the bottom of the tank. Flocculation pools are often partitioned or use two or three serially connected pools, whereby total retention time usually ranges between 10 and 45 minutes. With the flow of the effluent through the process, the intensity of the mixing is reduced. Flocculation can be described as a simple reaction:

Dispersed solids + previously formed floccules = Floccules

Like most chemical reactions, this happens in both directions. In this case, the right reaction in the upper expression is called aggregation and the reverse reaction is the decomposition of floccules. Balance is achieved during the equalization of the intensity of the two reactions. The following types of mechanical devices for mixing are used for flocculation: devices with paddle oars, devices with a mobile beam, where the paddles move vertically (up and down), a turbine with flat blades and axial propellers or turbines disposed (Lee, 2007; Industrial Wastewater Management, 2008).

Devices for sedimentation

During the process of sedimentation, solids are separated from liquids under the influence of gravity. Sedimentation tanks (pools for clarification) usually have driven mechanical cleaning devices that continually wear the deposited sludge in a funnel, where it is pumped or removed by hydrostatic pressure. Tanks can be rectangular or circular with horizontal flow of water. The achieved level of treatment is largely dependent on the previous processes (i.e. the type and quantity of chemicals used, the time of mixing and the degree of care in relation to the monitoring and management). In the reactor zone where the contact with solids takes place – influent is first mixed with the reactants, previously formed solids in the zone of pre – deposition / densification and then flows through the diffuser where a specially designed turbine initiates flocculation.
When this mixture precipitates again, it will increase its density. The amount of internal recirculation is up to ten times greater than the flow of influent, thus ensuring the optimum intensity of the floccules. The flocculated effluent flows in the zone of the pre – deposition / densification by overflow (submerged barrier). The solids then sink to the bottom of the vessel, where a slow moving paddle helps in their thickening and in increasing their density. This keeps the solids homogenous, while simultaneously emitting larger quantities of water. Dense sludge occasionally blows out from the bottom of the thickener, usually to the pumped mechanism for final drying. Clarified water flows up through the pipes in the clearing area and uniformly collects over the pipes (Lee, 2007).

Filtering devices

The filtration of the water is a complex process. The content of solids in the wastewater is changing and it can be higher due to incorrect operation of any of the previous processes.

An additional problem may be the variable flow of wastewater. For example, highly efficient sand filters are widely used in the preparation of drinking water, but not in the treatment of wastewater, due to poor performance in filtering water with high concentrations of mixed solids.
Gravity and pressure filters are often used for the preparation of drinking water, but they can be simply adapted for the filtration of wastewater. Wastewater is more difficult to filter than well or surface water, because solids can interupt biological activity. In typical shallow sand or diatomaceous filters, wastewater very quickly clogs the surface of the filter. Filters with two or more working media enable the use of deeper filters for the retention of solids, which increases the applicability of the process of filtering. There is a variety of designed filters, ranging from rougher to finer filters. The flow area gradually decreases in the flow of water from the entrance to the exit. The number of filter grains increases, although the size of the grains is not uniform, because of the three specific weights of the filters (coal 1.4, sand 2.65 and granulate 4.5). This structure allows the removed solids to remain throughout the depth of the layer, rather than just on the surface, which significantly extends the use of filters between two cleansings.

Classification of water

The Decree for Water Classification Official (Gazette of the Republic of Macedonia, 18;1999), regulates the classification of surface water (rivers, lakes and reservoirs) and groundwater. This decree does not apply to mineral and thermal waters. According to the purpose and the level of water purity, it is classified in five categories, namely:

1. The class of very clean water, which, in its natural state, with eventual disinfection, can be used for drinking and production and processing of food products, and presents a substrate for spawning and cultivation of noble fish species – salmonids. The buffering capacity of the water is very good. It is constantly saturated with oxygen, it has a low content of nutrients and bacteria, and a very low level of anthropogenic pollution by organic substances (but not inorganic substances);
2. The class slightly polluted, mesotrophic water, which can be used in its natural state for bathing and recreation, water sports, breeding of other species of fish (*Ciprinidae*) or which can be used for drinking and for the production and processing of food products after the usual methods of treatment - conditioning (coagulation, filtration, disinfection etc.). The buffering capacity and the saturation of water with oxygen throughout the year are good. The present load can lead to a slight increase in primary productivity;
3. The class moderately eutrophic water, which can be used for irrigation in its natural state, and with the usual methods of treatment (conditioning) it can be used in the industries which do not need drinking-quality water. The buffering capacity is weak, but keeps the acidity of the water at levels that are still suitable for most fish. Oxygen deficiency can occasionally occur in hypolimnion. The level of primary production is significant, and

some changes in community structure can be seen, including the types of fish. The concentration of harmful substances vary from natural levels to levels of chronic toxicity to aquatic life;

4. The class highly eutrophic polluted water, which can be used for other purposes in its natural state, but only after certain treatment. The buffering capacity is exceeded, which leads to greater levels of acid, which reflects on the development of the offspring. The "blooming" of algae is present. Increased decomposition of organic matter, together with stratification of water can create anaerobic conditions and kill fish. Mass seats of tolerant species, populations of fish and benthic organisms may be affected. Microbiological contamination does not allow this water to be used for recreation and harmful substances discharged or released from the sediment (sediment – deposits) can affect the quality of aquatic life. The concentration of harmful substances can vary from chronic levels of acute toxicity for aquatic life;
5. The class of much polluted, hypertrophic water, which cannot be used for any purpose in its natural state. Water is without buffering capacity and its acidity is detrimental to many species of fish. Major problems arise in the oxygen regime, and the poverty of oxygen, leading to anaerobic conditions in the hypolimnion. Parsers are dominantly present compared to the producers. Fish and benthic species do not occur continuously. The concentration of harmful substances exceeds levels of acute toxicity to aquatic life.

Indicators for water classification into classes

Indicators for water classification into classes, organoleptic indicators: visible waste, visible colour, noticeable odour, true colour, turbidity and transparency (SPOF, 2017):

1. Indicators of acidity: value and alkalinity.
2. Oxygen mode indicators: dissolved oxygen, oxygen saturation, five – day biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand by potassium permanganate, total organic carbon.
3. Indicators of mineralization: suspended solids, total dry residue of filtered water (total dissolved solids)
4. Indicators of eutrophication: total phosphorus, total nitrogen, chlorophyll "a" primary production, level of saprobity, saprobity index and degree of biological productivity,
5. Indicators of microbiological pollution, probable number of thermo–tolerant coliform bacteria,
6. Radioactivity: total activity of liquid radioactive waste that can be poured from surface water during one year – water flows are calculated according to a special pattern
7. Harmful and hazardous materials: metals and their compounds, other inorganic parameters, phenols, hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, nitrated hydrocarbons, pesticides, other organic compounds.

Water in the Republic Macedonia and its contamination

From the 1970s, Macedonia has made rapid industrial development, which resulted in the creation of large amounts of industrial wastewater and most of the generated wastewater in our territory. High concentrations of heavy metals, such as lead, cadmium, zinc, mercury and nickel are found in industrial water discharged directly into rivers and these same dangerous heavy metals are deposited in river sediments (Markov, 2011).
Except for heavy metals, concentrations of toxic organic substances, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls as well as pesticides, food additives, pharmaceuticals, etc. can be found in industrial wastewater. All these dangerous compounds listed above cause mutations in living organisms, poisoning, reproductive disorders, and the weakening of the immune system in humans and aquatic animal forms. Despite the health threat of these toxic substances, industrial enterprises and factories do not take account of the wastewater that should be pre-treated before being discharged into the sewerage system and directly into nearby recipients. In our country, same as in all developed countries in the world, this is considered a misdemeanour and is punishable by law. Various pollutants affect the quality of the water in different ways. Industrial water should first be separated from the wastewater. They contain many toxic substances hazardous to human health and can cause great harm to the environment. Therefore, according to the law regulating water use, industries must pre-treat their wastewater in order to satisfy the acceptable standards before being discharged into the municipal sewer system or into the environment. In the Republic of Macedonia the primary need is the construction of treatment plants for waste fluids. The treatment plants for waterwaste by secondary treatment in our state are in Kumanovo, Berovo, Prespa, Sveti Nikole, Dojran, and Makedonski Brod, and the treatment plants in Prilep, Gevgelija, Gostivar, Strumica are under construction. The main goal is to improve water quality in the Republic of Macedonia. Industrial companies that are not connected to the water treatment system need to treat their wastewater with their own pre-treatment equipment or build their own treatment plants.
From a technical standpoint, the treatment plants are primarily designed to treat wastewater from households. The technology applied in the treatment plants is based on physical treatment and biological removal. The difference between wastewater from households and the industry is that household water has a high concentration of organic matter, while industrial wastewater has a number of contaminants (heavy metals, acids, alkalis, toxic substances, etc.).
The biological part of the technology can easily be damaged if the treatment plants, instead of just communal wastewater, also treat industrial water, which has other harmful substances in its composition. This shows that the technology in treatment plants should be adjusted for treating industrial wastewater and removing the harmful constituents before the biological treatment takes place, thus increasing the wastewater treatment cost. Sludge also represents a problem, particularly active sludge, which is the final product of wastewater treatment. This sludge is commonly used in agriculture as fertilizer, but when it is the final product of

the treatment of industrial waters, then its further use must be avoided, because its composition may contain residues of heavy metals.

## Conclusions

An important technical measure is to increase the efficiency of treatment plants, which would increase the opportunities for reuse of the water and decrease the treatment cost. Success in water protection can only be achieved with strong discipline responsibility, and respect of the legal regulations by all entities that use water. Regional plans must be developed for using and conditioning water, as well as municipal urban plans for future development that will take care of water use in accordance with the needs and possibilities, plans for water use in certain economic organizations which will incorporate the regulations for quantity, quality and ways of water use, the degree of contamination of water after its use, methods of purification, the quality of treated water and others. Specific centres used for monitoring water quality located in different economic entities should be connected to municipal centres which will monitor the situation and changes in water quality in the wider area, and these will be linked to a central control system (monitoring) at the state level, which will then have control over consumption and water quality within the country (WEF, 1996). Having the complexity of the interconnectedness of water, humans, economics and natural environment in mind, the promotion of scientific research in this area is of great importance. Today, the most economical method of wastewater treatment is biological treatment. Additional technologies are applied to satisfy the local regulation for the effluent when needed.
Based on the economic analysis of these project proposals and the purpose which is expected at the end of treatment, the best solution should be determined. Today's standards for drinking water and wastewater discharges are becoming tighter. In order to satisfy the set criteria, it is necessary to introduce new procedures, which would make wastewater treatment cheaper. Adapting the existing processes for wastewater treatment with stricter legislation criteria makes the entire procedure more expensive.

## References

Official Gazette of the Republic of Macedonia. Decree on classification of waters, Macedonia, no. 18 (1999).

Industrial Wastewater Management, Treatment and Disposal Task Force of the Water Environment Federation (2008): Industrial Wastewater Management, Treatment and Disposal, McGraw Hill, New York City, USA.

Lee C.C. (2007): Handbook of Environmental Engineering Calculations, McGraw Hill, New York City, USA.

Markov, Z. (2011): Waste Water Purification Systems, Skopje, Macedonia.

Operation of Wastewater Treatment Plants, Volume 1, 6th Edition, Chapter 6 (1988): "Trickling Filters; California State University, Sacramento.

SPOF (2017): Purification of Industrial Waste Water, Script - Faculty of Mechanical Engineering, Skopje, Macedonia, pp. 75 – 102.

WEF (1996): Water Environment Federation, Developing Source Control Programs for Commercial and Industrial Wastewater, WEF Press.

WEF (2008):Water Environment Federation, Operation of Municipal Waste Water Treatment Plants, McGraw Hill, New York City, USA.

Zlatanovski, T. (2017): Waste Fluids and Water Treatment Plants, Faculty of Mechanical Engineering, Skopje.

# ARSENIC IN EASTERN CROATIA – PROBLEMS AND SOLUTIONS

UDC: 628.161.2:546.19 (497.54)

**Iva Čobanković*, Mirna Habuda-Stanić**

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

*review*

## Summary

Groundwater in Eastern Croatia contains elevated concentrations of inorganic arsenic. The biggest well field in the area has an average arsenic concentration of 200 µg/L and it supplies the population of around 200,000 people with drinking water. Croatian Regulation has adopted guidelines from the European Council Directive for the maximum concentration limit (MCL) of 10 µg/L of As in drinking water. However, it has been estimated that almost 120,000 people drink water from that well field with a concentration of arsenic over 10 µg/L. To reduce the health risks associated with arsenic-contaminated water intake in Eastern Croatia it is important to develop proper strategies that will use one of the following technologies for arsenic removal: oxidation, coagulation-flocculation, adsorption, ion exchange or membrane technologies.

*Keywords:* drinking water, groundwater, arsenic removal, Eastern Croatia

## Introduction

The contamination of groundwater by arsenic has been reported all over the world and the largest poisoning of a population in history was in Bangladesh, where millions of people were exposed (Smith et al., 2000).
Some parts of Europe are affected by a high concentration of arsenic and it is estimated that around 600,000 people are exposed to the danger (Smedley and Kinniburgh, 2002). A summary of the recent research in the Pannonian basin can be found in Table 1. (Romić et al., 2011; Varsanyi and Kovacs, 2006; Lindberg et al., 2006; Papić et al., 2012).

**Table 1.** Maximum concentration of arsenic in countries of the Pannonian basin (Romić et al., 2011; Varsanyi and Kovacs, 2006; Lindberg et al., 2006; Papić et al., 2012)

| **Country/region** | **µg As/L** |
|---|---|
| Croatia | 610 |
| Hungary | 800 |
| Romania/Transylvania and Western Plain | 200 |
| Serbia/Vojvodina | 150 |

*icobankovic@ptfos.hr

The presence of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia's was confirmed almost 20 years ago and since then many studies were conducted to understand the biogeochemical cycling of As in the groundwater of the affected areas (Ujević Bošnjak et al., 2012). Ujević Bošnjak et al. (2013) have reported that elevated concentrations of arsenic in Eastern Croatia's groundwater are due to the geological composition of the soil. The analysis of drinking water in that area showed that the population of 200,000 people daily consume water with arsenic concentrations between 10 and 610 µg/L (Habuda-Stanić et al., 2007).
The European guidelines for arsenic in drinking water are in accordance with the WHO guidelines for the maximum concentration limit (MCL) of 10 µg/L (WHO, 2008; CD 98/83/EC, 1998). Croatian Regulation has adopted those guidelines, but it has been estimated that almost 120,000 people from the city of Osijek drink water with a concentration of arsenic over 10 µg/L (MCL) (NN 125/17 2017; Romić et al., 2011).
Arsenic causes largescale health effects through drinking-water exposure, including beverages that are made from drinking water (WHO, 2008). Exposure to arsenic can result in a variety of health problems in humans, including various forms of cancer (e.g. skin, lung, and bladder), cardiovascular and peripheral vascular disease, and diabetes (Hughes, 2002).
This paper represents a short overview of arsenic concentrations found in groundwater in the region of Eastern Croatia. It also describes the treatment technologies that have been applied at a full-scale level for the treatment of drinking water in the affected areas. The technologies for arsenic removal usually include the following processes: flocculation with microfiltration, adsorption on natural or synthetic materials, ion exchange, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and electrodialysis, which are predominantly based on arsenic peroxidation (Habuda-Stanić et al., 2015).

## Description of the study area

The study area of this research is Eastern Croatia. It is situated between the Sava, Drava and Danube rivers and it belongs to the southern brim of the Pannonian basin. The area comprises three geotectonic units: the eastern part of the Drava depression in the north, a part of the Slavonia-Srijem depression in the south, and the central Đakovo-Vinkovci plateau together with the Vukovar plateau (Ujević Bošnjak et al., 2012).
The groundwater of the region is characterized by high water hardness and it contains high concentrations of iron, manganese, ammonia, organic substances and arsenic (Habuda-Stanić et al., 2015).
In the past decade, many studies were conducted to understand the presence of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. A recent review of the literature on this topic found that the distribution of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia varies between <1 µg/L and >100 µg/L (Fig. 1) (Ujević et al., 2010).

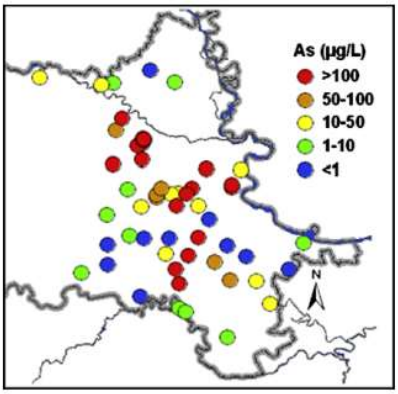



**Fig. 1.** Distribution of $As_{tot}$ in the groundwater of Eastern Croatia (Ujević et al., 2010)

The biggest well field in the region is "Vinogradi" and it has an average arsenic concentration of 200 µg/L. The variations in the mean concentration of As(tot) in the 18 water wells of the "Vinogradi" well field are shown in Fig. 2 (Habuda-Stanić et al., 2007; Romić et al., 2011).

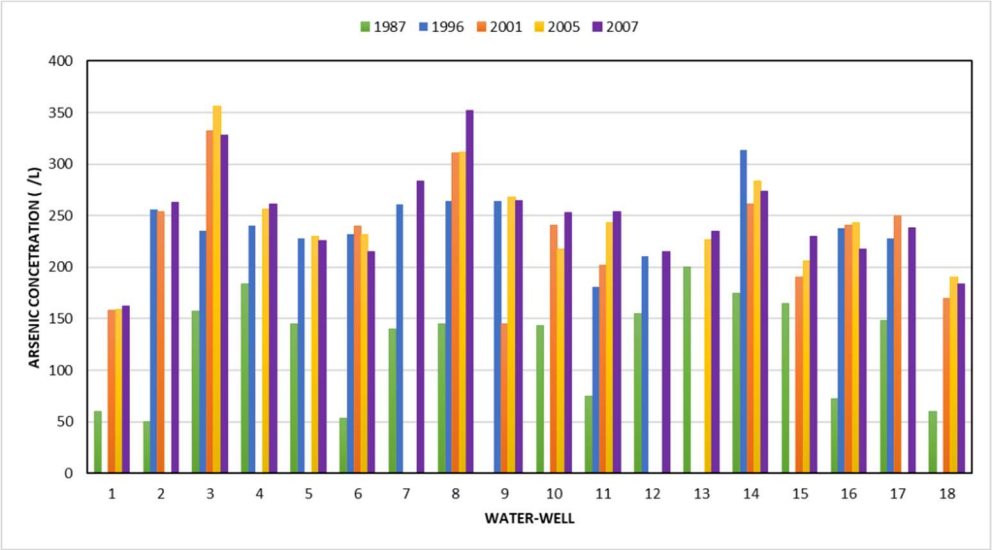



**Fig. 2.** Arsenic concentration (µg/L) in the groundwater resource of the "Vinogradi" well field

## Removal of arsenic

Arsenic is found widely in the earth's crust, in oxidation states of -3, 0, +3 and +5, often as sulphides or metal arsenides or arsenates (WHO, 2008). In natural waters, arsenic can be found in inorganic forms as oxidized trivalent arsenite [As(III)] or pentavalent arsenate [As(V)], mostly as $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $H_3AsO_3$ and $H_2AsO_3^-$ (Habuda-Stanić et al., 2008). The pH value and redox potential are the most important factors in the determination of the form of arsenic in water. In moderately reducing anaerobic environments (e.g., subsurface waters, reduced sediments), arsenic primarily exists as As(III). On the other hand, arsenate is prevalent in aerobic oxidizing environments, such as surface waters (WHO, 2011). Moreover, at lower pH values (<6.9) $H_2AsO_4^-$ is a dominant form, while at higher pH values the dominant form is $HAsO_4^{2-}$ (Fig. 3) (Habuda-Stanić et al., 2008).

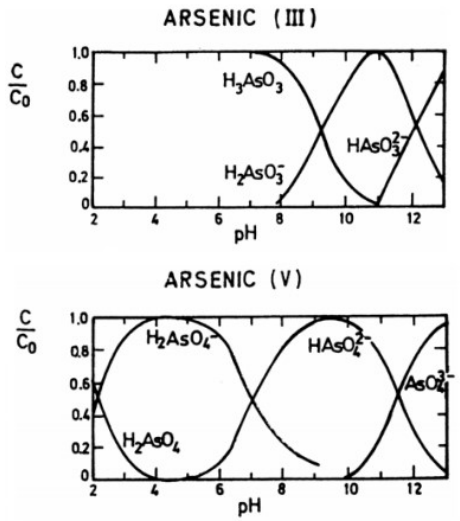



**Fig. 3.** The stability and predomination of arsenite and arsenate in the water as a function of pH (Gupta and Chen, 1978)

The chemistry and composition of arsenic-contaminated water are the major factors determining the removal of arsenic (Singh et al., 2015). By now many methods have been developed to manage arsenic pollution and other types of water pollution. The efficiency of arsenic removal depends on its valence. Arsenic is most effectively removed or stabilized when it is present as As(V), because As(III) is predominantly non-charged at the pH value below 9.2 (Fig. 3) (Jekel, 1994; Johnston and Heijnen, 2001).

Nicomel et al. (2015) reported several conventional technologies for arsenic removal from drinking water:

- oxidation (oxidation and filtration, photochemical oxidation, photocatalytic oxidation, biological oxidation, in situ oxidation etc.),
- coagulation-flocculation,
- adsorption (activated alumina, iron-based sorbents, zero-valent iron, indigenous filters, miscellaneous sorbents, metal organic frameworks etc.),
- ion exchange and
- membrane technologies (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis).

*Oxidation*

Oxidation is a reaction that reduces or oxidizes chemicals, thus changing their chemical form. In the case of arsenic removal, oxidation involves the conversion of soluble As(III) to insoluble As(V). However, oxidation alone does not remove arsenic from a solution, and it must be coupled with a removal process such as coagulation, adsorption or ion exchange (Johnston and Heijnen, 2001). Various oxidants are used in this process, such as atmospheric oxygen, chlorine, hydrogen peroxide, potassium permanganate and many other chemicals, as well as bacteria. Ahmed (2001) specified that the oxidation of As(III) with oxygen is a very slow process, which can take hours or weeks to complete. On the other hand, chemicals, such as chlorine, ozone, and permanganate, can rapidly oxidize As(III) to As(V) (Nicomel et al., 2015). Singh et al. (2015) emphasised that interfering substances present in water need to be considered before selecting the proper oxidant, as these substances can greatly affect and dictate the kinetics of As(III) oxidation.

*Coagulation-flocculation*

Coagulation and flocculation are among the most employed and documented techniques for arsenic removal from water (Johnston and Heijnen, 2001; Choong et al., 2007). The principle of this technology is that dissolved arsenic is transformed by the chemicals (coagulants) into an insoluble solid, which undergoes precipitation later (Habuda-Stanić and Kuleš, 2002). Solids are then removed from water by sedimentation and/or filtration. The most used coagulants are $Al_2(SO_4)_3$ and $FeCl_3$. They are equally effective in removing arsenic from water but their efficiency depends on the pH value.

One of the biggest problems of the coagulation-flocculation technology is the production of high amounts of arsenic-concentrated sludge and it is necessary to properly dispose of that sludge to prevent secondary pollution of the environment. Habuda-Stanić and Kuleš (2002) reported that these limitations make this process less feasible, especially in field conditions. Moreover, in Eastern Croatia, water supply systems of two towns, Vinkovci and Osijek, use groundwater processed by the coagulation–filtration method. The continuous optimization of key parameters during the water treatment in the Osijek Waterworks Company resulted

in the removal of up to 85% of total arsenic (from average 250 μg/L to average 40 μg/L) (Habuda-Stanić et al., 2007).

*Adsorption and ion exchange*

Adsorption is a process that uses solids as a medium for the removal of substances from gaseous or liquid solutions (Singh et al., 2015). The principle of adsorption is a separation of substances from one phase followed by their accumulation at the surface of the adsorbent. They are characterized by the use of natural and synthetic exchangers whose polymeric structures are saturated by various adsorbents, in order to increase efficiency (Habuda-Stanić et al., 2008). Recent studies reported a wide range of adsorbents, including activated carbon, minerals and biomaterials; although granular ferric hydroxide, as well as several Fe(III) oxides, such as amorphous hydrous ferric oxide, goethite and poorly crystalline hydrous ferric oxide, proved to be promising adsorptive materials (Habuda-Stanić et al., 2008; Hossain et al., 2005; Huang and Fu, 1984; Singh et al., 2002). This can be explained by the fact that there is a high affinity between inorganic arsenic species and iron (Gupta et al., 2012). Several advantages of adsorption are: relatively high arsenic removal efficiency (Singh and Pant, 2004; Mohan and Pittman, 2007), easy operation, and handling (Jang et al., 2008), cost-effectiveness (Anjum et al., 2011), and no sludge production (Singh et al., 2015). Moreover, ion exchange can be considered as a special form of adsorption and it involves the reversible displacement of an ion adsorbed onto a solid surface (ion exchange material) by a dissolved ion in solutions (Johnston and Heijnen, 2001). Ion exchange materials or ion exchange resins are commercially produced synthetic materials that can remove some compounds from water, most commonly those that cause hardness of water (Johnston and Heijnen, 2001). Ion exchange is also used for arsenic removal and its efficiency depends on the pH value of water, valence and the concentration of arsenic in water and the selectivity of ion exchange resins. Various strong-base anion exchange resins are commercially available (sulfate-selective resins, nitrate-selective resins and the most common are strongly basic resins in $Cl^-$ form) and thosecan effectively remove arsenate from a solution, producing effluent with less than 1 μg/L of arsenic, while arsenite, being uncharged, is not removed from solutions (Johnston and Heijnen, 2001). The disadvantages of ion exchange technologies are: low efficiency in the removal of As(III), a high concentration of $SO_4^{2-}$, Fe ions and other soluble substances can decrease the affinity of the exchanger for arsenic compounds (AWWA, 1999).

*Membrane technologies*

Membrane technologies are based on the preferential permeation or rejection of various solute molecules in a semi-permeable polymer or inorganic membranes (Maroulis and Saravacos, 2003). The driving force in this process is the difference in mechanical pressure between the feed and the permeate sides. Membrane filtration has the advantage of removing

many contaminants from water, including bacteria, salts, and various heavy metals (Johnston and Heijnen, 2001). Two types of membrane separation processes can be distinguished: low-pressure membranes (microfiltration – MF and ultrafiltration – UF) and high-pressure membranes (nanofiltration – NF and reverse osmosis – RO). RO and NF are used for arsenic removal due to appropriate pore size. Dissolved arsenic is in the 'metal ion' size range (Fig. 4). Moreover, RO can remove >99% of arsenic, while MF and UF in combination with coagulation-flocculation can remove 95% of arsenic.

Johnston and Heijnen (2001) reported several disadvantages of membrane technologies:

- high investment costs;
- membranes can be fouled by colloidal matter in the raw water, particularly organic matter, including iron and manganese;
- low water recovery rates (typically only 10-20% of the raw water passes through the membrane);
- treated water has very low levels of dissolved solids, and can be very corrosive, and deficient in minerals, which can include important micronutrients for humans.

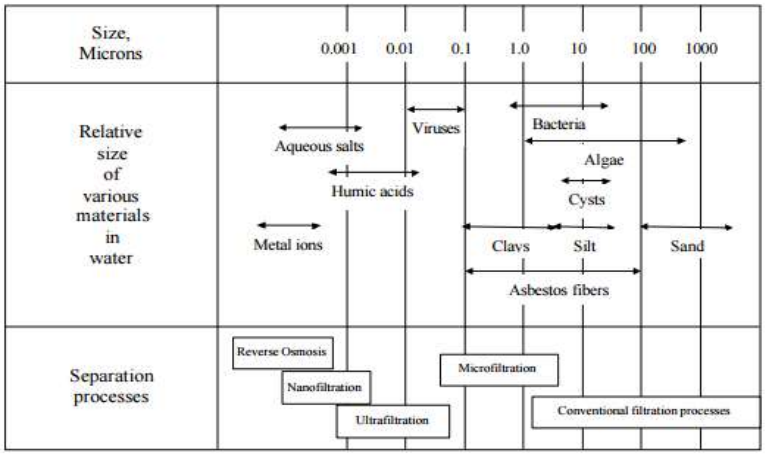



**Fig. 4.** The membrane separation spectrum (Johnston and Heijnen, 2001)

## Conclusions

This paper has summarized the major arsenic-affected areas of groundwater in the region of Eastern Croatia. Several studies have shown that the occurrence of arsenic in natural groundwater is due to the geological composition of soil and that it is not the result of anthropogenic influence.

The analysis of drinking water in the area showed that the population of 200,000 people daily consume water with arsenic concentrations between 10 and 610 µg/L. Long-term

intake of drinking water with elevated arsenic concentrations can cause the development of arsenicosis, the collective term for diseases caused by chronic exposure to arsenic.
Moreover, this review has explained the technologies that have been applied on a full-scale level for the treatment of drinking water in the affected areas. In Eastern Croatia, the water supply systems of two towns, Vinkovci and Osijek, are using groundwater that is processed by the coagulation–filtration method. However, all other water supply systems in Eastern Croatia are using rapid sand filtration for drinking water treatment, which has also resulted in high arsenic residuum.
In order to reduce the health risks associated with the intake of arsenic-contaminated water in the region of Eastern Croatia, it will be necessary to develop proper strategies that will use the technologies for arsenic removal which are described in this paper.

## References

AWWA (1999): Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. 5th Ed., McGraw-Hill, Inc., New York

Ahmed, M. F. (2001): An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. In: Proceedings of BUET-UNU international workshop on technologies for arsenic removal from drinking water, Dhaka, pp. 251–269.

Anjum, A., Lokeswari, P., Kaur, M., Datta, M. (2011): Removal of As(III) from aqueous solution using Montmorillonite. *JASMI,* 1 (2), 25–30.

Choong, T., Chuah, T., Robiah, Y., Gregory, K., Azni, I. (2007): Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview. *Desalination* 217, 139–166.

Gupta, S. K., Chen, K. Y. (1978): Arsenic Removal by Adsorption. *J. Water Pollut. Control Fed.* 50 (3), 493–506.

Gupta, A., Yunus, M., Sankararakrishnan, N. (2012): Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent for the removal of total inorganic arsenic from aqueous systems. *Chemosphere* 86 (2) 150–155.

Habuda-Stanić, M., Kuleš, M. (2002): Arsen u vodi za piće, *Kem. Ind.* 51, 7–8.

Habuda-Stanić, M., Kalajdžić, B., Kuleš, M., Velić, N. (2008): Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material. *Desalination* 229 (1-3), 1–9.

Habuda-Stanić, M., Kuleš, M., Kalajdžić, B., Romić, Ž. (2007): Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination* 210 (1-3), 157–162.

Habuda-Stanić, M., Nujić, M., Romić, Ž., Lončarić, A., Ergović Ravančić, M., Kralj, E. (2015): Arsenic preoxidation and its removal from groundwater using iron coagulants. *Desalin. Water Treat.* 56 (8), 2105-2113.

Hossain, S. P., Masud, K., Ananthraman, N. (2005): Studies on Arsenic (III) biosorption using *Thiobocillus* ferro-oxidants. *Ind. J. Env. Prot.* 25 (1), 76-96.

Huang, C. P., Fu, P. L. K. (1984): Treatment of As (V) containing water by activated carbon. *J. Water Pollut. Control Fed.* 56 (3), 233-242.

Hughes, M. F. (2002): Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol. Lett.* 133 (1), 1–16.

Jang, M., Chen, W., Cannon, F. (2008): Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 42 (9), 3369–3374.

Jekel, R. M. (1994): Removal of Arsenic in Drinking Water Treatment. In: Arsenic in the Environment: Part 1: Cycling and Characterization, Nriagu, J. O. (ed.), New York, John Wiley & Sons, Inc., pp. 119-132.

Johnston, R., Heijnen, H.(2001): Safe Water Technology for Arsenic Removal, http://archive.unu.edu/env/Arsenic/Han.pdf (14.5.2016.)

Lindberg, A. L., Goessler, W., Gurzau, E., Koppova, K., Rudnai, P., Kumar, R., Fletcher, T., Leonardi, G., Slotova, K., Gheorghiu, E., Vahter, M. (2006): Arsenic exposure in Hungary, Romania and Slovakia. *J. Environ. Monit.* 8 (1), 203–208.

Maroulis, Z. B., Saravacos, G. D. (2003): Membrane separation processes. In: Food process design, New York, USA: Marcel Dekker, Inc., pp. 460-493

Ministarstvo zdravlja Republike, Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/17, Službeni list Republike Hrvatske, 2017.

Mohan, D., Pittman, C. U. Jr. (2007): Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142 (1-2), 1–53.

Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., Du Laing, G. (2015): Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13(1), 62.

Official Journal of the European Communities, Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

Papić, P., Ćuk, M., Todorović, M., Stojković, J., Hajdin, B., Atanacković, N., Polomčić, D. (2012): Arsenic in tap water of Serbia's south Pannonian Basin and arsenic risk assessment. *Pol. J. Environ. Stud.* 21 (6), 1783–1790.

Romić, Ž., Habuda-Stanić, M., Kalajdžić, B., Kuleš, M. (2011): Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. *Appl. Geochem.* 26 (1), 37–44.

Singh, D. B., Tiwary, R. K., Tewary, B. K. (2002): Feldspar for the treatment of As (III) contaminated water. *J. Water Quality Res. Canada* 37 (4), 757-771.

Singh, T., Pant, K. K. (2004): Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Sep. Purif. Technol*. 36 (2), 139–147.

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V., Prasad, S. (2015): Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112, 247–270.

Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (5), 517–568.

Smith, A. H., Lingas, E. O., Rahman, M. (2000): Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bull World Health Organ* 78 (9), 1093-103.

Ujević, M., Duić, Ž., Casiot, C., Sipos, L., Santo, V., Dadić, Ž., Halamić, J. (2010): Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Appl. Geochem.* 25 (7), 1017–1029.

Ujević Bošnjak, M., Capak, K. , Jazbec, A., Casiot, C., Sipos, L., Poljak, V., Dadić, Ž. (2012): Hydrochemical characterization of arsenic contaminated alluvial aquifers in Eastern Croatia using multivariate statistical techniques and arsenic risk assessment. *Sci. Total Environ.* 420, 100–110.

Ujević Bošnjak, M., Casiot, C., Duić, Ž., Fazinić, S., Halamić, J., Sipos, L., Santo, V., Dadić, Ž. (2013): Sediment characterization and its implications for arsenic mobilization in deep aquifers of eastern Croatia. *J. Geochem. Explor.* 126–127, 55–66.

Varsanyi, I., Kovacs, L. O. (2006): Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. *Appl. Geochem.* 21 (6), 949–963.

World Health Organization (WHO) (2008): Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition. *World Health Organization*, Geneva.

World Health Organization (WHO) (2011): Arsenic in Drinking Water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO, Geneva, Switzerland.

# UREĐAJ ZA PRERADU VODE ZA PIĆE GRADA DUBROVNIKA

UDK: 628.16 : (282.24 Ombla) (497.584 Dubrovnik)

**Selma Čustović***

*Vodovod Dubrovnik d.o.o., Vladimira Nazora 19, 20000 Dubrovnik, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Vodoopskrbna mreža Grada Dubrovnika napaja se vodom iz izvorišta rijeke Omble. Pojava povišene mutnoće izvorišta, u posljednjih desetak godina, sve je učestalija, a maksimalno izmjerene vrijednosti su sve više. U cilju rješavanja problema, tijekom 2016. godine započeta je izgradnja uređaja za preradu pitke vode. Radi se o uređaju sa šest ultrafiltracijskih jedinica, ukupnog kapaciteta 490 l/s.

*Ključne riječi:* Ombla, Dubrovnik, uređaj za preradu vode za piće, mutnoća

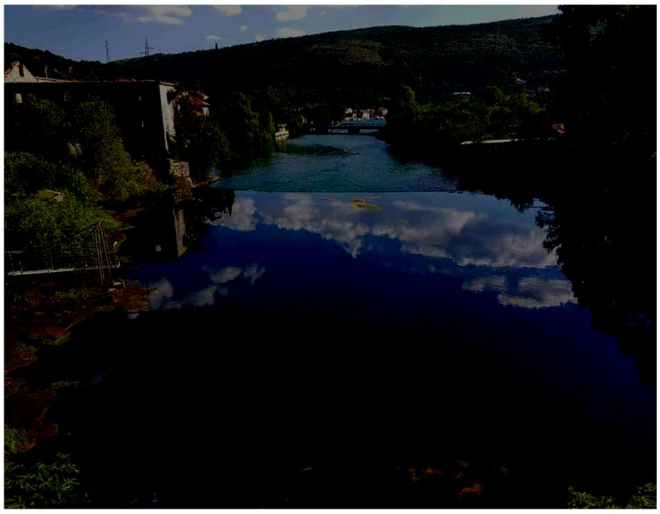
## Uvod

Rijeka Ombla (Slika 1) pripada jadranskom slivu i dalmatinskoj geografskoj regiji. Geopolitički, nalazi se na krajnjem jugoistočnom dijelu Republike Hrvatske, gdje pripada Dubrovačko-neretvanskoj županiji i području Grada Dubrovnika. Izvor Omble smješten je u podnožju strmog masiva Bjelotine, na nadmorskoj visini od 2 m. (Cukrov i Ozimec, 2014).

U okviru geotektonske strukture Dinarida, Ombla pripada području Paleoomble. Paleoombla je jedinstveno krško područje Dinarika, duboko okršene krške platforme Dinarida, kroz koju se oborinska voda šireg područja Popovog polja i Trebinja u Hercegovini podzemno drenira prema Jadranskom moru. (Cukrov i Ozimec, 2014).

Tridesetak metara od izvora rijeke Omble nalazi se mali slap visine 70-ak cm nakon kojeg Ombla utječe u Jadransko more u 5 km dugačkom zaljevu Rijeke dubrovačke kod mjesta Komolca. Vodotok rijeke je dugačak 30 m pa se smatra da je Ombla najkraća rijeka na svijetu. Od 30. rujna 1897. godine, kada su na izvoru Omble postavljene prve crpke, do danas, Ombla napaja Grad Dubrovnik vodom.

*selma.custovic@vodovod-dubrovnik.hr



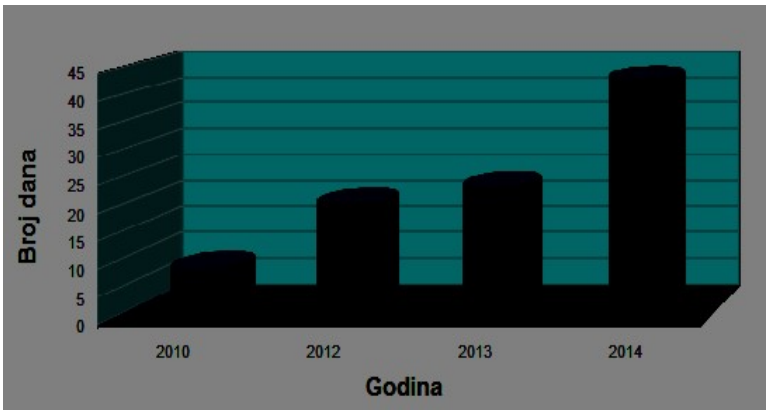
**Slika 1.** Rijeka Ombla
**Fig. 1.** River Ombla

*Kakvoća vode*

Povišena mutnoća izvorišta rijeke Omble (Slika 2), u posljednjih desetak godina, sve je učestalija. Slika 3 prikazuje broj dana u godini u kojima je zabilježena mutnoća vode iznad maksimalno dozvoljene koncentracije propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017).

**Slika 2.** Izvorište rijeke Omble tijekom povišene mutnoće (http://www.dulist.hr)
**Fig. 2.** The spring of river Ombla during the period with elevated turbidity (http://www.dulist.hr)

Zamućenje vode iznad dozvoljene vrijednosti, predstavlja veliki problem za sve potrošače vode na području Dubrovnika: voda nije za piće, prestaje isporuka vode brodarskim kompanijama, koje tijekom sezone pune tankove brodova vodom iz dubrovačkog vodoopskrbnog sustava, a hotelske kuće često nisu u mogućnosti koristiti vodu za pranje rublja.




**Slika 3.** Broj dana u godini s mutnoćom vode na izvorištu Omble iznad 4 NTU
**Fig. 3.** The number of days in the year with the value of water turbidity at the source of the river Ombla above 4 NTU

Tijekom povišenog zamućenja, svi sektori, službe i odjeli Vodovoda Dubrovnik d.o.o. poduzimaju mjere i postupke predviđene za nastalu situaciju, sukladno HACCP planu i ISO 22000:2005 normi; uključujući obavješćivanje javnosti, alternativnu isporuku vode za piće (Slika 4), pojačanu kontrolu uzoraka sirove vode i vode iz vodovodne mreže, pojačanu kontrolu dezinfekcije itd.

**Slika 4.** Alternativna opskrba pitkom vodom u suradnji s vatrogascima (http://www.dubrovniknet.hr)
**Fig. 4.** Alternative supply with drinking water in cooperation with firefighters (http://www.dubrovniknet.hr)

*Uređaj za preradu vode za piće*

U tijeku je izgradnja uređaja za preradu pitke vode na području vodospreme Komolac (Slika 5), a prerađenom vodom opskrbljivat će se potrošači užeg i šireg područja Grada Dubrovnika. Uređaj će sadržavati šest utrafiltracijskih jedinica te šest mehaničkih predfiltera koji će koristiti za predpripremu vode i zaštitu membrana od nečistoća. U sklopu uređaja grade se i dvije komore za sirovu vodu sa zasebnim volumenom od 740 $m^3$, crpna postaja za dostavu vode prema filterima, laboratorij za analizu kakvoće vode, trafostanica i vanjski dizel agregat za pričuvno napajanje te nadzorni centar za uspostavu sustava kontrole i daljinskog nadzora te sustav za dezinfekciju vode.
Također, u fazi izgradnje su i spojni cjevovodi za drugu fazu izgradnje uređaja tijekom koje će biti instalirani filtri s aktivnim ugljenom te spremnik za prerađenu vodu volumena 5000 $m^3$.

**Slika 5.** Građevinski radovi na izgradnji uređaja za preradu vode za piće grada Dubrovnika
**Fig. 5.** Construction of drinking water treatment plants in the town of Dubrovnik

## Zaključci

U tijeku je izgradnja uređaja za preradu vode za piće u cilju rješavanja problema učestale pojave povišene mutnoće vode s izvorišta Omble. Uređaj će vodu prerađivati primjenom metode ultrafiltracije uz prethodnu pripremu vode filtracijom na pješčanim filtrima. Izgradnja uređaja i primjena navede tehnologije obrade vode omogućit će konačno rješavanje problema učestale pojave povišenih vrijednosti mutnoća prerađene vode. Prema planiranom kapacitetu od 490 l/s uređaj za preradu vode za piće Dubrovnik bit će, za sada, najveći uređaj ovog tipa u Republici Hrvatskoj.

## Literatura

Cukrov, M., Ozimec, R. (2014) Prirodoslovne značajke rijeke dubrovačke (Omble), Zagreb, DMediArt d.o.o., pp. 21, 47 – 49.
Dubrovački tjednik, www.dulist.hr (pristup: 12.05.2017)
Dubrovnik net, www.dubrovniknet.hr (pristup: 12.05.2017)
Ministarstvo zdravlja (2017) Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017).

# DRINKING WATER TREATMANT PLANT IN THE TOWN OF DUBROVNIK

**Selma Čustović**

*Vodovod Dubrovnik d.o.o., Vladimira Nazora 19, 20000 Dubrovnik, Croatia*

*professional paper*

## Summary

The water supply network of the city of Dubrovnik is supplied by water from the source of the river Ombla. The appearance of turbidity during the last ten years is increasingly frequent, so with the aim to solve this problem, during the year 2016, construction of drinking water treatment plants was started. The drinking water treatment plants in the city of Dubrovnik will be supplied with six ultrafiltration units with a total capacity of 490 l/s.

*Keywords:* river Ombla, Dubrovnik, drinking water treatment plant, turbidity

# APPLICATION OF RAIN GARDENS IN ORDER TO IMPROVE WATER QUALITY IN NOVI SAD

UDC: 628.1.037 (497.11 Novi Sad)

**Amela Đurakovac[1*], Mirjana Sekulić[2]**

*[1]University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Department of Fruit Growing, Viticulture, Horticulture and Landscape Architecture, Trg Dositeja Obradovića 8, 21000 Novi Sad, Serbia*
*[2]University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Architecture and Urban Planning, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*

*review*

## Summary

Rain gardens are specially constructed, ecological systems, that are designed to absorb, filter and purify stormwater flowing from impermeable surfaces. Rain gardens are not just naturally "decoration", but the expression of attitude and an integrated form considerations of space, resource and element structure of vital importance for the functioning of urban and cultural landscape. Through the physical, biological and chemical processes, rain gardens filter large amounts of pathogens and heavy metals such as copper, lead, zinc and cadmium from stormwater, thereby reducing the pollution of rivers, lakes and the sea, that can seriously affect the environment and human health. As a result of increase of impermeable surfaces, Novi Sad faces with many negative impacts, some of which are reflected in reduced water quality. Implementation of rain gardens in Novi Sad, can improve the quality of the water and also reduce flooding of many parts of the city, during heavy rains because of their ability to absorb large quantities of water. In this paper will be shown the positive aspects of implementation of the rain gardens as natural biofilters, on micro and macro level, with a suggestion of their applications in the city of Novi Sad.

*Keywords*: rain gardens, Novi Sad, water quality, biofilters

## Introduction

In recent years, urban stormwater has become a major factor contributing to water pollution. This can be partially attributed to increased urban development. As land cover becomes urbanized, the percent of impervious land cover typically increases (Burton and Pitt, 2001). Impermeable cover does not allow infiltration to occur, with precipitation that normally infiltrates instead becoming overland runoff. Higher pollutant loads in stormwater containing heavy metals, nutrients, pesticides, sediment, and pathogens are associated with impervious land development and are factors in physical and biological impairments (Schueler, 2003). Rivers have became collectors of urban and industrial wastewater and the treatment processes have become a major urban problem that directly depends on population size, social relations and the development of the country and the region (Environmental

*amelly@hotmail.co.uk

Protection Agency, 2015). As a result of increase of impermeable surfaces, Novi Sad faces with many negative impacts, some of which are reflected in reduced water quality and flooded parts of the city after heavy rains (Fig. 1-3).

(1)

(2)

(3)

**Fig 1-3.** Typical scenario on the streets of Novi Sad after heavy rains (boulevard and residental streets)

Percentage of impermeable surfaces, which can be defined as a physical barrier to the passage of water, according to a study (City Development Institute, 2013/214) is estimated up to 60% in the city center. Around that, the wastewater of the city of Novi Sad is discharged directly into the Danube River without previous purification. Data from the literature states that the total quantity of wastewater from industry in the Autonomous Province of Vojvodina is purified by only 10%, while registered for more than 500 contaminants (Provincial Secretary for urban planning, construction, and the Environment, 2015). Many researches indicated that there are worrying concentrations of harmful pollutants in the wastewater of Novi Sad, like selenium (Se), chromium (Cr), zinc (Zn), copper (Cu), mercury (Hg), cadmium (Cd) and cyanides (CN-) (Miloradov et al., 2014). The total organic load of wastewater generated in the city of Novi Sad industry accounts for 8.4%, calculated over BPK5 or 9.9%, calculated over the HPK. The poor condition of the water quality of rivers and channels of the Autonomous Province of Vojvodina is reflected in the data of 59% of samples that can be categorized as very poor and poor quality (Ministry of Agriculture and

Environment, 2015). Thus previous untreated wastewater is dangerous for the environment, especially if there is a common sewer system for treatment of wastewater and stormwater as is the case in the city of Novi Sad. Stormwater as a part of wastewater carries a high concentration of pollutants, especially heavy metals, which may be toxic to humans, not only at high concentration but also at low concentrations, over long periods of chronic exposure may have a latent effects (Hong et al., 2006). Stormwater is rainwater that flows across the impermeable surfaces such as roofs and paved areas like roads, driveways, footpaths or yards, into the stormwater system (Environmental Protection Agency, 2015). The rain collected in the storm drain goes directly to local lakes, rivers, and streams without treatment. The most commonly separated pollutants in stormwater according to Tangahu et al. (2011) can be divided into organic and inorganic substances and heavy metals, hydrocarbons, especially polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrogen (N) and phosphorous (P), chromium (Cr), zinc (Zn), nutrients, chloride, bacteria, oxygen-demanding substances, and hydrocarbons. The first flush of large rain events is considered to be the dirtiest, because represent the majority of runoff in temperate climates, as it washes off the material that has accumulated on impervious surfaces like roofs and streets, since the last rainfall, such as bacteria and pathogens originating from insects, birds, small mammals (bats, possums, squirrels, rats, and so forth), and small reptiles or amphibians, as well as heavy metals (Novak et al., 2014). Concentration of pollutants from runoff particularly increases on the non-metallic roofs. These amounts can range from 33 mg/l for copper, 61 mg/l for zinc and 24 mg/l for lead (Erickson et al., 2013). Chromium (Cr), which is also isolated as a contaminant from water runoff from the roof, at elevated concentrations is mutagen, teratogen, and carcinogen (Pitt and Lalor, 2000). Gutters material can also contribute significant amounts of zinc and aluminum (Erickson et al., 2013). Pollutants which are most often identified on the roads, are also metals, such as lead (Pb), zinc (Zn), cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr), nickel (Ni), paint, preserved wood, oil and grease much of which resulting from vehicle emissions, and polyaromatic hydrocarbons (PAH's) which represent a special group of highly carcinogenic materials (Hong et al., 2006). According to Dierkes et al. (2000) nitrogen and phosphorous in rain are not dangerous for soil and groundwater, but are harmful for recipients.

## Improving water quality with rain gardens

Over the past decades, water pollution became a global problem, with increasing attention focused on the needs for cheaper, more efficient and sustainable technologies for wastewater treatment which have been based on ecological principles and technologies representing the natural purification wastewater system, because heavy metals can be removed through various processes of phytoremediation (Melbourne Water, 2015). Bioretention systems, or variations such as biofiltration systems and rain gardens, have become one of the most frequently used stormwater management tools in urbanized watersheds. Water biofiltration is the process of improving water quality by filtering stormwater through biologically

influenced media (Payne et al., 2015). Biofilters have the ability to remove pollutants such as metals, solids, oils and grease, nutrients, and pathogens through a myriad of physical, physicochemical, and biological processes (Payne et al., 2015). Their performance and high efficiency in the removal of pollutants has been proven in many laboratory researches, and also in the monitoring reports for system that have been already installed for each specific pollutant (Table 1).

**Table 1.** Reported pollutant removal performance of bioretention systems. Efficiency of removal of pollutants with bioretention systems. Modifed according to: Prince George's County (MD) Government (2002) and Uncapher and Woelfle-Erskine (2012)

| Parametar | % Removal (Prince George's County (MD) Government (2002) | % efficiency of removing contaminants only with the rain gardens (Unchaper and Woelfie-Erskine, 2012) |
|---|---|---|
| **TSS** | 97 | |
| **TP** | 35-65 | |
| **TN** | 33-66 | |
| **Cu** | 36-93 | 43-97 |
| **Pb** | 24-99 | 70-95 |
| **Zn** | 31-99 | 64-95 |
| **Oil & Grease** | 99 | |
| **Bacteria** | 70 | |

Laboratory research by Henderson et al. (2007) for testing the effectiveness of the removal of nitrogen, phosphorus and carbon, for biofilter constructed with the use of different types of substrate, have demonstrated the effectiveness of the removal of nitrogen in the range of 63-77%, 85-94% of phosphorus. Blecken et al. (2009) also showed a high level of heavy metal removal, in the amount of 95%, with the greatest accumulation in the top layers of soil. The results of research by Zhang et al. (2011) also showed similar results to the success of the removal of nitrogen in the range 59-83% and 28-71% phosphorus. This metal can be removed by biofilters particularly in the top 30 cm of the media (Hatt et al., 2007).

In order to improve the water quality of Novi Sad, rain gardens as specially constructed, ecological systems, that are designed to absorb, filter and purify stormwater flowing from impermeable surfaces, can be applied. Novi Sad as a city has a need for low energy treatment technology with the potential to provide both water quality and quantity benefits especially because of the conservation of the Danube River. When runoff is discharged directly without previous retention and treatment, whole ecosystem can be affected (Environmental Protection Agency, 2015). Biofiltration technology can be applied to various catchment sizes and landscape settings, from street trees and private backyards to street-scale applications and car parks, up to larger regional stormwater treatment systems, including those in public parks and forested reserves (Payne et al., 2015). In rain gardens, the soil-filtered water

captured by the drain tile or perforated pipe collection system is then delivered downstream in the conveyance system or to recepient (Erickson et al., 2013). Traditional systems of curbs, gutters, and storm drains carry stormwater runoff directly to local streams and rivers without any bioretention or filtering of runoff. Unlike traditional systems, biofiltration systems mimic the processes of self-cleaning which are present in the natural environment, a symbiotic relationship between the plants, micro-organisms, substrate, and water (Ambrose and Winfrey, 2015). The only difference is that the natural processes are slower, while in this case they are accelerated.

## Application of rain gardens in the territory of Novi Sad

On the territory of Novi Sad there is no detailed study on the impact and the amount of pollution caused by stormwater but as stated above, there are studies and researches that show that the wastewater on the territory of Novi Sad is polluted and that the water quality is generally low. Therefore it is necessary to reduce stormwater runoff volumes and increase the quality of runoff before it enters into the receiving water bodies. Water quality and water-supply in Serbia are linked primarily to inadequate environmental management in 20th century, the poor economic situation in the country, as well as insufficient investment. Because of that it is from great importance to improve the quality of water with the reduction discharge of untreated industrial and municipal wastewater (Kristoforović-Ilić, 2005). Introduction of rain gardens as a system for improvement the quality of the water in Novi Sad is a challenge, since there are no examples of rain gardens in Serbia. In order to implementation of these these systems to become a practice, detailed examination of the existing conditions, informing the public about these systems and the study of technical guidance and advices from various regulatory strategies, guidelines and technology standards around the world would be the first step for implementation of water quality improvement projects, respectively rain gardens projects. It is necessary to locate the potential sites for "treatment" with rain gardens.

Rain gardens can have a wide range of implementation, both in private and public places or may be divided into commercial and municipal rain gardens and private rain gardens. In urban conditions of Novi Sad, rain garden can be implemented along the streets with the broad cross-section (boulevards) or medians, center lanes, parking lots etc. especially in parts of the city that are flooded after heavy rains, mostly major roads, parkings and residential streets (Fig. 1-2) or sited to capture runoff from a downspout or a patio (Đurakovac and Sekulić, 2017). In this case rain garden mitigate the amount of water that flows after heavy rains by absorbing it and also purify it before it goes to local river. Also, it is necessary to carry out street typology, based on the disposition, longitudinal and cross section, length, width, frequency, its importance, the functionality, presence of greenery, position, spatial design, presence of information etc. The next step would be analysis of groundwater, installation and infiltration capacity of the soil and finally, sizing system with a catchment area (site acceptance of water), as well as indigenous plant materials, which will be applied in these systems. When it comes to the overall look of plants, along with the appropriate environmental conditions, it is essential that they fit into the surrounding

context. Lower growing vegetation is generally preferred, especially for use around the street and parking lot. If the soil determines a high water permeability, which depends on the mechanical composition of the soil structure, soil compaction, it is suitable for the installation of rain gardens. Choosing plants for rain gardens is of great significance due to chemical, biological and physical properties of plants and soil, by which they perform their functions (Uncapher and Woelfle, 2012).

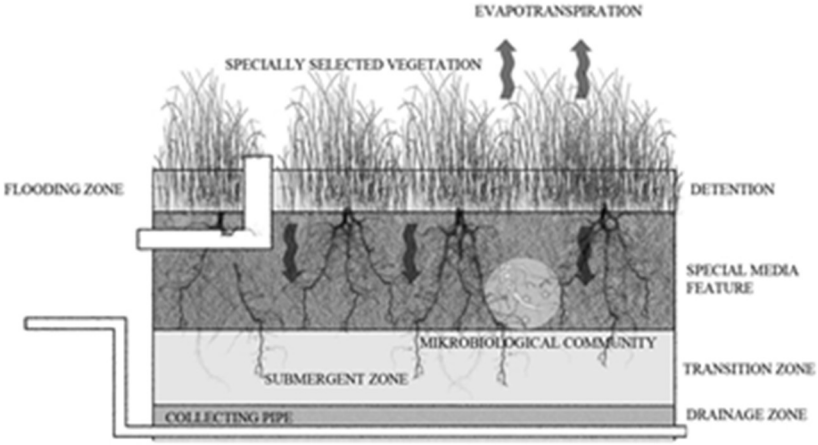



**Fig 4.** The cross section of biofiltracion system (or rain garden). Modified by authors according to Payne et al. (2015).

When choosing plants for rain gardens, preference is given to native plants, mainly because of resistance to pests and diseases and adaptation to the environmental conditions. Rain gardens are shaped in the form of mild depression, in order to receive as much water to infiltrate into the soil. A cross-section of typical rain garden (biofiltration system) is shown in Fig. 4. Examples of implemented rain gardens are given in Fig. 5-7.

**Fig 5-7.** Examples of rain garden implementation: (5) Bureau of Transportation's Sandy Boulevard; (6) Brisbane City Hall Rain Garden and (7) Rain garden in San Francisco (Source: Bureau of environmental services Portland ; American society of landscape architects)

## Conclusions

It can be concluded that the positive aspects of implementation of the rain gardens as natural biofilters, on micro and macro level in the territory of Novi Sad, according to on the basis of rain gardens properties will be reflected in: increasing the amount of water filtering into the ground, which recharges groundwater and helps reduce the amount of pollutants washing off to lakes and streams; helping protect communities from flooding and drainage problems and reducing the need for stormwater treatment facilities; helping protect Danube River; protection of the water quality draining from urban development and providing valuable wildlife habitats (Tornes, 2005; Dunnett and Clayden, 2007).

Based on the above facts, city of Novi Sad has a need for sustainable technologies for wastewater treatment. These systems, which have proved to be highly effective are necessary to reduce the negative impact on the overall city environment. The application of these sustainable systems on micro and macro level, can mitigate the pollution of groundwater and surface water. The adoption of guidelines of positive examples of implementation of rain gardens system in the world, Novi Sad can develop the methodology of designing these systems. Many studies, reports, handbooks, technical manuals and monitoring reports about rain garden implementation that offer guidelines about designing and maintenance for rain gardens, like manuals at the US Environmental Protection Agency website, or reports at the Bureau of Environmental Services, Portland, as well as other literature about rain gardens, can serve as an example and inspiration for implementation of rain gardens in the city of Novi Sad.

## References

Ambrose, R. F., Winfrey, B. K. (2015): Comparison of stormwater biofiltration systems in Southeast Australia and Southern California. Wiley Interdisciplinary Reviews: Water, 2(2), 131-146.

Blecken, G. T., Zinger, Y., Deletić, A., Fletcher, T. D., Viklander, M. (2009): Influence of intermittent wetting and drying conditions on heavy metal removal by stormwater biofilters. *Water Res.* 43(18), 4590-4598.

Burton Jr, G. A., Pitt, R. (2001): Stormwater effects handbook: A toolbox for watershed managers, scientists, and engineers. CRC Press.

Dierkes, C., Göbel, P., Benze, W., Wells, J. (2000): Next generation water sensitive storm water management techniques. In Proceedings of the second national conference on water sensitive urban design (pp. 2-4).

Dunnett, N., Clayden, A. (2007): Rain gardens: managing water sustainably in the garden and designed landscape. Timber Press (OR).

Đurakovac, A., Sekulić, M. (2017): (LID) practice: use of permeable materials on urban areas of Novi Sad. In Proceedings of the 5th international conference Contemporary achievements in civil engineering April, Subotica, Serbia, Paper No. 86, p.p 813-821.

Environmental Protection Agency (2015): Urban Waste Water Treatment in 2015. Available at: https://www.epa.ie/pubs/reports/water/wastewater/2015%20urban%20waste%20water%20report_Web%20Version.pdf.

Erickson, A. J., Weiss, P. T., Gulliver, J. S. (2013): Maintenance of stormwater treatment practices. In Optimizing Stormwater Treatment Practices (pp. 265-283). Springer New York.

Hatt, B. E., Deletic, A., Fletcher, T. D. (2007): Stormwater reuse: designing biofiltration systems for reliable treatment. *Water Sci. Technol.* 55(4), 201-209.

Henderson, C., Greenway, M., Phillips, I. (2007): Removal of dissolved nitrogen, phosphorus and carbon from stormwater by biofiltration mesocosms. *Water Sci. Technol.* 55(4), 183-191.

Hong, E., Seagren, E. A., Davis, A. P. (2006): Sustainable oil and grease removal from synthetic stormwater runoff using bench-scale bioretention studies. *Water Environ. Res.* 78(2), 141-155.

Kristoforović-Ilić, M. (2006): Water quality: Legislation-our country and European Union. Srpski arhiv za celokupno lekarstvo, 134 (Suppl. 2), 150-156.

Melbourne Water. (2005): WSUD Engineering Procedures, CSIRO, Melbourne.

Miloradov,V, M., Mihajlović, I., Vzviurska, O., Cacho, F., Radoniv, J., Milic, N., Spanik, I. (2014): Impact of wastewater discharges to Danube surface water pollution by emerging and priority pollutants in the vicinity of Novi Sad, *Fresen. Environ. Bull.* 23(9), 2137-2145.

Ministry of Agriculture and Environmental Protection. (2015) Water Serbia - At a time of adaptation to climate change. (http://www.sepa.gov.rs/download/Vode_Srbije.pdf (downloaded in February 2017.).

Tornes, L. H. (2005): Effects of rain gardens on the quality of water in the Minneapolis-St. Paul metropolitan area of Minnesota, 2002-04 (No. 2005-5189). US Geological Survey (https://pubs.usgs.gov/sir/2005/5189/PDF/SIR2005_5189.pdf).

Novak, C. A., Van Giesen, E., DeBusk, K. M. (2014): Designing rainwater harvesting systems: integrating rainwater into building systems. John Wiley & Sons.

Payne, E.G.I., Hatt, B.E., Deletic, A., Dobbie, M.F., McCarthy, D.T., Chandrasena, G.I. (2015): Adoption Guidelines for Stormwater Biofiltration Systems, Melbourne, Australia.

Pitt, R., Lalor, M. (2000): The role of pollution prevention in stormwater management. Models and applications to urban water systems, Monograph, 9, 1-20.

Provincial Secretariat for Urban Planning, Construction and Environmental Protection. (2015): The use and the treatment of municipal industrial waste waters in the Republic of Serbia. (http: //vvv.ekourb.vojvodina.gov.rs/sites/default/files/manual/KORISCENJE%20I%20TRETMAN%20KOMUNALNIH%20I%20INDUSTRIJSKIH%20OTPADNIH%20VODA.pdf).

Schueler, T. (2003): Impacts of impervious cover on aquatic systems. Center for Watershed Protection. Ellicott City, MD.

Team of designers (2013/14): Study on the impacts of flooding and reducing the runoff of rainwater from the urban area of Novi Sad. City Development Institute, Novi Sad.

Tangahu, B. V., Sheikh Abdullah, S. R., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., Mukhlisin, M. (2011). A Review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2011(16), 1-31.

Uncapher, A., Woelfle-Erskine, C. (2012): Creating Rain Gardens: Capturing the Rain for Your Own Water-Efficient Garden. Timber Press.

Zhang, Z., Rengel, Z., Liaghati, T., Antoniette, T., Meney, K. (2011): Influence of plant species and submerged zone with carbon addition on nutrient removal in stormwater biofilter. *Ecol. Eng.,* 37(11), 1833-1841.

# NOVI POGLEDI NA POVEZANOST REŽIMA CRPLJENJA I POTROŠNJE VODE ZA PIĆE U NASELJIMA

UDK: 628.1(1-2)

**Bojan Đurin, Lucija Baić*, Sanja Kovač**

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

*stručni rad*

## Sažetak

Potrošnja, odnosno potreba za vodom jedan je od čimbenika koji definiraju režim crpljenja vode za piće u crpnim stanicama. Zajedno s vodospremom, navedeno definira tlačne uvjete u vodoopskrbnom sustavu naselja. Modeliranje režima crpljenja i potrošnje vode u vodoopskrbnom sustavu podrazumijeva analizu velikog skupa podataka, čiju funkcionalnu ovisnost ponekad nije lako utvrditi. Početak, odnosno trajanje crpljenja kao i utjecaj maksimalne dnevne potrebe za vodom nisu jednoznačno i linearno povezane ovisnosti. Ovaj rad predstavlja i analizira navedenu problematiku. Pri tome se nastoji izraditi matematički model koji će prikazati povezanost volumena vodospreme s režimom crpljenja i potrošnje vode u naselju. Svrha analize predstavljene problematike je istražiti kako i na koji način navedeni režimi utječu na volumen vodospreme kao varijable odlučivanja u vodoopskrbnom sustavu.

*Ključne riječi:* crpljenje vode, potrošnja vode, crpna stanica, vodosprema, vodoopskrbni sustav

## Uvod

U svakom pogledu ljudskog života, voda je neophodna za život i za odvijanje ljudskih djelatnosti. Samim time, stalno se pokušava unaprijediti korištenje vode, a pogotovo u svrhu vodoopskrbe stanovništva. Iz tog razloga ovaj rad pokušava prikazati nove poglede na povezanost crpljenja i potreba vode za piće. Potrošnja odnosno potreba za vodom jedan je od čimbenika koji definiraju režim crpljenja vode za piće u crpnim stanicama. Zajedno sa vodospremom, navedeno definira tlačne uvjete u vodoopskrbnom sustavu naselja. Modeliranje režima crpljenja i potrošnje vode u vodoopskrbnom sustavu podrazumijeva analizu velikog skupa podataka, čiju funkcionalnu ovisnost ponekad nije lako utvrditi. Početak, odnosno trajanje crpljenja kao i utjecaj maksimalne dnevne potrebe za vodom nisu jednoznačno i linearno povezane ovisnosti. Urbani vodoopskrbni sustavi (UVODS) su prirodni, modificirani i od strane ljudi izgrađeni elementi kruženja urbanih voda, koji se mogu naći u gradovima (Đurin, 2014). Vodosprema je glavni funkcionalni element, odnosno varijabla odlučivanja takvog sustava te mora imati potreban volumen, mora osigurati kontinuitet opskrbe, mora biti vodonepropusna i mora sačuvati proizvodnu kakvoću vode. Također vodosprema mora biti ekonomski prihvatljiva za gradnju, održavanje i rad. Ulaz

*lucija.baic@gmail.com

vode u vodospremu moguće je kontrolirati radom crpne stanice koja se koristi za transport vode s jedne na drugu kotu. S druge strane izlaz vode iz vodospreme nije moguće kontrolirati jer on ovisi o navikama i standardu stanovništva. Svrha ovog rada je istražiti kako i na koji način režim crpljenja vode te maksimalna dnevna potrošnja vode u naselju utječu na volumen vodospreme kao varijable odlučivanja u UVODS-u. Također se želi izraditi matematički model koji će prikazati povezanost volumena vodospreme s režimom crpljenja i potrošnje vode u naselju.

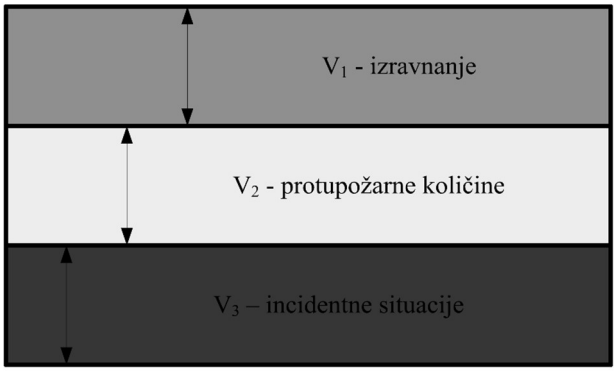
Pregled dosadašnjih istraživanja

U literaturi, brojnim projektima i analizama provedenim na konkretnim problemima vezanim uz potrošnju vode odnosno električne energije u vodoopskrbnim sustavima obrađen je utjecaj režima crpljenja vode na tehnološke i ekonomske karakteristike cijelog UVODS-a i njegovih pojedinih dijelova, što će se prikazati u ovom poglavlju.
Analizirani primjer studije slučaja u Danskoj pokazao je značajnije razlike u prodajnim cijenama energije po pojedinom satu tijekom dana. U ovom slučaju, pretpostavlja se da se brzine crpljenja prilagođavaju satnim potrebama za vodom unutar dana. U svakom pojedinačnom satu, optimalna brzina crpljenja određuje se na temelju sadašnje prodajne cijene električne energije, količine vode u vodospremi i potrebi (količini) vode tijekom dana (Bauer-Gottwein et al., 2016).
U primjeru studije slučaja u Velikoj Britaniji ustanovljeno je da s hidrauličkog i ekonomskog stajališta crpljenje s povećanim kapacitetom u razdoblju izvan tzv. "špice" odnosno razdoblja najveće potrošnje električne energije je optimalno zbog ravnomjernije raspodjele potrošnje energije (Saadeldin & AbdelMeguid, 2011). Isto je pokazano i u (Giustolisi et al, 2013). Također je u (Saadeldin & AbdelMeguid, 2011) pokazano da zbog eventualnog povećanja snage crpke treba osigurati dovoljan volumen vodospreme.
U radu (Nitivattananon et al, 1996) utvrđeno je da kod konstantnih brzini okretanja radnih kola crpke, mogu postojati i ograničenja u broju uključenja odnosno isključenja, čime je prikazan problem privremenog rada crpki.
Za slučaj četiri grada u Indiji, utvrđeno je da se potrošnja vode znatno ne mijenja uz kontinuiranu vodoopskrbu, pod uvjetom da se potražnja za vodom zadovolji isprekidanim crpljenjem vode. Čak i kratko trajanje opskrbe vodom pod dovoljnim potrebnim tlakom može zadovoljiti potrebu za vodom bolje nego dugotrajno crpljenje uz manji tlak. Potrebno je analizirati, odnosno utvrditi režim potrošnje vode za područja siromašnih područja, kao i manjih i većih gradova kako bi se došlo do općeg zaključka o potrebi za vodom tijekom povremene i konstante opskrbe vodom (Andey & Kelkar, 2009).
Pregled literature, odnosno istraživanja, naveden u ovome poglavlju opravdava analizu teme ovog rada. U vodoopskrbnom sustavu, crpne stanice predstavljaju najveće operativne troškove, a samim time i najveće potrošače energije (Yu et al, 1994), što potvrđuju (Scarpaa et al., 2015) i (Margeta, 2010). Kako do sada nije analizirana veza između promjene režima crpljenja i njegovog utjecaja

na veličinu crpne stanice i vodospreme, ovim radom značajno bi se pridonijelo utvrđivanju funkcionalnih zavisnosti između navedenoga.

Dimenzioniranje vodosprema i crpnih stanica

Dimenzioniranje vodosprema se radi za jednodnevno izravnanje u danu maksimalne potrošnje vode tijekom razmatrane godine. U pravilu, dimenzije se određuju za različita planska razdoblja, kao što su početno razdoblje rada, krajnje plansko razdoblje i karakteristična međurazdoblja, od početnog do krajnjeg. U nastavku je na Slici 1 prikazan raspored volumena te režim trošenja vode u vodospremi.




**Slika 1.** Raspored volumena i hijerarhija trošenja vode u vodospremi (Đurin, 2014)
**Fig. 1.** Volume disposition and hierarchy of water consumption in water reservoir (Đurin, 2014)

Dimenzioniranje se obično obavlja grafički ili numerički odgovarajućim postupkom u skladu s potrebama, odnosno traženom preciznošću proračuna i kakvoćom ulaznih podataka.
Metoda koju je još 1883. predložio Ripl (Margeta, 2010) govori da u slučaju kad je poznat režim dotjecanja i istjecanja u grafičkom ili numeričkom obliku, potrebni volumen vodospreme može se izračunati metodom integralne krivulje. To se odnosi na proračun maksimalnog odstupanja između uzastopnih ispuštanja iz vodospreme $Qiz_t$ i dotjecanja u vodospremu $Qul_t$. Ukoliko se pretpostavi da je $V_t$ pozitivna ili negativna razlika ($Qul_t$ - $Qiz_t$) u vremenu $t$, maksimalna će vrijednost razlike između ispuštanja i dotjecanja u vremenu $t = t_1$ do $t = T$ biti jednaka:

$$V_t^* = max\left(\sum_{t=t_1}^{j} V_t\right); \quad t_1 \le j \le T \tag{1}$$

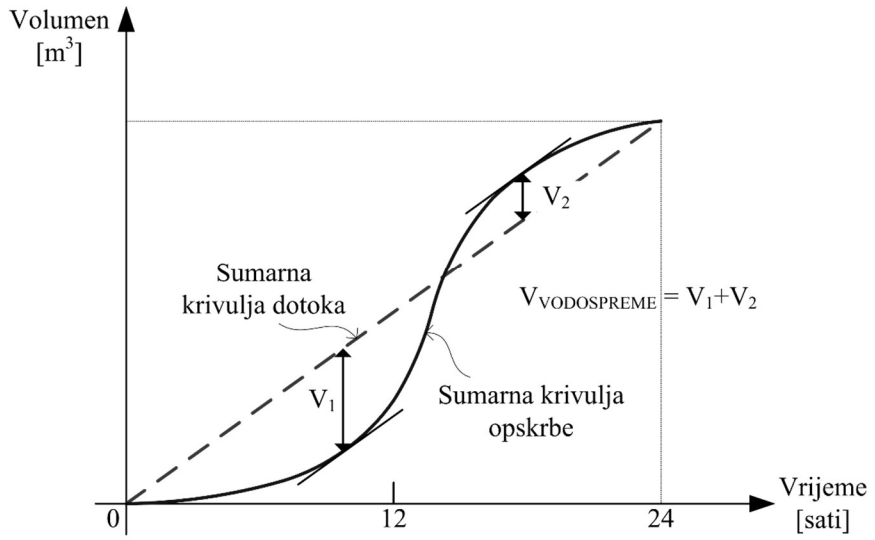
Tražena potrebna veličina bazena $V$ bit će jednaka najvećoj razlici $V_t^*$ odnosno:

$$V = max\left(V_t^*\right); \quad 1 \le t \le T \tag{2}$$

Na osnovi prethodnih jednadžbi može se reći da je:

$$V = max\left[\sum_{t=1}^{j}\left(Qul_t - Qiz_t\right)\right],\ 1 \le t \le j \le T,\ T = 24\ h \qquad (3)$$

Navedeno vrijedi samo ako u analiziranom vremenu ($t_1$ - $T$) istjecanje iz vodospreme u prosjeku nije veće ili manje od prosječnog dotjecanja, što je slučaj vodosprema u naselju. U grafičkom postupku, što je prikazano na Slici 2, to je maksimalna razlika između ordinata zbirne krivulje istjecanja i dotjecanja ($V = V_1 + V_2$).




**Slika 2.** Grafičko određivanje volumena vodospreme; dotok konstantan 24 sata (Margeta, 2010)
**Fig. 2.** Graphic determination of water reservoir volume; constant flow during 24 hours (Margeta, 2010)

Numerički proračuni uglavnom koriste različite simulacijske tehnike (pojednostavljenja) koristeći jednadžbu volumena rezervoara:

$$V_{t+1} = V_t + Qul_t - Qiz_t \qquad (4)$$

gdje je:

$V_{t+1}$ = volumen na kraju vremenskog koraka $t$;
$V_t$ = volumen na početku vremenskog koraka $t$;

$Qul_t$ = dotok u vremenskom koraku $t$;
$Qiz_t$= istjecanje (sva istjecanja) u vremenskom koraku $t$.

Veličina potrebnog volumena se dobije kao:

$$V = max[V_{t+1}] \tag{5}$$

uz uvjet da je $V_0 = 0$, odnosno da je vodosprema na početku prazna.

Takvim simulacijskim postupkom se unose sva ograničenja (dimenzije izlaza, raspoloživa visina itd.) i uvjeti koji vladaju na dotičnoj lokaciji, kako bi se u najvećoj mjeri oponašalo stvarno stanje. Primjenom ovakve jednostavne simulacijske jednadžbe bazena može se analizirati veliki broj varijantnih rješenja i odabrati optimalno rješenje.
Da bi transportirali vodu s jednog mjesta na drugo, koristi se crpna stanica. Uglavnom on transportira vodu s niže kote na višu. U UVODS-u ona najčešće se koristi za transport vode od zahvata do postrojenja za preradu sirove vode te od tog postrojenja do vodospreme. Dimenzioniranje crpne stanice odnosno njenog potrebnog kapaciteta radi se omjerom maksimalne dnevne potrošnje vode $Q_{dnev,max}$ ($m^3$/dan) i trajanja rada crpne stanice $T_{CS}$ (h). Potrebna ulazna snaga crpke $P_{CS}$ (W) dobije se po jednadžbi (Margeta, 2010):

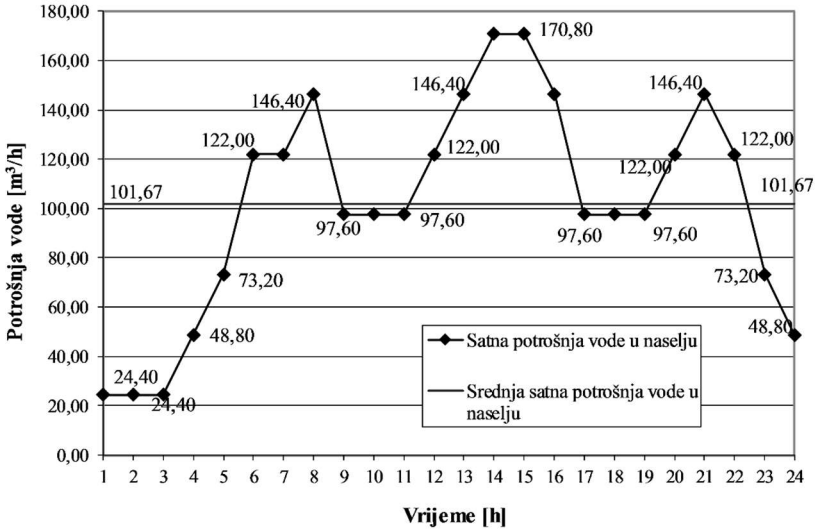
$$P_{CS} = \rho g Q_{dnev,max} H / \eta \tag{6}$$

gdje je:

$\rho$ = gustoća tekućine koja se crpi (kg/$m^3$),
$H$ = manometarska visina dizanja (m),
$\eta$ = učinkovitost rada crpke (%).

Metodologija i ulazni podaci

Za potrebe ovog rada promatrana su dva režima potrošnje vode, odnosno Varijanta I i Varijanta II, za jedan primjer naselja od 8970 stanovnika za maksimalnu dnevnu potrošnju vode (sa svim gubicima) od 2440 $m^3$/dan (Đurin, 2016). Navedeno je definirano u skladu sa pravilima struke i preporukama iz literature. Na Slici 3 je prikaz potrebnog volumena vode i količine potrošnje vode za maksimalnu dnevnu potrošnju od 2440 $m^3$/dan za Varijantu I, u odnosu na postotke vode.




**Slika 3.** Prikaz dnevne potrošnje vode za $Q_{\max}^{dnev}$=2440 m$^3$/dan za Varijantu I

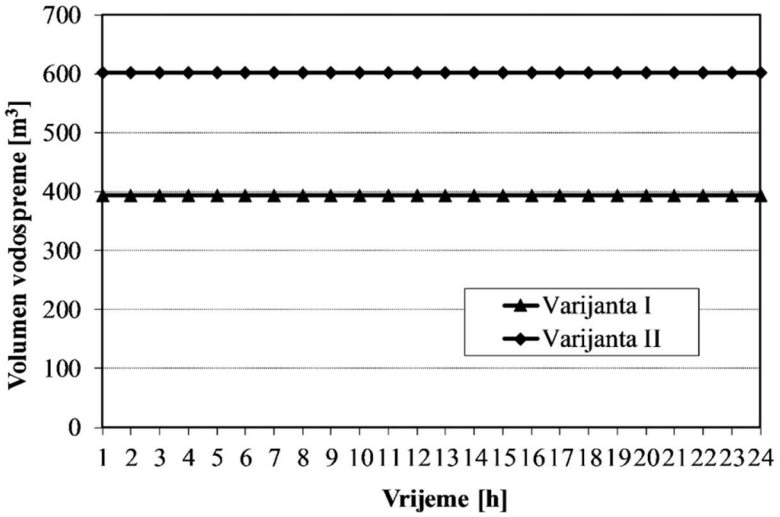
**Fig. 3.** Daily water consumption for $Q_{\max}^{daily}$=2440 m$^3$/day for Variant I

Provedeno je istraživanje u kojem je varirao početak računskog razdoblja konstantnog crpljenja vode unutar 24 sata na veličinu volumena vodospreme. U tu svrhu, načinjeno je 24 proračuna volumena vodospreme za maksimalnu dnevnu potrošnju vode od 2440 m$^3$/dan za Varijantu I u odnosu na različite početke crpljenja vode. Prosječna satna potrošnja vode $Q_{satna}$ je 102 m$^3$/h za obje Varijante.

Utvrđeno je da početak računskog razdoblja crpljenja na veličinu volumena vodospreme nema nikakav utjecaj, Slika 4, ukoliko je crpljenje konstantno tijekom 24 sata.

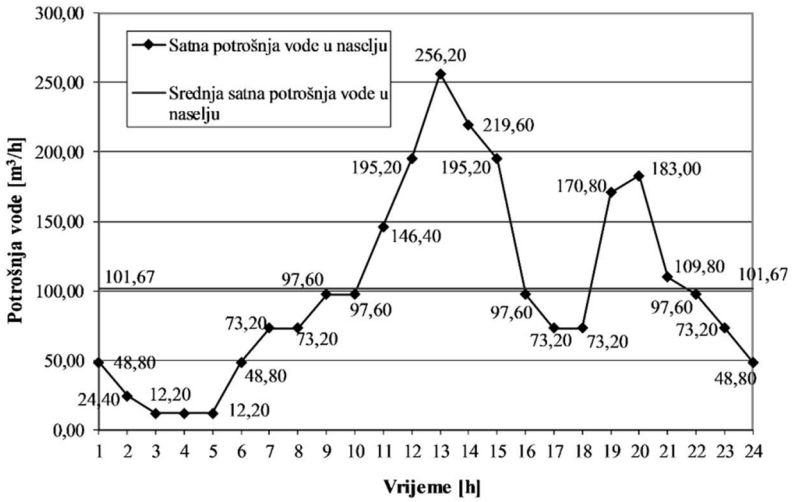
Budući da su volumeni vode za protupožarnu zaštitu i za incidentne situacije konstantne veličine (i u pravilu osjetno manje od volumena vodospreme koji se mijenja), u svim daljnjim razmatranjima analizirati će se navedeni volumeni tj. potrebni volumeni vodospreme za izravnanje dotoka i potrošnje.

Ista situacija je napravljena i prikazana za drugi režim potrošnje vode, odnosno za Varijantu II. Na Slici 5 je prikaz potrebnog volumena vode i količine potrošnje vode za maksimalnu dnevnu potrošnju od 2440 m$^3$/dan za Varijantu II, u odnosu na postotke potrošnje vode. Također i za ovu Varijantu II vrijedi isti zaključak, kao i za prethodnu tj. da promjena početka konstantnog crpljenja tijekom 24 sata ne utječe na volumen vodospreme.




**Slika 4.** Volumeni vodospreme za Varijantu I i Varijantu II za različite početke crpljenja vode tijekom konstantnog crpljenja vode kroz 24 h

**Fig. 4.** Water reservoir volume for Variant I and Variant II for different starting of water pumping during constant water pumping during 24 h

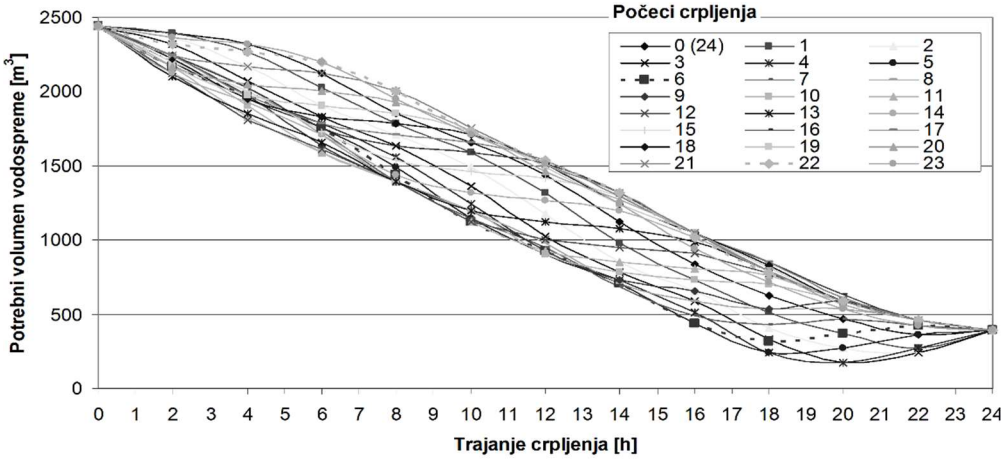



**Slika 5.** Prikaz dnevne potrošnje vode za $Q_{\max}^{dnev}$=2440 m$^3$/dan za Varijantu II

**Fig. 5.** Daily water consumption for $Q_{\max}^{daily}$=2440 m$^3$/day for Variant II

## Rezultati i rasprava

Kako bi se vidjela ovisnost potrebnog volumena vodospreme o trajanju crpljenja s obzirom na različite početke crpljenja za različite maksimalne dnevne potrošnje vode za Varijantu I, napravljen je grafički prikaz, Slika 6, za primjer maksimalne dnevne potrošnje vode od 2440 $m^3$/dan.

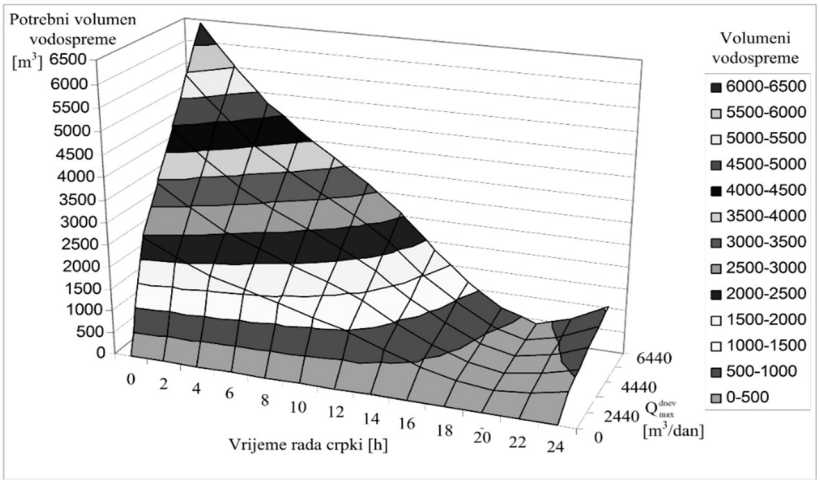



**Slika 6.** Ovisnost potrebnog volumena vodospreme o trajanju crpljenja za različiti početak crpljenja za $Q_{\max}^{dnev}$ = 2440 $m^3$/dan za Varijantu I

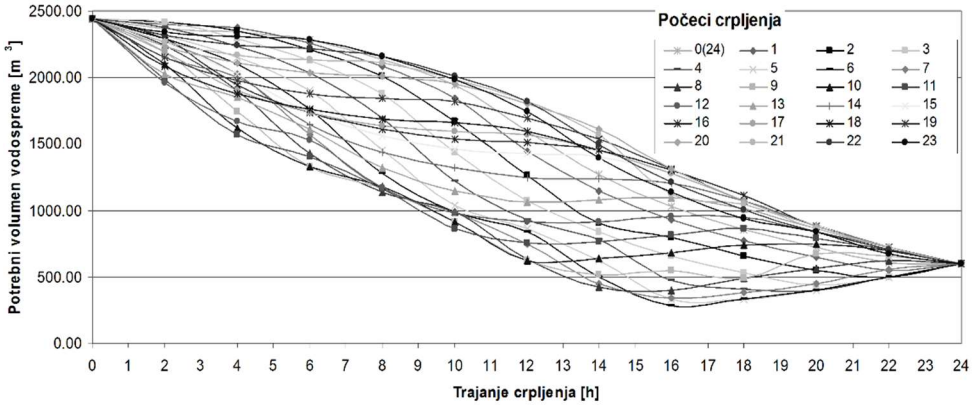
**Fig. 6.** Dependence of the required water reservoir volume on the duration of the pumping for different starting of the pumping for $Q_{\max}^{daily}$ = 2440 $m^3$/day for Variant I

Iz ovog grafičkog prikaza može se vidjeti da je uzet početak crpljenja u svakom punom satu i na temelju toga napravljen grafički prikaz. Prikazane su promjene volumena vode s obzirom na trajanje crpljenja, potreban volumen vodospreme i maksimalnu dnevnu potrošnju vode. Također, na Slici 7 prikazana je ovisnost potrebnog volumena vodospreme o trajanju crpljenja za različiti početak crpljenja za maksimalnu dnevnu potrošnju vode od 2440 $m^3$/dan za Varijantu I.

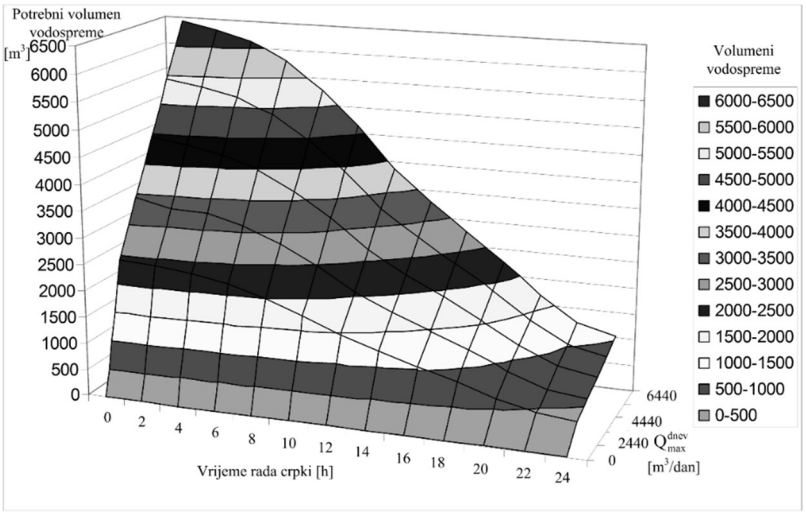
Na temelju Slika 6 i 7 može se vidjeti da odnosi između trajanja crpljenja, potrebnog volumena vodospreme i maksimalne dnevne potrošnje vode nisu linearni i nimalo jednostavni. Sve navedeno odnosno prikazano napravljeno je i prikazano za drugi režim potrošnje vode, odnosno za Varijantu II. Drugim riječima, i za ovaj režim potrošnje vode željela se prikazati ovisnost potrebnog volumena vode, početka i trajanja crpljenja i maksimalne dnevne potrošnje vode radi usporedbe i donošenja zaključaka, Slika 8 i 9.




**Slika 7.** Trodimenzionalni prikaz ovisnosti potrebnog volumena vodospreme o trajanju crpljenja za različiti početak crpljenja za Varijantu I s obzirom na različite dnevne potrebe za vodom
**Fig. 7.** Three-dimensional depiction of the dependence of the required water volume on the duration of the pumping for the different start of pumping for Variant I given the different daily water requirements




**Slika 8.** Prikaz ovisnosti potrebnog volumena vodospreme o trajanju crpljenja za različiti početak crpljenja za $Q_{\max}^{dnev}$ =2440 m$^3$/dan za Varijantu II
**Fig. 8.** Determination of the dependence of the required water reservoir volume on the duration of the pumping for different starting of the pumping for $Q_{\max}^{daily}$ = 2440 m$^3$/day for Variant II




**Slika 9.** Trodimenzionalni prikaz ovisnosti potrebnog volumena vodospreme o trajanju crpljenja za različiti početak crpljenja za Varijantu II s obzirom na različite dnevne potrebe za vodom
**Fig. 9.** Three-dimensional depiction of the dependence of the required water volume on the duration of the pumping for the different start of pumping for Variant II given the different daily water requirements

## Zaključci

Ideja, odnosno motivacija ovog rada bila je istražiti kako i na koji način crpljenje i potrošnja vode utječu na volumen vodospreme kao varijable odlučivanja u vodoopskrbnom sustavu. Iz provedene analize vidljivo je da se s obzirom na početak i duljinu crpljenja, odnosno s obzirom na režim crpljenja i ulazne podatke o potrošnji, mijenjaju i volumeni vodospreme. Utvrđeno je da su takve povezanosti složene. Cilj ovog istraživanja, odnosno preliminarnog prikaza, bio je izraditi matematički model koji će definirati funkcijsku povezanost ulaznih veličina (potrošnje vode i režima crpljenja) s izlaznim veličinama (volumenom vodospreme) te mogućnost definiranja primjenjivog matematičkog modela koji će za bilo koju ulaznu veličinu moći proračunati odgovarajuću izlaznu veličinu, odnosno volumen vodospreme s naglaskom na pojednostavljenju takvih proračuna i prilagođavanju svakodnevnim potrebama znanstvenicima, ali i stručnjacima koji se bave operativnim poslovima vezanim uz promjene režima rada crpnih stanica odnosno vodosprema.

## Literatura

Andey, S. P., Kelkar, P. S. (2009): Influence of Intermittent and Continuous Modes of Water Supply on Domestic Water Consumption. *Water Resour. Manag.* 23 (12), 2555-2566.

Bauer-Gottwein, P., Schneider, R., Davidsen, C. (2016): Optimizing Wellfield Operation in a Variable Power Price Regime. *Groundwater* 54 (1), 92-103.

Đurin, B. (2014): Održivost rada urbanog vodoopskrbnog sustava. Disertacija. Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije Sveučilišta u Splitu, Split, Hrvatska.

Đurin, B. (2016): Some Aspects of the Operation Work of Pump Station and Water Reservoir. *Period. Polytech. Civ.* 60 (3), 345-353.

Giustolisi, O., Laucelli, D., Berardi, L. (2013): Operational Optimization: Water Losses versus Energy Costs. *J. Hydraul. Eng.* 139 (4), 410-423.

Margeta, J. (2010): Vodoopskrba naselja: planiranje, projektiranje, upravljanje, obrada vode - 1. izd. - Split : Građevinsko-arhitektonski fakultet, Hrvatska.

Nitivattananon, V., Sadowski E. C.,Quimpo, R. G. (1996): Optimization of Water Supply System Operation. *J. Water Res. Plan. Man.* 122 (5), 374-384.

Saadeldin, S.,AbdelMeguid, H. (2011): Pressure, Leakage and Energy Management in Water Distribution Systems, a Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. De Montfort University, Leicester, United Kingdom.

Scarpaa, F., Lobbaa, A., Becciua, G. (2015): Expeditious pump rescheduling in multisource water distribution networks. *Procedia Engineering*. 119, 1078-1087.

Yu, G., Powell, R. S., Sterling, M. J. H. (1994): Optimized pump scheduling in water distribution systems. *J. Optimiz. Theory App.* 83 (3), 463-488.

# NEW ASPECTS OF THE CONNECTION BETWEEN THE PUMPING AND THE CONSUMPTION REGIME OF DRINKING WATER IN HUMAN SETTLEMENTS

**Bojan Đurin, Lucija Baić, Sanja Kovač**

*University of Zagreb, Faculty of Geotehnical Engineering, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Croatia*

*professional paper*

## Summary

Water consumption or water demand is one of the factors that define the pumping regime of drinking water in pumping stations. Along with a water reservoir, the abovementioned defines pressure conditions in water supply systems of human settlements. Modelling of the water pumping and consumption regime in a water supply system includes the analysis of large data sets, whose functional dependency is sometimes not easy to determine. The start or the duration of pumping, as well as the impact of the maximum daily water needs are not clearly and linearly connected. This paper presents and analyses this issue. In doing so, the goal is to develop a mathematical model to show the connection between the water reservoir volume and the regime of water pumping and consumption in human settlements. The purpose of the analysis (of the presented problem) is to explore how and in what manner the abovementioned regimes affect the volume of a water reservoir as the decision variable in a water supply system.

*Keywords:* water pumping, water consumption, pumping stations, water reservoir, water supply system

# UTJECAJ FLUORIDA U VODI ZA PIĆE NA ZDRAVLJE

UDK: 628.1.033 : 546.16
546.16 : 613

**Maja Ergović Ravančić[1]*, Mirna Habuda-Stanić[2]**

*[1]Veleučilište u Požegi, Vukovarska 17, 34000 Požega, Hrvatska*
*[2]Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska*

*pregledni rad*

## Sažetak

Ovisno o koncentraciji u kojoj se nalaze, fluoridi prisutni u vodi za piće mogu imati pozitivan ili negativan učinak na ljudsko zdravlje. Prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije kao i Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013, 141/2013, 128/2015) maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u vodi za piće iznosi 1,5 mg/L. Koncentracija fluorida u površinskim i podzemnim vodama ovisi o pH vrijednosti vode, dostupnosti i topljivosti minerala bogatih fluoridima s kojima voda dolazi u doticaj, poroznosti stijena, brzini protjecanja vode i temperaturi. Drugi značajni izvori fluorida su industrije fosfatnih gnojiva koje mogu povisiti prirodnu koncentraciju fluorida u vodi, zatim proizvodnja kemikalija kao što su fluorovodična kiselina, kalcijev i natrijev fluorid te sumporni heksafluorid, proizvodnja opeke, keramike i stakla te korištenje pesticida koji sadržavaju fluoride. Kao posljedica konstantnog unosa u organizam vode koja sadrži koncentracije fluorida veće od maksimalno dopuštene dolazi do nastanka fluoroza koje se manifestiraju na različite načine. Procjenjuje se da je oko 200 milijuna ljudi diljem svijeta zahvaćeno nekim od oblika fluoroze. Cilj ovoda rada je detaljno prikazati utjecaj povišenih koncentracija fluorida u vodi za piće na zdravlje ljudi.

*Ključne riječi:* fluoridi, voda, zdravlje, fluoroze, bolesti

## Uvod

Kontaminacija vode za piće fluoridima predstavlja 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 (WHO, 2006) te Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013, 141/2013, 128/2015) maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u vodi za piće. U podzemnim vodama koncentracija fluorida prvenstveno je određena geološkim sastavom vodonosnika, ali sve je veći utjecaj različitih industrija koje kroz ispuštanje otpadnih voda i plinova znatno povećavaju njihovu koncentraciju (Oguz, 2005).
Najveći broj zdravstvenih posljedica unosa prekomjerne koncentracije fluorida koje se najčešće očituju kao dentalne i skeletne fluoroze, zabilježeno je u nerazvijenim zemljama u

*mergovic@vup.hr

kojima se uglavnom konzumira voda za piće iz koje prethodno nisu uklonjeni fluoridi (Dissanayake, 1991; Islam i sur., 2011). Međutim, ni razvijene zemlje ne zaobilazi problem povišenih koncentracija fluorida upravo zbog razvijenih industrija i njihovog utjecaja na okoliš. Najveće koncentracije fluorida u podzemnim vodama zabilježene su u Kini, Indiji, Sjedinjenim Američkim Državama, Tanzaniji, Meksiku, Keniji, Poljskoj i Pakistanu (Zhao i sur., 2010; Asgari i sur., 2012; Chatterjee i De, 2014).
S ciljem uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode i postizanja maksimalno dopuštene i po zdravlje prihvatljive koncentracije postoje brojne metode kao što su ionska izmjena (Castel i sur., 2000), membranski procesi (Tahaikta i sur., 2007; Pontie 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; He i Chen, 2014; Habuda-Stanić i sur., 2014; Ergović Ravančić i Habuda-Stanić, 2015; 2016).

*Fluoridi u vodi za piće*

Fluor, koji se u prirodi pojavljuje isključivo u spojevima s negativnim stupnjem oksidacije, je najreaktivniji element iz skupine halogenih elemenata koji se u prirodi ne nalazi u elementarnom stanju nego vezan s različito valentnim kationima u stabilne spojeve. Procjenjuje se kako je fluor sa udjelom od 0,065 % sedamnaesti po redu najzastupljeniji element u zemljinoj kori odakle dospjeva u podzemne vode (Rajković i Novaković, 2007; Patil i Ingole, 2012). Ovisno o sastavu vodonosnika, koncentracija fluorida u podzemnim vodama može biti različita, budući da ovisi o prirodi stijena i minerala koji sadrže fluoride. Morska voda obično sadržava oko 1 mg/L, dok riječna i jezerska voda sadrže manje od 0,5 mg/L fluorida (WHO, 2006). Visoke koncentracije fluorida u vodi zabilježene su u geografskim pojasevima koji obuhvaćaju sedimente morskog podrijetla u planinskim područjima te vulkanske i granitne stijene kao što su pojas od Irana i Iraka preko Sirije i Turske do Mediterana te pojas južnog dijela SAD-a, južne Europe te južni dijelovi bivšeg SSSR-a. Najpoznatije područje sa vulkanskom aktivnošću obuhvaća istočni dio afričke doline Rift te se nastavlja kroz Sudan, Etiopiju, Ugandu, Keniju i Republiku Tanzaniju. Mnoga jezera u sustavu Rift doline sadrže iznimno visoke koncentracije fluorida. U tanzanijskom jezeru Momella zabilježena koncentracija fluorida iznosila je 690 mg/L, dok su u kenijskim jezerima Elmentaita i Nakuru zabilježene maksimalne koncentracije 1640 mg/L i 2800 mg/L (WHO, 2006).
Detaljno istraživanje sadržaja fluorida u podzemnim vodama Kenije proveli su Nair i sur. (1984). Ispitivanja preko 1000 uzoraka podzemnih voda s različitih područja Kenije pokazala su kako 61 % vodonosnika ima koncentraciju veću od 1 mg/L, kod 20 % uzoraka premašuje 5 mg/L dok 12 % sadrži više od 8 mg/L fluorida. Najveća koncentracija fluorida u podzemnim vodama zabilježena je u vulkanskim područjima Nairobija i Rift doline koja je dosezala 30 do 50 mg/L. Većina ispitivanih izvora i bušotina predviđeni su kao izvori

vode za piće te samim time postaju glavni uzročnik različitih bolesti uzrokovanih povećanim koncentracijama fluorida. Iscrpno istraživanje problematike povećane koncentracije fluorida u vodama Latinske Amerike donose Alarcón-Herrera i sur. (2013). Autori upozoravaju na visok rizik izloženosti više milijuna ljudi različitim bolestima, ne samo uzrokovanim fluoridima, nego i spojevima arsena kroz konzumaciju vode za piće, naročito u sušnim područjima. Naime, trećini stanovništva na području Meksika, Argentine i Čilea glavni izvor vode za piće su podzemne vode koje prolaskom kroz područja različitog geološkog porijekla postaju kontaminirane spojevima fluora. Pored navedenog, značajan doprinos povećanih koncentracija fluorida svakako su i razvijenija industrijska područja kao i primjena različitih sredstava za zaštitu bilja. Jedno od takvih područja je Los Azufres u čijim podzemnim vodama se unutar dvogodišnjeg istraživanja bilježi porast koncentracije fluorida s 10 na čak 90 mg/L (Birkle i Merkel, 2000).

Ljudska djelatnost također može utjecati na razinu fluorida u okolišu. Skjelkavle (1994) je ustanovio da izvori vode u Norveškoj u blizini pogona za preradu aluminija sadržavaju i do deset puta veću koncentraciju fluorida u usporedbi s izvorima koji nisu u blizini takve industrije. Drugi znatni izvori fluorida su industrije fosfatnih gnojiva koje mogu povisiti prirodnu koncentraciju fluorida u vodi i za više od 100 puta, zatim proizvodnja kemikalija kao što su fluorovodična kiselina, kalcijev i natrijev fluorid te sumporni heksafluorid, proizvodnja opeke, keramike i stakla te korištenje pesticida koji sadržavaju fluoride (Zingde i Mandalia, 1988; Fuge i Andrews, 1988; Camargo, 1996).

U Republici Hrvatskoj nisu zabilježene povišene koncentracije fluorida u vodi za piće, kako zbog pogodnog geološkog sastava vodonosnika, ali i zbog malog broja industrija koje bi mogle indirektno pogodovati njegovom povećanju. Mužinić i sur. (2012) u svojem su istraživanju određivali koncentracije fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napicima pri čemu je određeno kako je prosječna koncentracija fluorida u vodovodnoj vodi iznosila 0,3137 mg/L. Ispitujući koncentraciju fluorida u vodovodnoj vodi grada Zagreba i okolice, Šutej i sur. (2015) navode kako je koncentracija fluorida vrlo niska i iznosi od 0,027 do 0,037 mg/L.

*Pozitivan utjecaj fluorida u vodi za piće na zdravlje*

Unos optimalne koncentracije fluorida putem vode, hrane i različitih suplemenata u organizam uzrokuje pojačanu mineralizaciju zubi i povećanje gustoće kostiju te smanjuje rizik od karijesa. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji preporučena koncentracija fluorida u vodi najmjenjenoj za ljudsku potrošnju iznosi 1,5 mg/L. Već ranim istraživanjima 1930-ih godina utvrđena je ovisnost zdravlja zubi o koncentraciji fluorida u vodi pri čemu je utvrđeno kako koncentracija fluorida od 0,7 do 1,2 mg/L značajno reducira zubni karijes dok su promijene na caklini zuba neznatne (Palmer i Anderson, 2001).

*Negativan utjecaj fluorida u vodi za piće na zdravlje*

Unos prekomjerne koncentracije fluorida u organizam uzrokuje brojne zdravstvene probleme koji se u većoj ili manjoj mjeri manifestiraju različitim pojavama (Tablica 1.). Od ukupne količine fluorida koji se unesu u organizam čak se 75 do 90 % apsorbira. U kiseloj sredini želuca, fluoridi se prevode u hidrogenfluorid koji se u udjelu od 40 % prenosi dalje u probavni trakt odakle dospijeva u krvotok. Nakon što se apsorbiraju u krvi, fluoridi putuju kroz cijelo tijelo dok se 99 % ne zadrži u kalcijem bogatim područjima kao što su zubi i kosti gdje se inkorporiraju u njihove kristalne rešetke. Mali udio apsorbiranih fluorida koji se nisu ugradili u kristalne rešetke zubi i kostiju, izbacuje se iz tijela putem urina (WHO, 2006).

**Tablica 1.** Utjecaj različitih koncentracija fluorida u vodi na zdravlje ljudi (Meenakshi i Maheshwari, 2006)
**Table 1.** Influence of Different Water Fluoride Concentrations on Human Health (Meenakshi and Maheshwari, 2006)

| Koncentracija fluorida, mg/L | Učinak na zdravlje |
|---|---|
| < 1,0 | Pozitivan učinak |
| 1,0 – 3,0 | Dentalne fluoroze različitog stupnja |
| 3,0 – 4,0 | Ukočene i lomljive kosti i zglobovi |
| > 4,0 | Deformacija koljena i bokova, potpuna paraliza, otkazivanje organa |

Endemske fluoroze poprimile su globalne razmjere, događaju se diljem svijeta i pogađaju milijune ljudi. Samo je u Kini zabilježeno 38 milijuna ljudi pogođeno dentalnom, a 1,7 milijuna koštanom fluorozom, dok u Indiji 20 milijuna ljudi ima neki od oblika fluoroze. Smatra se da na svjetskoj razini ima oko 70 milijuna ljudi pogođenih fluorozom uzrokovanom prekomjernom koncentracijom fluorida u vodi (WHO, 2006; Meenakshi i Maheshwari, 2006).
Dostupnost vode za piće mjeri se brojem ljudi koji pod razumnim uvjetima dobivaju adekvatnu količinu vode koja je sigurna za zdravlje. Međutim, znatno smanjenje dostupnosti vode za piće u manje razvijenim zemljama, primarno proizlazi od različitih kontaminacija i zagađenja. Istraživanja su pokazala kako 80 % svih bolesti u svijetu nastaje uslijed smanjene kvalitete vode za piće, dok je prisutnost povećanih koncentracija fluorida u pitkoj vodi odgovorna za 65 % endemskih fluoroza u svijetu (WHO, 2002). Viswanathan i sur. (2009) istražujući prisutnost fluorida u vodama južne Indije došli su do saznanja kako je 50 % izvora podzemnih voda kontaminirano fluoridima, pri čemu se u više od 90 % ruralnih naselja voda za piće dobavlja upravo iz tih izvora. Sporadična pojava povećanih koncentracija fluorida u vodi za piće, osim u Indiji, zabilježena je i u Kini, Sri Lanki, Španjolskoj, Nizozemskoj, Italiji, Meksiku, Sjevernoj i Južnoj Americi. Libiji, Egiptu, Turskoj, Iranu, Iraku, Keniji, Tanzaniji, Južnoj Africi, Australiji, Novom Zelandu, Japanu, Tajlandu, Saudijskoj Arabiji, Siriji itd. (Meenakshi i Meheshwari, 2006). Ispitujući kvalitetu podzemne vode u Sri Lanki, autor Dissanayake (1991) zabilježio je koncentracije fluorida veće od 10 mg/L.

Budući da koncentracije fluorida u vodi ovise o čimbenicima kao što su pH, ukupno otopljene tvari, alkalitetu te tvrdoći vode, optimalna koncentracija se mijenja ovisno o njezinom procesiranju. Mnogim prethodim studijama diljem svijeta došlo se do spoznaja kako je moguća pojava dentalnih fluoroza konzumiranjem vode čija je koncentracija fluorida ispod 1 mg/L, što ukazuje na činjenicu da koncentracija fluorida unesenih u organizam ne ovisi samo o onima unesenim vodom, nego i hranom. Istraživanja su pokazala kako ukupno unesena koncentracija fluorida u organizam putem hrane ovisi o klimatskim uvjetima uzgoja (Khan i sur., 2004), metodama prerade (Grimaldo i sur., 1995), količini unesene hrane (Karthikeyan, 2005; Viswanathan i sur., 2009) te dijetalnim navikama potrošača (Kaseva, 2006).

*a. Zubna fluoroza*

Dokazana je značajna ovisnost između unosa fluorida iz vode i rasprostranjenosti zubne fluoroze (Mandinić i sur., 2010). Zubna fluoroza je karakteristična promjena u izgledu zubne cakline uzrokovana prekomjernim unosom fluorida u organizam tijekom mineralizacije zubi (u dobi od osam do deset godina). Pojava se klinički manifestira bijelim, mutnim prugama različite širine koje se javljaju na zubima, a koje s vremenom prerastaju u sve tamnije i šire mrlje dok u konačnici čitavi zubi ne postanu smeđe do crno obojani (Slika 1.) (Meenakshi i Meheshwari, 2006; Viswanathan i sur., 2009). Stupanj zubne fluoroze ovisi o koncentraciji fluorida kojima su izložena djeca u dobi između 8 i 10 godina s obzirom da u toj dobi rastu trajni zubi koji se u većini slučajeva još nalaze u čeljusti i najizloženiji su djelovanju fluorida. Iz navedenog razloga, zubna fluoroza u manjoj mjeri pogađa ljude u starijoj životnoj dobi koji imaju već formirane zube (Meenakshi i Maheshwari, 2006). Utjecaj na zdravlje povećane koncentracije fluorida u vodi za piće na području Srbije istraživao je Mandinić i sur. (2009; 2010). Ispitujući oralno zdravlje 164. zdrave dvanaestogodišnje djece autor je dokazao kako postoji korelacija između koncentracije fluorida u vodi za piće i koncentracije fluorida u ljudskoj kosi te dentalne fluoroze.

*b. Koštana fluoroza*

Koštana fluoroza bolest je koja također nastaje prekomjernim unosom fluorida u organizam (više od 3 mg/L), a pogađa podjednako djecu i odrasle. Teško se otkriva u ranoj fazi, dok se u razvijenoj fazi manifestira otežanim hodanjem budući da zahvaća uglavnom kosti vrata, koljena i ramena. Simptomi koštane fluoroze vrlo su slični spondilitisu i artritisu, a rani simptomi obuhvaćaju mjestimičnu bol, ukočenost vrata, bridenje, peckanje i trnjenje udova, slabost mišića te kronični umor. U kasnoj fazi uzrokuje propadanje kostiju, paralizu, karcinom kostiju te izrazito oštećenje mišićnog i živčanog sustava, a u najgorem slučaju i smrt (Meenakshi i Meheshwari, 2006; Singh i sur., 2016; Chen i sur., 2017). Koštana fluoroza poprimila je globalne razmjere, a naročito je izražena na području Indije, Kine i Afrike.

*c. Poremećaj centralnog živčanog sustava*

Studija koju su proveli Valdez-Jiménez i sur. (2011) pokazala je kako 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. Poremećaji nastaju zbog mogućnosti fluoridnih iona da prijeđu krvno-moždanu barijeru te uzrokuju biokemijske i funkcionalne promijene u mozgu. Zhao i sur. (1996) proveli su istraživanje utjecaja toksičnosti fluorida na razvoj živčanog sustava tijekom trudnoće i nakon rođenja djeteta. Rezultati su pokazali značajnu razliku u ponašanju novorođenčadi čije majke žive u područjima gdje su utvrđene povišene koncentracije fluorida u vodi za piće i koje su neprestano konzumirale takvu vodu u odnosu na one koje nisu unosile vodu s povišenim koncentracijama fluorida.
Utvrđeno je kako nakupljanje fluorida u moždanom tkivu može poremetiti sintezu neurotransmitora i receptora u stanicama živčanog sustava što može dovesti do neuralne displazije te brojnih drugih oštećenja. Istraživanje provedeno u Kini pokazalo je manjak inteligencije kod ljudi koji su neprestano konzumirali vodu u kojima je koncentracija fluorida od 3 do 11 mg/L. Određeno je također i da se kvocjent inteligencije kod djece koja se nalaze na nerazvijenom području, gdje se koncentracije fluorida u vodi za piće kreću od 4 do 12 mg/L, značajno manji u odnosu na djecu koje konzumiraju vodu u kojoj koncentracije fluorida ne prelaze 0,91 mg/L (Zhao i sur., 1996).

*d. Karcinom*

Istraživanja u deset najvećih gradova u Sjedinjenim Američkim Državama su pokazala značajnu ovisnost unosa prekomjernih koncentracija fluorida vodom za piće i učestalosti pojave karcinoma kao i smrtnosti od posljedica karcinoma. Najučestaliji karcinom kao posljedica unosa prekomjernih koncentracija fluorida je karcinom kostiju budući da se u njima nakuplja najveća koncntracija fluorida.
Osim karcinoma kostiju, također se pozornost pridaje karcinomu želuca, bubrega i štitnjače kao posljedici unosa prekomjernih koncentracija fluorida. S obzirom da na pojavu karcinoma djeluje i mnogo drugih čimbenika, znanstvenici smatraju da fluoridi nisu jedini uzročnici navedenih karcinoma, ali u kombinaciji s drugim čimbenicima znatno doprinose pojavi karcinoma.
Studije *in vivo* su pokazale da fluoridi pod određenim okolnostima induciraju mutacije i poremećaje kromosoma kako u stanicama glodavaca tako i ljudi pri čemu imaju mitogenski utjecaj na osteoblaste koji mogu utjecati na mehanizam kojim fluoridi povećavaju rizik od osteosarkoma, odnosno primarnog karcinoma kostiju (Harrison, 2005; WHO, 2006).

*e. Ostali poremećaji i bolesti*

Pored fluoroza, koje su najučestalija posljedica unosa prekomjernih koncentracija fluorida u organizam, mnogobrojni su i drugi poremećaji koji u većoj ili manjoj mjeri uzrokuju zdravstvene poteškoće.
Istraživanje koje je proveo Spitte (1993) ukazuje na mogućnost pojave alergijske reakcije na određenu koncentraciju fluorida unesenu u organizam, a koja se manifestira pojavom ekcema, urtikarija, astme, rinitisa i tome sličnih pojava.

Epidemiološke studije su pokazale kako postoje određeni problemi gastrointestinalnog trakta prilikom unosa prekomjernih koncentracija fluorida u organizam. Naime, unos visokih koncentracija fluorida putem vode za piće rezultira reakcijom fluorida s klorovodičnom kiselinom u želucu pri čemu se stvara hidrogen fluorid koji iritira sluznicu želuca i može uzrokovati gastritis (Harrison, 2005).

**Slika 1.** Različiti stupnjevi zubne fluoroze prema Dean-ovoj klasifikaciji (Viswanathan i sur., 2009)
**Fig 1.** Various types of teeth fluorosis due to Dean's classification (Viswanathan et al., 2009)

## Zaključci

Prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije kao i Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013, 141/2013, 128/2015) maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u vodi za piće iznosi 1,5 mg/L. Međutim, u brojnim nerazvijenim zemljama milijuni ljudi izloženi su svakodnevoj konzumaciji vode za piće s prekomjernom koncentracijom fluorida. Izloženost povišenim koncentracijama fluorida u vodi za piće ne zaobilazi niti razvijene zemlje gdje mnogobrojne industrije nesavjesnim postupanjem s otpadnim vodama uzrokuju povećanje ukupne koncentracije fluorida u vodi za piće. Iako postoje različite metode za uklanjanje povišenih koncentracija fluorida iz vode za piće, one ponekad nisu primjenjene te konzumacija takve vode uzrokuje brojne zdravstvene poteškoće. Narušeno zdravlje ljudi uzrokovano povišenim koncentracijama fluorida u vodi za piće najviše je zastupljeno u nerazvijenim i siromašnim zemljama, a očituje se najčešće kroz zubne i koštane fluoroze kao i poremaćaj centralnog živčanog sustava.

## Literatura

Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M., Nunez, D., Martín-Dominguez, I. R., Sracek, O. (2013): Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *J. Hazard. Mater.* 262, 960-969.

Asgari, G., Roshani, B., Ghanizadeh, G. (2012): The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *J. Hazard. Mater.* 217-218, 123-132.

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.

Camargo, J. A. (1996): Estimating safe concentrations of fluoride for three species of Nearctic freshwater invertebrates: multifactor probit analysis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.,* 56, 643–648.

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.

Chatterjee, S., De, S. (2014): Adsorptive removal of fluoride by activated alumina doped cellulose acetate phthalate (CAP) mixed matrix membrane. *Sep. Puri. Tech.* 125, 223-238.

Chen, Y., Yan, W., Hui, X. (2017): Treatment and prevention of sceletal fluorosis. *Biomed. Environ. Sci.* 30(2), 147-149.

Dissanayake C. B. (1991): The fluoride problem in the groundwater of Shri Lanka – environmental management and health. *Int. J. Environl. Hlth. St.* 38, 137-156.

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.

Ergović Ravančić, M., Habuda-Stanić, M. (2016): Defluoridation of water by activated carbon. In: 2 nd International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference Water for all, Habuda-Stanić (ed.), Osijek, HR, pp. 63-75.

Fuge, R., Andrews, M. J. (1988): Fluorine in the UK environment. *Environ. Geochem. Hlth.,* 10, 96-104.

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.

Grimaldo, M., Borja, V., Ramirez, A. L., Ponce, M., Rosas, M., Diaz-Barriga, F. (1995): Endemic fluorosis in San Luis Potosi, Mexico-Identification of risk factors associated with human exposure to fluoride. *Environ. Res.* 68, 25-30.

Habuda-Stanić, M., Ergović Ravančić, M., Flanagan, A. (2014): A review on adsorption of fluoride from aqueous solution, *Materials,* 7(9), 6317-6366.

Harrison, P. T. C. (2005): Fluoride in water: A UK perspective. *J. Fluor. Chem*. 126, 1448-1456.

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.

Islam, M., Mishra, P. C., Patel, R. (2011): Fluoride adsorption from aqueous solution by a hybrid thorium phosphate composite. *Chem. Eng. J.,* 166, 978-985.

Khan, A. A., Whelton, H., O'Mullane, D. (2004): Determining the optimal concentration of fluoride in drinking water in Pakistan. *Community Dent. Oral.* 32, 166-172.

Karthikeyan, G., Siva Ilango, S. (2007): Fluoride sorption using Morringa Indica – based activated carbon. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 4, 21–28.

Kaseva, M. E. (2006): Contribution of trona (madadi) into excessive – a case study in Maji ya Chai ward, Northern Tanzania. *Sci. Total Environ*. 366, 92-100.

Mandinić, Z., Curčić, M., Antonijević, B., Lekić, C. P., Carević, M. (2009): Relationship between fluoride intake in Serbian children living in two areas with different natural levels of fluorides and occurrence of dental fluorosis. *Food Chem. Toxicology*, 47, 1080-1084.

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.

Meenakshi, S., Maheshwari, R. C. (2006): Fluoride in drinking water and its removal, *J. Hazard. Mater.* 137 (1), 456-463.

Mužinić, D., Vrček, D., Ivanišević Malčić, A., Matijević, J., Rošin Grget, K., Jukić Krmek, S. (2012): Koncentracija fluorida u vodovodnoj vodi i komercijalnim napicima, *Acta Stomatol Croat*. 46(1), 23-30.

Nair, K. R., Manji, F., Gitonga, J. N. (1984): The occurrence and distribution of fluoride in groundwaters of Kenya. *East. Afr. Med. J*. 61(7), 503-512.

Oguz, E. (2005): Adsorption of fluoride on gas concrete materials. *J. Hazard. Mater.* 117 (05), 227-233.

Palmer, C. A., Anderson, J. J. B. (2001): Position of the American dietetic association: The impact of fluoride on health. *J. Amer. Dietetic Ass*., 101, 126-132.

Patil, S. S., Ingole, N. W. (2012): Studies on defluoridation – a critical review, *J. Eng. Research 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.

Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, Narodne novine br. 125/2013, 141/2013, 128/2015.

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.

Reardon, E. J., Wang, Y. X. (2000): A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol*. 34 (15), 3247-3253.

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.

Singh, J., Singh, P., Singh, A. (2016): Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arab. J. Chem*. 9, 815-824.

Skjelkvale, B. L. (1994): Water chemistry in areas with high deposition of fluoride. *Sci. Total Environ*., 152, 105-112.

Spittle, B. (1993): Allergy and hypersensitivity to fluoride. *Fluoride*, 26, 267-273.

Šutej, I., Bašić, K., Peroš, K., Rošin-Grget, K. (2015): Evaluation of fluoride concentration in tapped, bottled and filtered water available in Croatia. *Intrinsic Activity*, 3(2), A6.7.

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.

Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2009): Role of metal ion incorporated in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *J. Hazard. Mater*. 162, 920-930.

Viswanathan, N., Sundaram, C. S., Meenakshi, S. (2009): Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *J. Hazard. Mater*. 167, 325-331.

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 $CeO_2$-$ZrO_2$ nanocages in water environment. *Chem. Eng. J*., 231, 198-205.

World Health Organization (WHO) (2006): Fluoride in Drinking-water. IWA Publishing, London, United Kingdom.

Zingde, M. D., Mandalia, A. V. (1988): Study of fluoride in polluted and unpolluted estuarine environments. *Estuar. Coast. Shelf S*. 27, 707-712.

Zhao, L. B., Liang, G. H., Zhang, D. N., Wu, X. R. (1996): Effect of a high fluoride water supply on children's intelligence. *Fluoride*, 29(4), 190-192.

Zhao, X., Wang, J., Wu, F., Wang, T., Cai, Y., Shi, Y., Jiang, G. (2010): Removal of fluoride from aqueous media by $Fe_3O_4 \cdot Al(OH)_3$ magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater*. 173, 102-109.

# THE EFFECT OF FLUORIDE IN DRINKING WATER ON HEALTH

**Maja Ergović Ravančić[1], Mirna Habuda-Stanić[2]**

*[1]Polytechnic of Požega, Vukovarska 17, 34000 Požega, Croatia*
*[2]Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia*

*review*

## Summary

Fluoride in drinking water presents a beneficial and a harmful effect on health. According to the World Health Organization and the Croatian legislation on water for human consumption, the maximum permissible concentration of fluoride in drinking water is 1.5 mg/L. The natural concentration of fluoride in water depends on several contributing factors, such as pH, total dissolved solids, porosity and acidity of the soil and rock, flow rate of water and temperature. Due to various ecological factors either natural or anthropologenic, the groundwater is getting polluted because of the deep percolation from intensively cultivated fields, the disposal of hazardous wastes, wastes from industries and sewage disposal. Depending upon the amount and period of ingestion, illnesses of varying degree, like dental fluorosis, skeletal fluorosis and non-skeletal fluorosis could occur. It is estimated that around 200 million people may be affected by fluorosis. The aim of this paper is to present the influence of a high fluoride amount in drinking water on human health.

*Keywords*: fluoride, water, health, fluorosis, disease

# DESIGN AND DETERMINATION OF PERMEABILITY CHARACTERISTICS OF POLYMERIC MEMBRANE MODULE FOR DIFFERENT AQUEOUS SOLUTIONS

UDC: 628.16:66.067.1

**Mustafa Erhan[1*], Kiril Lisichkov[1], Mirko Marinkovski1, Stefan Kuvendziev[2], Zoran Bozinovski[2], Ejup Ljatifi[3], Shaban Jakupi[4]**

*[1]Faculty of Technology and Metallurgy,University SsCyril and Methodius, Ruger Boskovic 16, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*
*[2]Public Enterprise "Water Supply and Sewage", Center for Sanitary Control, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*
*[4]Ministry of Economy of Republic of Macedonia, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*
*[5]Ministry of Interior of Republic of Macedonia, Department of criminal technics, 1000 Skopje, Republic of Macedonia*

*original scientific paper*

## Summary

The novel trends in the separation processes are guided with designs of integrated membrane system for treatment of water resources. Membrane filtration can be very efficient and economical way of separating components that are suspended or dissolved in a liquid. The aim of this work was to design a polymeric membrane module and to determine the permeability capacity of the studied system. In this study, polymeric membrane (PES) was assembled in a module. The designed membrane module was managed through dead end filtration. In this paper, the following working parameters were examined: trans membrane pressure (TMP), the types of the solution, the working temperature and the influence of agitation on the feeding solution to the specific membrane flux and permeability characteristics. The tested PES membranes in this designed system have diameter of 5.0 cm and pore size of 0.04 μm. Before the test, membrane element activation was done, as the membrane elements were submersed in the water produced with reverse osmosis for 24 hours. Initial referent values were obtained using water produced with reverse osmosis, with specific conductivity of 21 μS.

*Keywords:* PES, deadend filtration, membrane, module, water treatment

## Introduction

With increasing demand for clean water worlwide, membrane technology has become intensively popular in waste water treatment with reclamation membranes as semi permeable selective barriers that separate the treated water from pollutants. They can come in different shapes, materials and pore sizes, depending on the application properties. The purpose of the research is to determine the filtration properties of the polymeric membrane and its possible application in MBR (Membrane bioreactor). The MBR is an emerging advanced wastewater

[*]erhanmustafa1978@gmail.com

treatment that is applied on increasing number of locations around the globe. It has many advantages over the convectional biological wastewater treatment processes. It is a system of a suspended growth-activated-sludge biological treatment incorporated with membrane modules where the membranes are used for liquid or solid separation that is traditionally accomplished with using secondary clarifiers. (Judd, 2011; Metcalf&Eddy, 2003).

The membrane separation processes can be classified by their pore size as:

-Reverse Osmosis (pore size smaller than0.001 μm),
-Nanofiltration (pore size 0.001 to 0.01 μm),
-Ultrafiltration (pore size 0.01 to 0.1 μm),
-Microfiltration (pore size 0.1 to 5 μm).

The membranes are designed and built in a module which can be placed inside of the reactor (submerged) or outside the biological reactor (side stream filtration process). There are size types of commercial available modules that are using membranes with micro or ultrafiltration membrane properties (Judd, 2011).

Still, there are only three suitable for the MBR processes:

-Flat sheet,
-Hollow fiber,
-Multi tubular.

Since MBR is relatively modern technology, researches are made on its performance with relation to its membrane characteristics, module characteristics and operational parameters. The performance of the MBR processes is usually related to the membrane fouling since it is the most widespread problem in MBR operating parameters (Mustafa et al., 2015 and 2016).

**Materials and methods**

Flat sheet type PES membrane was fitted in a constructed membraned module. The membrane that was used is produced from PES (polyethylene sulfone) by Microdyne Nadir and has pore size of 0.04 μm. The dimension of the flat sheet membrane was 5 cm in diameter and had 12.56 $cm^2$ filtration surface area available. The module material was made from PVC pipe and valves with 8 bar pressure resistance. The membrane process was designed as a dead-end filtration process. For the aqueous solution dosing, a SEKO dosing pump with adjustable dosing strikes, was used. The filtration module pressure was measured with WIKA Series manometer.

**Fig. 1.** Dead end filtration system

The Fig. 1 shows a laboratory scale dead end filtration module that was built for testing the PES membranes. In the startup of the designed system the membrane was placed in a module constructed from two parts of PVC and O-ring between, as the membrane material can be pressed and secured and the filtered water will not go around the flat sheet membrane. Also, an aeration system, which proved to be very inefficient in the dead-end filtration, was added Instead of air, a mixing system was placed above the membrane so it could add turbidity to the water above the flat sheet membrane.
In the beginning of our experiment, in order to determine the best filtration parameters we tested the optimal pressure so we can get a continuous filtration. We used water produced from reversed osmosis (R.O.) unit. The R.O. unit uses PVDF membranes produced by TORAY and produces permeate with conductivity of 21 µS.

## Operational pressure

The membrane operating pressure was set to 1 bar. The membrane showed poor filtration properties. The initial flux was good but in a minute the membrane was clogged. As the membrane pressure dropped, the filtration properties got better and the best results were gained with 0.4 bar operation pressure.

## Results and discussion

1. Membrane filtration using different aqueous solutions

The initial testing of the membrane filtration properties was done using R.O. water. The operational filtration pressure of the module was kept steady at 0.4 bar.

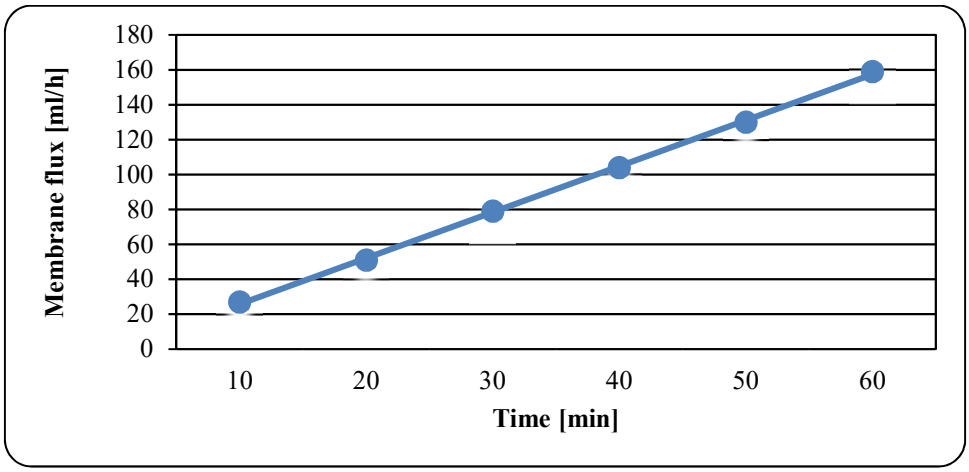



**Fig. 2.** Membrane flux and membrane filtration time

As we can see from Fig. 2 the membrane flux is steadily decreasing over time as the membrane clogging is not severe. The membrane permeability was 160 ml per 12.56 $cm^2$ at 0.4 bar in an hour and the specific membrane flux was calculated as 317 [l/($m^2$h bar)].

The formula for calculating the flux was

$$J = \frac{Qp}{Am}, \qquad (1)$$

where:

J = flux, [l/($m^2$h bar)]
$Q_p$ = filtrate flow rate through membrane, [l/h bar]
$A_m$ = surface area of membrane, $m^2$

During the filtration, the membrane agitation was not turned on. At the end of the filtration the membrane was replaced with a new membrane and the replaced membrane was submerged in citric acid solution.
The R.O. water was fed into the module and during the filtration mechanical agitation was used to add turbidity on the membrane surface. Adding turbidity to the membrane surface resulted in better membrane filtration properties as we can see in Fig. 3. The membrane permeability was 184 ml for an hour. The specific membrane flux with adding agitation to the filtration process was 364.55 [l/($m^2$h bar)].

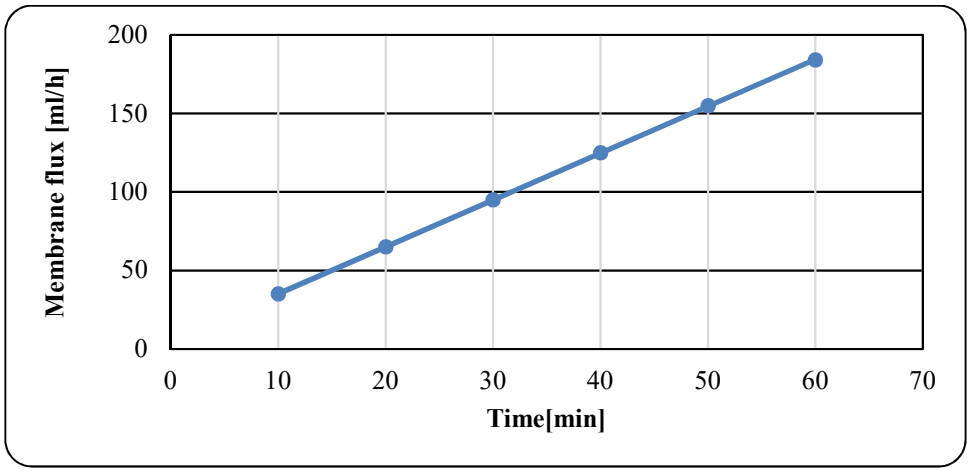



**Fig. 3.** Deadend membrane filtration flux using R.O. water at 0.4 bar

The used membrane at end of the experiment was replaced with a new one, as the sanitary feed water filtration was carried out. The results of the filtration with or without agitation are shown in Fig. 4.

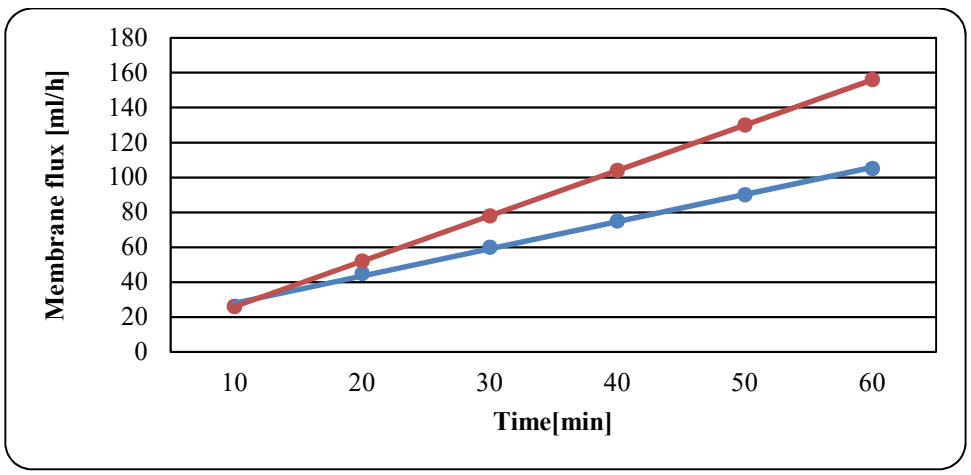



**Fig. 4.** Filtration with (-•-) mechanical agitation and without (-•-) mechanical agitation

The membrane filtration of the Skopje sanitary water resulted in lower fluxes compared to R.O. water. Adding agitation on the membrane surface improved the filtration properties.

The membrane permeability using Skopje sanitary water was 105 ml in an hour and the specific flux was 208 [l/(m$^2$h bar)]. With adding agitation to the membrane filtration, the flow was measured as 156 ml in one hour and specific flux was 309 [l/(m$^2$h bar)]. At the end of the filtration process the flat sheet membrane clogging can be seen. (Fig. 5)

**Fig.5.** Clogging on the surface

2. Membrane filtration using NaCl solutions

Two different solutions were prepared using natrium chloride and R.O. water. The first solution was 10% NaCl and the second was 20% NaCl. The membrane filtration pressure was kept on 0.4 bar and the agitation with mechanical stirrer above the membrane was used. The conductivity measurements were made with multi lab LUTRON model YK-2005 WA. Before and after the filtration the conductivity decreased for 3.5% for the %10 NaCl solution and 7% for the 20% NaCl solution.

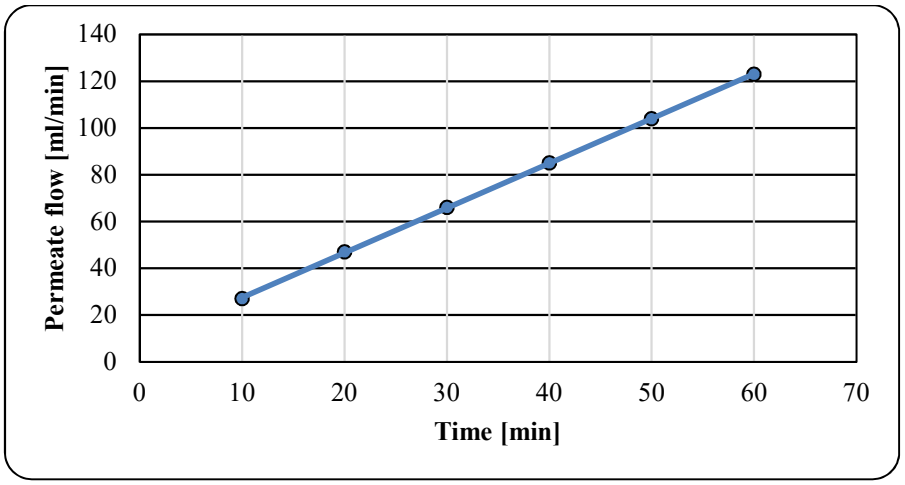



**Fig. 6.** Dead-end filtration using 10% NaCl solution

When the feed water was 10% NaCl solution, the membrane permeability was 123 ml for one hour, as shown in Fig. 6. The specific membrane flux with adding agitation to the filtration process was 243.69 [l/(m$^2$h bar)].

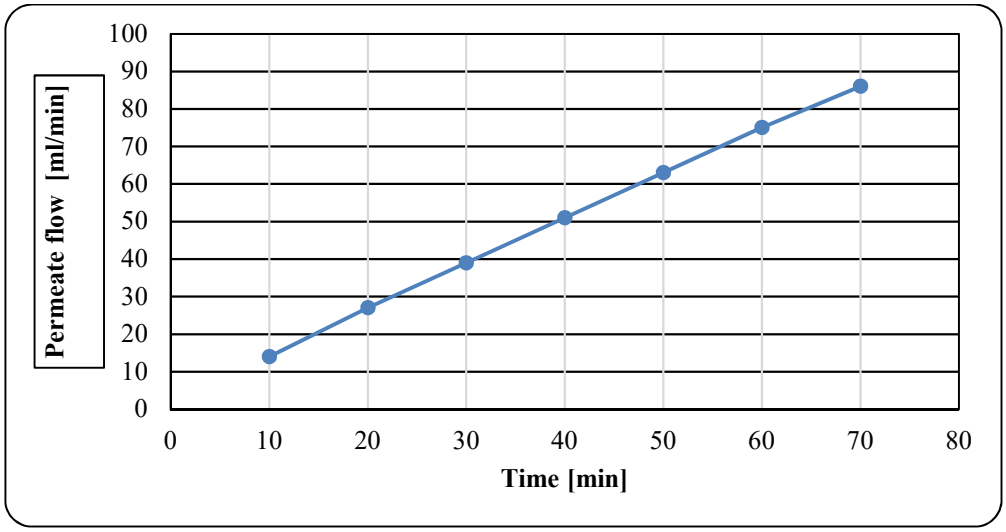



**Fig. 7.** Dead end filtration using 20% NaCL and R.O. solution

In Fig. 7 we can see 20% NaCl solution as feed water to the module when the membrane permeability was reduced to 86 ml for one hour. The specific membrane flux with adding agitation to the filtration process was 170.38 [l/(m$^2$h bar)]. There was heavy salt deposit on the membrane surface that led to intense membrane clogging, which we can see in Fig. 8.

**Fig. 8.** Deposits on the membrane surface after filtration

## Conclusions

Considering the given results on the permeability study of the PES membranes with different aquatic solutions we can say that the designed and constructed membrane module showed specific flux and operational trans membrane pressure that makes possible to use it in the waste water treatment. As the concentration of minerals and salts increases, the membrane permeability decreases. This is very important for wastewater that is produce of hard water and therefore rich in carbonates and salts that can negatively affect the membrane filtration process, especially in MBR (Membrane Bioreactors). During design of the MBR the waste water constituents should be carefully investigated. The increasing concertation of salt can have negative impact on biology as on the membrane permeability.

## References

Judd, S. (2011): *The MBR Book*,Second Edition.UK ,Elsevier.

Metcalf&Eddy (2003): Wastewater engineering treatment and reuse, 4th edn. New York,The McGraw-Hill Companies inc.

Judd, S. (2011): The MBR Book Principles and Aplications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment, 2nd edn.UK, Butterwoth-Heinemann pub.

E. Mustafa, K. Lisichkov, M. Marinkovski, S. Kuvendziev, Z. Bozhinovski (2016): Novel trends in waste water treatment by using membrane bioreactors, Ecology of Urban Areas, 124-128.

E. Mustafa (2015): Application of membrane bioreactor in waste water treatment,Master thesis,MIT University Skopje.

# SIMULACIJE TOKA VODE I TRANSPORTA NITRATA U POLJSKIM LIZIMETRIMA INSTALIRANIM NA GLEJNIM TLIMA

UDK: 628.112
004.414.23

**Vilim Filipović*, Dragutin Petošić, Mario Maloić, Ivan Mustać, Ivan Šimunić, Lana Filipović, Nada Maurović, Marina Diana Igrc, Filip Kranjčec**

*Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za melioracije, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Hrvatska*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

Na poljoprivrednim tlima se dušična gnojiva nerijetko koriste u velikim količinama koje biljke ne mogu u potpunosti usvojiti. Zbog navedenog može doći do ispiranja nitrata u dublje slojeve tla i/ili podzemne vode, a što je usko povezano s tokom vode u tlu. Budući da računalni modeli postaju sve važniji za procjenu onečišćenja podzemnih voda, cilj ovog istraživanja bio je procijeniti tok vode i transport nitrata na glejnim tlima i validirati model HYDRUS-1D na temelju prikupljenih podataka na lizimetrima instaliranim na Bić polju. Podaci na terenu prikupljeni su na 6 lokacija (12 lizimetara) koji obuhvaćaju detaljna fizikalna svojstva tla, prikupljanje procjedne vode iz lizimetara i određivanje koncentracije nitrata, klimatske podatke, plodored uzgajanih kultura i informacije o primjeni gnojiva. Dobiveni rezultati su potvrdili dobru pouzdanost modela koji odgovara promatranom isteku vode iz lizimetara i dinamici nitrata tijekom razdoblja 2014. - 2016. godine. Povećane koncentracije nitrata uočene su pretežno tijekom razdoblja bez usjeva ili tijekom zimskog/proljetnog razdoblja s povećanim količinama oborina. Rezultati ukazuju da intenzivna poljoprivreda može imati značajnu ulogu u onečišćenju podzemnih voda nitratima, čak i na teksturno težim tlima. Uz navedeno, model se može koristiti kao alat za predviđanje i sprečavanje onečišćenja podzemnih voda, omogućujući optimizaciju primjene gnojiva (količina, vrijeme, oblik).

*Ključne riječi:* kakvoća vode, numeričko modeliranje, pronos nitrata

## Uvod

U svrhu stjecanja novih znanja o sustavu tlo-voda-biljka i zaštite navedenih prirodnih resursa, posljednjih se nekoliko desetljeća sve veća pozornost posvećuje razvoju i poboljšanju efikasnosti numeričkih modela za rješavanje problema toka vode i transporta onečišćivača u nesaturiranoj i saturiranoj zoni tla (Šimůnek i Bradford, 2008). Numerički modeli koji omogućuju simulaciju kompleksnih procesa transformacije i kretanja dušika u tlu sve češće se koriste kao jedan od osnovnih alata za predviđanje mogućih štetnih utjecaja intenzivne poljoprivredne proizvodnje na okoliš. Dušik je jedan od esencijalnih i najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka, no neki njegovi spojevi (primjerice nitrati) nemaju

*vfilipovic@agr.hr

sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu (Wendland i sur., 2005). Zbog navedenog, vrlo je važno razumjeti procese koji se javljaju u ciklusu kruženja dušika kao što su nitrifikacija, denitrifikacija, ispiranje nitrata ili volatizacija amonijaka. Koncentracije nitrata u podzemnim vodama nerijetko prelaze 50 mg $L^{-1}$, što je propisana granična vrijednost Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2004), a ujedno i u Republici Hrvatskoj (Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, NN 125/2013). U održivoj poljoprivrednoj proizvodnji bi primjena mineralnog dušika kao hranjiva trebala biti predmet preciznog planiranja upotrebe agrokemikalija, a zbog kompleksnosti i varijabilnosti procesa koji utječu na njegovo primanje u biljku i transformacije u tlu, važno je predvidjeti navedene procese u promatranim agroekološkim uvjetima. Pokusi koji se koriste za kalibraciju i verifikaciju numeričkih modela najčešće se provode primjenom laboratorijskih istraživanja koja uključuju kolone s tlima u kontroliranim uvjetima te praćenje velikog broja parametara (Köhne, i sur. 2006). Nasuprot laboratorijskim eksperimentima, lizimetarske studije koriste se za simuliranje stvarnih poljskih uvjeta. Za kalibraciju i verifikaciju modela transporta onečišćivača te njihovu evaluaciju u poljskim uvjetima lizimetri se sve češće koriste jer omogućuju prikupljanje podataka u realnim agroekološkim uvjetima uz primjenu standardnih agrotehničkih mjera (Corwin i sur., 1992, Jiang i sur., 2010).

Jedan od najvažnijih ciljeva provedbe numeričkih simulacija kretanja vode i onečišćivača u nesaturiranoj zoni tla je primjena modela u poljskim uvjetima, kako bi se efikasno mogli procijeniti učinci gnojidbe na kakvoću podzemne vode, ali i povećati efikasnost i ekološku prihvatljivost gnojidbe. Navedeni modeli se baziraju na fizikalnim pretpostavkama toka vode i pronosa tvari u nesaturiranim uvjetima. Jedan od najčešće korištenih modela u procjeni utjecaja poljoprivrede na okoliš je programski paket HYDRUS (Šimůnek i sur., 2016).

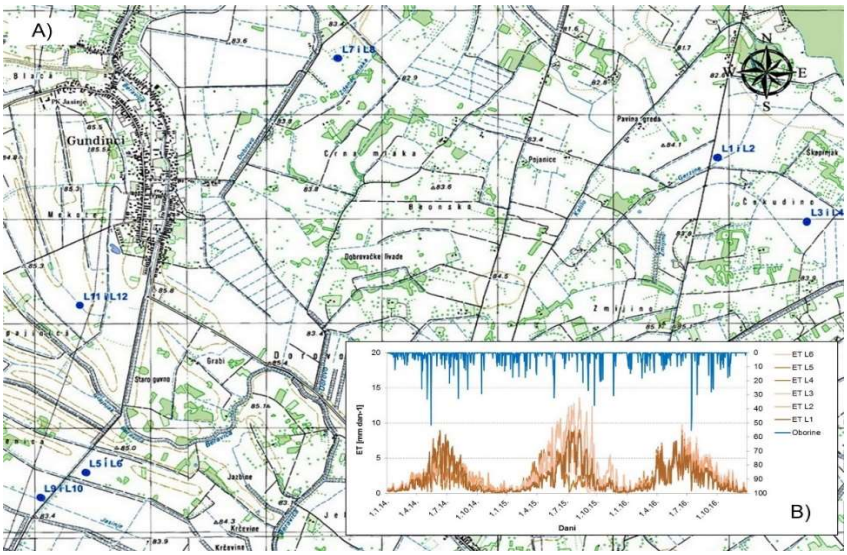
Bolado Rodríguez i sur. (2010) proveli su istraživanja u kojima su primijenili dvije vrste gnojovke na kolone s tlom. S pomoću programa HYDRUS-1D simulirali su procese razgradnje gnojovke i adsorpcije amonijaka te procese adsorpcije nitrata i nitrita koji su bili praktično zanemarivi. U svojim istraživanjima Ramos i sur. (2011) također su pomoću programa HYDRUS-1D simulirali kretanje onečišćivača u poljskim uvjetima u Portugalu. Autori su proveli složene eksperimente koji su uključivali primjenu navodnjavanja zaslanjenom vodom pri različitim dozama dušika. Modelom je uspješno simulirano usvajanje vode i hranjiva putem korijena biljke. Ispiranje $NH_4$-N i $NO_3$-N bili su povećani zbog stresa biljke uzrokovanog zaslanjivanjem koji je uvjetovao smanjeno usvajanje vode i hranjiva. Program HYDRUS-1D pokazao se kao pouzdan alat za procjenu koncentracija tvari povezanih sa zaslanjivanjem tla i dušičnim spojevima. Filipović i sur. (2014) i (2016.) provode simulacije kretanja nitrata pomoću HYDRUS-2D na numeričkom pokusu primjene ureje na golf terenima uz navodnjavanje te na malčiranim površinama pod raznim varijantama upotrebe plastičnih folija kako bi procijenili mogućnost ispiranja nitrata do dubljih slojeva tla.

U ovom istraživanju također je korišten HYDRUS-1D program kako bi se simulirala dinamika kretanja vode i korištenih dušičnih spojeva (ureja, KAN i NPK) uz usporedbu rezultata s prikupljenim terenskim podacima. Cilj rada je procijeniti tok vode i kretanje nitrata na glejnim tlima pomoću instaliranih lizimetara i numeričkih simulacija te validirati primijenjeni model. Uz navedeno, modeliranje je provedeno i kako bi se procijenio mogući utjecaj povećane aplikacije dušičnih gnojiva na onečišćenje tla i voda na istraživanom području.

## Materijali i metode

*Terenska opažanja i laboratorijske metode*

Istraživanje je postavljeno na području Bić polja u istočnoj Hrvatskoj (18°15' i 19° 00' I, 44°45' i 45°20'S). Područje istraživanja prostire se u zoni tipičnog dolinskog reljefa s prosječnom nadmorskom visinom 83,8 m. Prosječna količina godišnjih oborina (za razdoblje od 1981. do 2016. godine) za m. p. Gradište, kod Županje (45°09' N i 18°42' E) je iznosila 682,7 mm a srednja godišnja temperatura zraka bila je 11,8°C. Potencijalna evapotranspiracija izračunata je na temelju klimatskih podataka s meteorološke postaje Gradište na dnevnoj bazi primjenom programa CROPWAT (Smith, 1991). Lokacije istraživanje i klimatski parametri prikazani su na Slici 1.




**Slika 1.** Lokacije instaliranih lizimetara na području istraživanja (A) i vrijednosti potencijalne evapotranspiracije i oborina za pojedine lokacije (L1-L6) tijekom razdoblja istraživanja (B)
**Fig. 1.** Locations of installed lysimeters (A) and potential evapotranspiration and rainfall amounts at each location (L1-L6) during the research period (B)

Pedosistematske jedinice tla na području istraživanja se može svrstati u red hidromorfnih tala te su klasificirane kako slijedi: *močvarno glejno, hipoglejno, mineralno, nekarbonatno tlo* na lokacijama 1, 2 i 6; *semiglejno, nekarbonatno, pseudoglejno, glinasto ilovasto tlo* na lokaciji 3; *močvarno glejno, amfiglejno, mineralno, vertično, karbonatno tlo* na lokacijama 4 i 5. Na navedenim lokacijama izvršene su detaljne fizikalne i kemijske analize uzoraka tla (Tablica 1). Znatan dio hidromorfnih tala nalazi se u Slavoniji gdje dominira ratarsko-stočarska proizvodnja s učestalim primjenama visokih doza mineralnih gnojiva (70 kg N $ha^{-1}$ do 365 kg N $ha^{-1}$ u obliku ureje ili NPK) po jedinici površine (Petošić i sur., 2011).
Za modeliranje toka vode i transporta onečišćivača (nitrata) u nesaturiranoj zoni tla korišten je programski paket HYDRUS-1D (Šimůnek i sur., 2016.). Numerički model testiran je na temelju podataka dobivenih iz procjednih lizimetara. Simulacije su provedene na temelju laboratorijskih analiza i terenskih podataka pri čemu su u obzir uzeti i podaci o uzgajanim kulturama. Simulirane su primjena i transformacija mineralnih gnojiva (ureja, KAN i NPK) do amonijaka, odnosno nitrata. Za izračun evapotranspiracije korišten je program CROPWAT (Smith, 1992).
Odnosi hidrauličkih parametara tla su opisani pomoću van Genuchten-Mualem modela (van Genutchen, 1980):

$$\theta(h) = \theta r + \frac{\theta s - \theta r}{(1+|\alpha h|^n)^m} \quad za\ h<0 \tag{1}$$

$$\theta(h) = \theta s\ za\ h \geq 0$$

$$K(h) = K_s S_e^l (1-(1-S_e^{\frac{1}{m}})^m)^2 \tag{2}$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{3}$$

$$m = 1 - \frac{1}{n};\ \ n>1 \tag{4}$$

gdje je $\theta(h)$ relativna količina vode u tlu [$cm^3/cm^3$], $K(h)$ je hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [cm/d] pri određenom vodnom potencijalu tla $h$ (cm), $\theta$ je relativna volumna količina vode u tlu, $\theta_r$ predstavlja relativnu rezidualnu količinu vode u tlu, a $\theta_s$ predstavlja relativnu količinu vode u tlu u uvjetima potpune saturacije [$cm^3/cm^3$]. $S_e$ je efektivna saturacija tla, $K_s$ je hidraulička vodljivosti saturiranog tla [cm/d], parametar $\alpha$ predstavlja inverznu vrijednost ulaza tlaka zraka [cm], $n$ je indeks distribucije pora u tlu, $m$ je koeficijent optimizacije i $l$ je parametar povezanosti pora u tlu (0,5).

Volumna gustoća suhog tla određivana je gravimetrijskom metodom (HRN ISO 11272:2004). Za određivanje retencijske sposobnosti tla korištene su tlačne membrane u koje su postavljeni neporušeni uzorci prikupljeni pomoću cilindara. Na neporušene uzorke primijenjen je pritisak u vrijednostima od 33 kPa, 625 kPa i 1500 kPa prilikom čega je prikupljen perkolat u mjernom cilindru. Mehanički sastav određen je metodom prosijavanja

i sedimentacije (Gee i Or, 2002). Vertikalna vodopropusnost (hidraulička vodljivost) određena je metodom primjene pritiska na neporušenim uzorcima tla u cilindrima volumena 100 $cm^3$ (Klute i Dirksen, 1986).

**Tablica 1.** Fizikalni i hidraulički parametri tla na istraživanim lokacijama
**Table 1.** Soil physical and hydraulic parameters at the investigated locations

| Lokacije | Dubina (cm) | Pijesak % | Prah % | Glina % | Relativni kapacitet tla za vodu ($cm^3/cm^3$) | Volumna gustoća tla g $cm^{-3}$ | Hidraulička vodljivost cm/d | Retencija vode pri tlaku (kPa): | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 33 | 625 | 1500 |
| 1 | **0-40** | 13 | 65 | 22 | 0,38 | 1,59 | 11 | 0,34 | 0,22 | 0,20 |
| | **40-75** | 4 | 63 | 33 | 0,37 | 1,57 | 15 | 0,34 | 0,22 | 0,20 |
| 2 | **0-30** | 9 | 67 | 24 | 0,36 | 1,56 | 17 | 0,33 | 0,17 | 0,16 |
| | **30-75** | 2 | 61 | 37 | 0,37 | 1,55 | 12 | 0,39 | 0,31 | 0,28 |
| 3 | **0-40** | 6 | 60 | 34 | 0,37 | 1,49 | 14 | 0,35 | 0,22 | 0,19 |
| | **40-90** | 6 | 60 | 34 | 0,38 | 1,55 | 9 | 0,34 | 0,22 | 0,19 |
| 4 | **0-25** | 3 | 56 | 41 | 0,40 | 1,47 | 12 | 0,41 | 0,32 | 0,29 |
| | **25-80** | 2 | 57 | 41 | 0,41 | 1,46 | 10 | 0,35 | 0,22 | 0,20 |
| 5 | **0-30** | 5 | 54 | 41 | 0,42 | 1,37 | 12 | 0,39 | 0,28 | 0,22 |
| | **30-70** | 3 | 54 | 43 | 0,41 | 1,55 | 14 | 0,37 | 0,27 | 0,21 |
| 6 | **0-30** | 5 | 75 | 20 | 0,43 | 1,56 | 16 | 0,29 | 0,22 | 0,17 |
| | **30-70** | 7 | 73 | 20 | 0,44 | 1,39 | 12 | 0,29 | 0,22 | 0,17 |

Retencijske krivulje tla i ostali parametri ($\alpha$, $n$) optimizirani su pomoću programa RETC na temelju laboratorijskih podataka dobivenih na neporušenim uzorcima tla (van Genuchten i sur., 1991). Amonijak i nitrati u uzorcima vode određeni su spektrofotometrijski primjenom metode segmentiranog protoka na ionskom analizatoru vode i ekstrakta tla (Continuous flow auto-analyzer San++, Skalar).

**Tablica 2**. Izmjereni i optimizirani hidraulički parametri tla korišteni u numeričkom modelu HYDRUS-1D
**Table 2.** Measured and optimized soil hydraulic parameters used in numerical modeling with HYDRUS-1D

| | Dubina (cm) | $\theta_s$ ($cm^3/cm^3$) | $K_s$ (cm/dan) | $\alpha$ (1/cm) | $n$ (-) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0-40 | 0,38 | 11 | 0,00261 | 1,18 |
| | 40-75 | 0,37 | 15 | 0,00263 | 1,17 |
| 2 | 0-30 | 0,36 | 17 | 0,0018 | 1,26 |
| | 30-75 | 0,37 | 12 | 0,00017 | 1,25 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0-40 | 0,37 | 14 | 0,00158 | 1,20 |
| | 40-90 | 0,38 | 9 | 0,00285 | 1,18 |
| 4 | 0-25 | 0,40 | 12 | 0,00032 | 1,19 |
| | 25-80 | 0,41 | 10 | 0,0527 | 1,17 |
| 5 | 0-30 | 0,42 | 12 | 0,00136 | 1,20 |
| | 30-70 | 0,41 | 14 | 0,00212 | 1,17 |
| 6 | 0-30 | 0,43 | 16 | 0,01241 | 1,19 |
| | 30-70 | 0,44 | 12 | 0,05525 | 1,17 |

*Postavke numeričkog modela*

Simulacije su provedene za šest prethodno opisanih profila tla (lizimetri 1, 2, 3, 4, 5, 6) pomoću programa HYDRUS-1D. Dubina svih profila tla postavljena je do 50 cm, a u svakom profilu prisutna su dva horizonta (čije su granice varirale ovisno o lokaciji). Dubina površinskog sloja tla i hidraulički parametri prikazani su u Tablicama 1 i 2. Za sve scenarije inicijalno je postavljen vodni potencijal tla obzirom na dnevna limnigrafska opažanja. Procjedni granični uvjeti postavljeni su na dnu profila kako bi se simulirala količina isteka iz lizimetra, dok su na površini postavljeni atmosferski uvjeti.

**Tablica 3.** Uzgajane kulture, datumi primjene gnojidbe i količine tijekom 2016. godine
**Table 3.** Crops and fertilizer application dates and rates during 2016

| **Lokacija** | **Kultura** | **Datum primjene gnojidbe** | **Količina i tip gnojidbe** |
|---|---|---|---|
| 1 | Zob<br>Uljana repica | 25.02.2016.<br>10.05.2016. | 100 kg/ha NPK (08:20:30)<br>150 kg/ha NPK (15:15:15)<br>70 kg/ha KAN |
| 2 | Pir | 15.01.2016.<br>15.04.2016. | 300 kg/ha NPK (0:20:30)<br>200 kg/ha KAN |
| 3 | Ozimi ječam | 14.03.2016. | 175 kg/ha NPK (15:15:15)<br>175 kg/ha KAN |
| 4 | Uljana repica<br>Ozimi ječam | 10.03.2016.<br>08.10.2016. | 200 kg/ha KAN<br>300 kg/ha NPK (0:20:30)<br>100 kg/ha ureja |
| 5 | Ozimi ječam | 01.04.2016.<br>10.07.2016.<br>06.12.2016. | 100 kg/ha KAN<br>3000 l/ha gnojovka<br>400 kg/ha NPK (16:20:30) |
| 6 | Pšenica | 24.03.2016. | 260 kg/ha ureja |

Za simulacije pronosa nitrata u tlu uzeti su u obzir najvažniji parametri koji opisuju procese razgradnje ureje, KAN-a i NPK gnojiva do nitrata. Brzina reakcije prvog reda ($\mu_a$) koja predstavlja nitrifikaciju ureje/KAN-a do amonijaka postavljena je na 0,38 na dan, dok je

brzina reakcije prvog reda koja ($\mu_n$) koja predstavlja nitrifikaciju amonijaka do nitrata postavljena kao 0,2 na dan (Hanson i sur., 2006). Vrijednost koeficijenta distribucije (sorpcije) za amonijak ($K_d$) postavljena je na 3,5 $cm^3/g$ (Hanson i sur., 2006). Primjena gnojiva NPK, koja je također definirana u kg/ha, je pretvorena u koncentracije oba tipa dušika (amonijak ili nitrate) u izmjerenoj/primijenjenoj količini vode ($mmol/cm^3$) uz pretpostavku postotka za udio svakog iona (9 % za $NH_4^+$ i 6 % za $NO_3^-$) u gnojivu, volumena vode po hektaru i molarnu masu svakog iona (0,018 za $NH_4^+$ i 0,062 za $NO_3^-$). Količine primijenjenog gnojiva u 2016. godini po lokacijama prikazane su u Tablici 3.

*Matematički opis toka vode i pronosa nitrata*

Za simulaciju toka vode i transporta onečišćivača (nitrata) korišten je programski paketi HYDRUS-1D (Šimůnek i sur., 2016). Za simuliranje toka vode u jednodimenzionalnoj ravnini korištena je Richardsova jednadžba za Darcyjev tok vode u nesaturiranom poroznom mediju:

$$\frac{\partial\theta(h)}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} - S(h) \tag{5}$$

$$\frac{\partial\theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\frac{\partial h}{\partial z} + K(h)\right] - S(h) \tag{6}$$

pri čemu $\theta$ predstavlja relativnu količinu vode u tlu [$cm^3/cm^3$], $h$ je vodni potencijal tla [cm], $K$ je hidraulička vodljivost nesaturiranog tla [cm/d], $z$ je vertikalna koordinata (pozitivan smjer prema gore) [cm], $t$ je vrijeme [d], a $S$ predstavlja vodu koju biljka usvaja [$cm^3/cm^3/d$].

Transport onečišćivača riješen je jednadžbom advekcije i disperzije (uzimajući u obzir i procese sorpcije) koja se općenito može izraziti:

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D\frac{\partial c}{\partial z} - qc\right) - \emptyset \tag{7}$$

pri čemu je $c$ koncentracija otopine [$mmol/cm^3$], $s$ je adsorbirana koncentracija [mmol], $\theta$ je relativna količina vode u tlu [$cm^3/cm^3$], $\rho$ je volumna gustoća tla [$g/cm^3$], $D$ je koeficijent disperzije [$cm^2/d$], $q$ je volumni protok [cm/d], dok $\emptyset$ predstavlja konstantu brzine kemijske reakcije [$mmol/cm^3/d$].

Parcijalne diferencijalne jednadžbe za nestacionirani kemijski transport otopina koje opisuju kinetičke reakcije prvog reda (hidroliza, radioaktivno raspadanje, biorazgradnja) u (ne)saturiranom mediju uključene su u HYDRUS-1D.

## Rezultati istraživanja

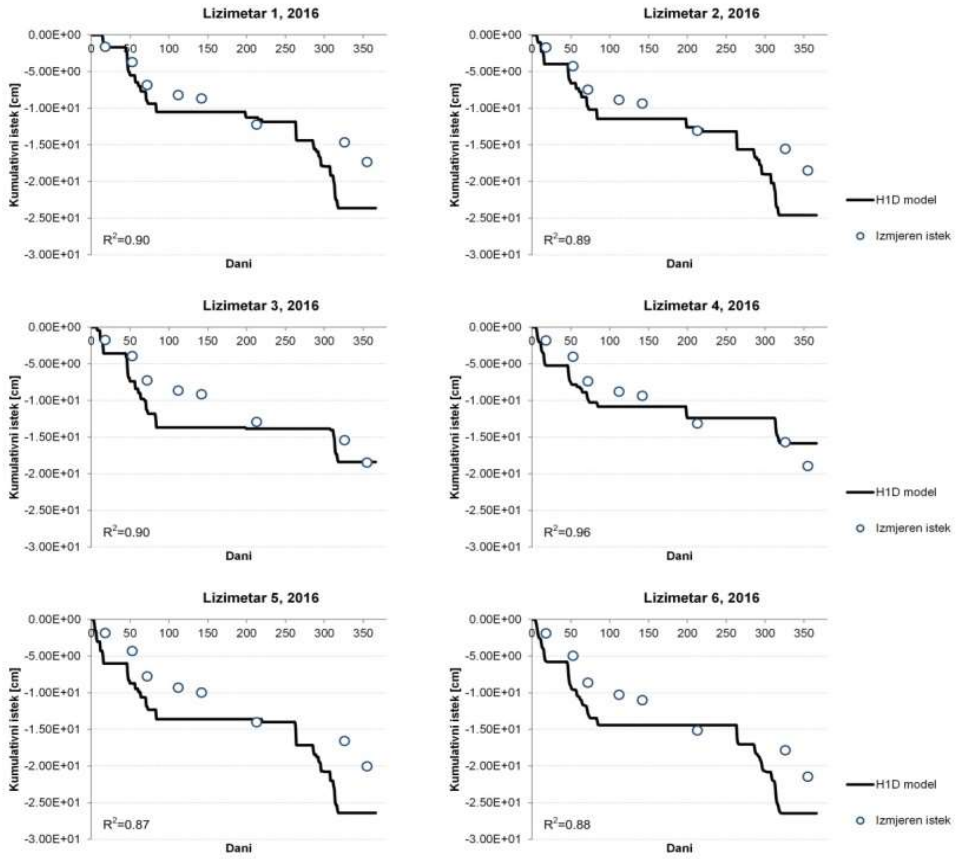
*Tok vode u lizimetrima*

U radu su grafički prikazane vrijednosti samo za 2016. godinu provedbe istraživanja kako bi se izbjeglo nepotrebno prikazivanje vrlo sličnih rezultata, međutim validacija uz primjenu statističkih indikatora je provedena za razdoblje 2014.-2016. Kumulativne vrijednosti količine procjedne vode (perkolata) izmjerene na pojedinim „zero tension" lizimetrima u poljskim uvjetima i simulirane vrijednosti istih pomoću programa HYDRUS-1D prikazane su na Slici 2. Na slici je vidljivo da je najveća količina procijeđene vode izmjerena na početku i na kraju godine u uvjetima tzv. „golog tla" bez poljoprivrednih kultura ili tijekom ranijeg razvojnog stadija uzgajane kulture. U takvim uvjetima uslijed niže temperature zraka i evapotranspiracije (kao izravne posljedice navedenoga), prisutan je veći sadržaj vode u tlu koja se stoga u većim količinama i procjeđuje u dublje slojeve tla. Osim navedenog, raspored i količina oborina su značajno utjecali na povećano procjeđivanje vode kroz tlo. Kumulativne vrijednosti procijeđene vode iz lizimetara simulirane pomoću programa HYDRUS-1D ovisile su prvenstveno o vrijednostima oborina i evapotranspiracije. Primjenom modela simulirane su veće vrijednosti procijeđene vode (u odnosu na izmjerene vrijednosti perkolata u tijeku vegetacijskog razdoblja) i to na početku i na kraju godine kada na površinama nisu bile uzgajane poljoprivredne kulture (mali utjecaj transpiracije). Model je vrlo uspješno slijedio izmjerene količine perkolata tijekom istraživanog razdoblja što je vidljivo iz visokih vrijednosti koeficijenta determinacije ($R^2$) koji se je kretao od 0,87 do 0,96 (Slika 2). Količine perkolata u lizimetrima su varirale od lokacije do lokacije kako slijedi: $L_1$=173,44 mm; $L_2$=185,02; $L_3$=185,02 mm; $L_4$=189,54 mm; $L_5$=200,52 mm; $L_6$=214,65 mm. Količina perkolata je uvelike slijedila raspored i intenzitet oborina na istraživanom području te prosječna vrijednost čini oko 25 % od oborina u 2016. godini, što ukazuje na mogućnost procjeđivanja onečišćivača do dubljih slojeva tla i podzemne vode iako se radi o težim tipovima tala (visok udio praha i gline) (Filipović i sur., 2013).

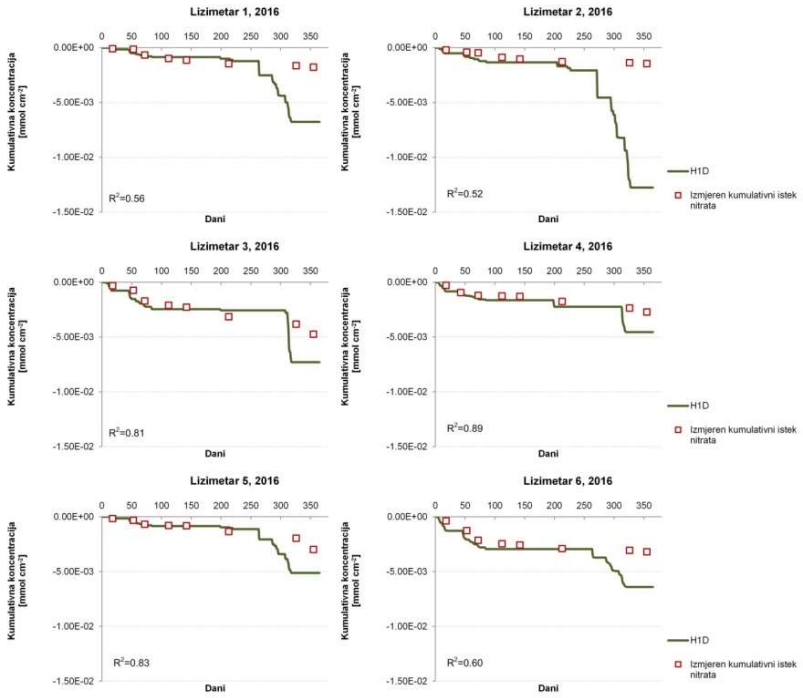
*Pronos nitrata u lizimetrima*

Kumulativne vrijednosti koncentracije nitrata izmjerene u procjednoj vodi lizimetara u poljskim uvjetima i vrijednosti nitrata dobivene simulacijama za 2016. godinu pomoću programa HYDRUS-1D prikazane su na Slici 3. Podudarnost izmjerenih i simuliranih vrijednosti je vrlo dobra što je vidljivo iz koeficijenata determinacije koji su se kretali u rasponu 0,52 do 0,89. Nešto niži koeficijenti determinacije na pojedinim lokacijama su posljedica procesa koji nije bilo moguće simulirati modelom (primjerice denitrifikacija) te zbog gnojidbe organskim gnojivima koju je bilo teško kvantificirati na spomenutim lokacijama. Kao i kod modeliranja toka i količine procjedne vode (perkolata) u tlu, modelom simulirane količine nitrata u procjednoj vodi pokazuju različite vrijednosti, međutim unatoč tome, dobro slijede trend ispiranja nitrata u tlu. Provedene simulacije pokazuju da se trend

pojave nitrata u instaliranim lizimetrima dobro podudara s direktno izmjerenim koncentracijama, što potvrđuje pogodnost modela u procjeni pronosa nitrata u tlu pri opisanim uvjetima. Također, model s ovom razinom mjerenih parametara svakako omogućuje dovoljno precizan opis i kvantifikaciju pronosa nitrata koje se procjeđuju kroz tlo u uvjetima intenzivne poljoprivredne proizvodnje. Osim spomenutog vidljivo je da su najveće količine nitrata prisutne u ranim razvojnim faza kultura i najčešće prilikom pojave oborina velikog intenziteta što je sukladno sličnim istraživanjima (Ramos i sur., 2011, Filipović i sur., 2016).




**Slika 2.** Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti procjedne vode (perkolata) iz lizimetara u 2016. godini
**Fig. 2.** Measured and simulated (HYDRUS-1D) cumulative lysimeter outflow values during 2016




**Slika 3.** Izmjerene i simulirane (HYDRUS-1D) kumulativne vrijednosti koncentracije nitrata u procjednoj vodi (perkolatu) iz lizimetara u 2016. godini
**Fig. 3.** Measured and simulated (HYDRUS-1D) cumulative nitrate concentration in lysimeter leachate during the year 2016

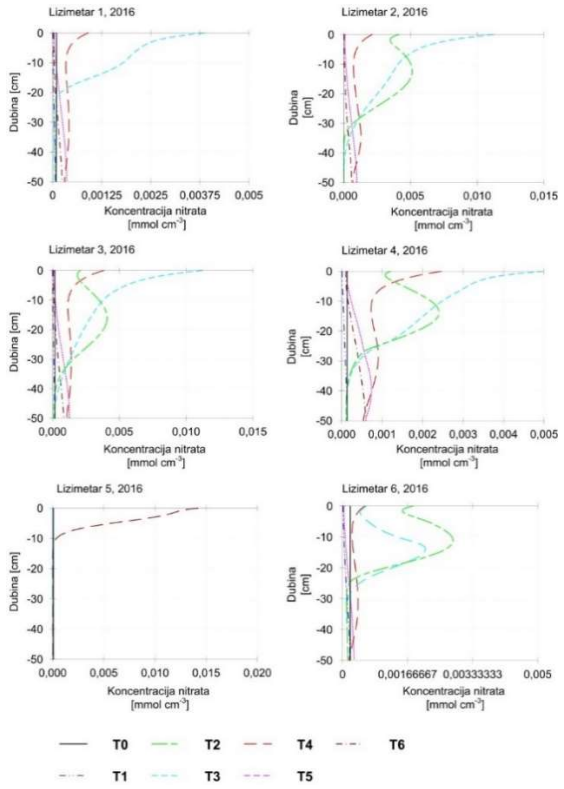
U Tablici 4 prikazani su koeficijenti determinacije ($R^2$) između izmjerenih i simuliranih vrijednosti isteka vode iz lizimetara i koncentracije nitrata za trogodišnji period (2104.-2016.). Očekivano, dobivena je veća pouzdanost modela za predikciju toka vode kao rezultat jednostavnije bilance kretanja vode u tlu. Kretanje dušika uključuje različite transformacije te uz mineralni može uključivati i dušične oblike iz organske gnojidbe ili biljnih ostataka prisutnih u tlu. Uz navedeno, procesi kao što su volatizacija i denitrifikacija uslijed visokih razina podzemne vode nisu uzeti u obzir predloženim modelom, a svakako mogu utjecati na dinamiku kretanja nitrata u tlu (Beauchamp i sur., 1989, Jones, 2006). Ipak, HYDRUS je pokazao zadovoljavajuće vrijednosti efikasnoti u pogledu modeliranja poljskih pokusa s primjenom ureje, KAN-a i NPK gnojdbe, što je u suglasnosti s prethodnim istraživanjima (Hanson i sur., 2006).
Na Slici 4 prikazano je kretanje i procjeđivanje nitrata kroz profil tla tijekom cijele godine i vremenskim intervalima od 60-ak dana. Iz prikaza je vidljivo da su se u većini slučajeva nitrati procjeđivali kroz istraživane profile tla tijekom cijele godine, što je među ostalim povezano i s nemogućnosti njihove adsorpcije na čestice tla (Mkandawire, 2008). Vidljive su i razlike između pojedinih lokacija, što je u direktnoj vezi s količinama aplicirane gnojidbe (ureja, KAN i NPK) te

s prikazanim vremenom distribucije nitrata, koja je na nekim lokacijama bila neposredno nakon primjene gnojidbe i rezultirala većim koncentracijama nitrata u lizimetru (lizimetar 5). Vidljivo je i da su nitrati na svim lokacijama u manjoj ili većoj koncentraciji procijeđeni do dna profila (50 cm), što s obzirom na visoke razine podzemne vode na navedenom području (Filipović i sur., 2012) ukazuje na mogućnost onečišćenja podzemne vode.

**Tablica 4.** Statistička evaluacija pouzdanosti modela između izmjerenih vrijednosti isteka procjedne vode i koncentracije nitrata i simulacijama dobivenih rezultata

**Table 4.** Statistical evaluation of model efficiency between measured lysimeter water outflow or nitrate concentration and simulated results

| Godina istraživanja | Lizimetarski isteci procjedne vode ($R^2$) | Koncentracija nitrata u isteku ($R^2$) |
|---|---|---|
| 2014 | 0,89 – 0,96 | 0,51 – 0,95 |
| 2015 | 0,80 – 0,94 | 0,59 – 0,91 |
| 2016 | 0,87 – 0,96 | 0,52 – 0,89 |




**Slika 4.** Simulacije kretanja $NO_3^-$ kroz profile tla tijekom 2016. godine u različitim vremenskim intervalima (T0-0 dan, T1-60 dan, T2-121 dan, T3-182 dan, T4-243 dan, T5-304 dan, T6-366 dan)

**Fig. 4.** Simulated $NO_3^-$ vertical soil transport at different time points (T0-0 day, T1-60 day, T2-121 day, T3-182 day, T4-243 day, T5-304 day, T6-366 day)

## Zaključci

Istraživanje je provedeno pomoću poljskih lizimetara (12 lizimetara) postavljenim na 6 lokacija u teksturno teža tla na području s visokim razinama podzemnih voda. Tijekom istraživanja prikupljani su podaci o količini procjedne vode (perkolata) i koncentracijama nitrata u perkolatu. Primjenom numeričkog modeliranja simulirani su prirodni procesi koji se javljaju na istraživanom području, a odnose se na nesaturiranu zonu tla. Spomenuti procesi uključuju hidrauliku toka vode kroz profil tla, pronos onečišćivača (ureja, KAN-a, amonijaka i nitrata) te njihove kemijske transformacije. Na temelju izmjerenih pokazatelja i provedenog modeliranja može se zaključiti sljedeće:

- Rezultati numeričkog modeliranja toka vode i transporta nitrata u nesaturiranoj zoni tla potvrdili su dobru pouzdanost korištenih modela u tumačenju navedenih procesa i mogućnost njihove primjene u poljskim uvjetima hidromorfnih tala na istraživanom području.
- Rezultati provedenog numeričkog modeliranja ukazuju na mogućnost procjeđivanja nitrata dodanih mineralnom gnojidbom kroz profil tla do podzemne vode i posljedičnog negativnog utjecaja na okoliš.
- Korištenjem u radu testiranog i verificiranog računalnog modela moguća je simulacija različitih scenarija primjene mineralnih gnojiva (vrijeme, vrsta, količina) te optimizacija gnojidbe, a čime bi moglo spriječiti ili barem minimalizirati značajnije ispiranje hranjiva (posebice nitrata) i onečišćenje podzemnih voda.

*Zahvala*

Zahvaljujemo Hrvatskim vodama na kontinuiranoj financijskoj podršci u sklopu projekta: Monitoring vodnog režima poljoprivrednih tala i kakvoće vode na području dovodnog melioracijskog kanala za navodnjavanje Bid-bosutskog polja, čije provođenje je omogućilo prikupljanje terenskih i laboratorijskih podataka korištenih u ovom radu.

## Literatura

Beauchamp, E. G., Trevors, J. T., Paul, J. W. (1989): Carbon sources for bacterial denitrification. *Adv. Soil S.* 10, 113-142.

Bolado Rodríguez, S., García Sinovas, D., Álvarez Benedí, J. (2010): Application of pig slurry to soils. Effect of air stripping treatment on nitrogen and TOC leaching. *J. Environ. Manage.* 91, 2594-2598.

Corwin, D. L., LeMert, R. D. (1994): Construction and evaluation of an inexpensive weighing lysimeter for studying contaminant transport. *J. Contam. Hydrol.* 15, 107-123.

Filipović, V., Kodešová, R., Petošić, D. (2013): Experimental and mathematical modeling of water regime and nitrate dynamics on zero tension plate lysimeters in soil influenced by high groundwater table. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 95 (1), 23-42.

Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., Mustać, I., Ružičić, S., Zovko, M., Bubalo, M. (2012): Identifying spatial and temporal variation of nitrate concentration in shallow groundwater aquifer. *J. Food Agric. Environ.* 10 (3&4), 1001-1004.

Filipović, V., Posavec, K., Petošić, D. (2013): Modeling Water Flow in Free Drainage Lysimeters and Soils with different Anisotropy. *Techical gazette* 20 (2), 263-268.

Filipović, V., Romić, D., Romić, M., Borošić, J., Filipović, L., Mallmann, F. J. K., Robinson, D. A. (2016): Plastic mulch and nitrogen fertigation in growing vegetables modify soil temperature, water and nitrate dynamics: Experimental results and a modeling study. *Agr. Water Manage.* 176, 100-110.

Gee, G. W., Or, D. (2002): Particle size analysis. In Methods of Soil Analysis: Part 4, Physical Methods, SSSA, Madison, WI. 255-293.

Hanson, B. R., Šimunek, J., Hopmans, J. W. (2006): Numerical modeling of urea-ammonium-nitrate fertigation under microirrigation. *Agr. Water Manage.* 86, 102-113.

HRN ISO 11272:2004. Kakvoća tla - Određivanje volumne gustoće suhog tla (ISO 11272:1998)

Jiang, S., Pang, L., Buchan, G. D., Šimůnek, J., Noonan, M., Close, M. J. (2010): Modeling water flow and bacterial transport in undisturbed lysimeters under irrigations of dairy shed effluent and water using HYDRUS-1D. *Water Res.* 44: (4), 1050-1061.

Jones, C. (2006): Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects. MABA/MGEA Convention. Montana State University. USA.

Klute, A., Dirksen, C. (1986): Hydraulic conductivity and diffusivity: laboratory methods. In: Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. Agronomy Monograph no. 9. ASA-SSSA, Madison, USA.

Köhne, J. M., Mohanty, B. P., Šimůnek J. (2006): Inverse Dual-Permeability Modeling of Preferential Water Flow in a Soil Column and Implications for Field-Scale Solute Transport. *Vadose Zone J.* 5, 59-76.

Mkandawire, T. (2008): Quality of groundwater from shallow wells of selected villages in Blantyre District, Malawi. *Phys. Chem. Earth.* 33 (8–13), 807-811.

Narodne novine (125/2013). Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju.

Petošić, D., Kovačević, V., Mustać, I., Filipović, V., Dujlović, D. (2011): Utjecaj poljoprivrede na kakvoću procjednih voda na području melioracijskog kanala za navodnjavanje Bid-bosutskog polja. *Hrvatske vode* 19 (78), 241-250.

Ramos, T. B., Šimůnek, J., Gonçalves, M. C., Martins, J. C., Prazeres, A., Castanheira, N. L., Pereira, L. S. (2011): Field evaluation of a multicomponent solute transport model in soils irrigated with saline waters. *J. Hydrol*. 407: 129-144.

Smith, M. (1991): CROPWAT: Manual and Guidelines, FAO of UN, Rome, Italy.

Šimůnek, J., Bradford, S. A. (2008): Vadose zone modeling: Introduction and importance. *Vadose Zone J.* 7 (2), 581-586.

Šimůnek, J., van Genuchten, M. Th., Šejna, M. (2016): Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone J.* 15(7).

van Genuchten, M. Th. (1980): A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J*. 44, 892-1037.

van Genuchten, M. Th., Leij, F. J., Yates, S. R. (1991): The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0. EPA Report 600/2-91/065, U.S. Salinity Laboratory, USDA, Riverside, California.

World Heath Organization (WHO) (2004): Guidelines for Drinking Water Quality, third ed. WHO, Geneva.

# SIMULATIONS OF WATER FLOW AND NITRATE TRANSPORT IN FIELD LYSIMETERS INSTALLED ON GLEY SOILS

**Vilim Filipović, Dragutin Petošić, Mario Maloić, Ivan Mustać, Ivan Šimunić, Lana Filipović, Nada Maurović, Marina Diana Igrc, Filip Kranjčec**

*University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Department of Soil Amelioration, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

Nitrogen fertilizers, which cannot be completely absorbed by plants, are frequently used on agricultural soils in large amounts, and therefore leaching, usually closely linked with the soil water flow, is likely to occur. As computer models are becoming more important in the assessment of groundwater pollution, the objectives of this research were to assess water flow and nitrate transport in gley soils and to validate the HYDRUS-1D model based on the collected field data from lysimeters installed at the Bić field (12 lysimeters at 6 locations). Extensive measurements of soil physical properties, lysimeter outflow and nitrate concentration were performed and coupled with the climatic data and collected information about the crop rotation and fertilizer application. The results confirmed good reliability of the model that fit the observed lysimeter water outflow and nitrate dynamics during 2014-2016 period. Increased nitrate concentrations were mostly observed during the period without crops, or during the winter/spring period with a large amount of rainfall. The results suggest that groundwater nitrate concentration may significantly increase due to agricultural practices, even in soils with heavier texture. The results also show that the tested model can be used as a tool for the prevention of groundwater pollution by indicating optimal application of different fertilizer (amount, timing, type).

*Keywords:* water quality, numerical modelling, nitrate transport

# INFORMATION SYSTEM'S MODELLING FOR WASTEWATER TREATMENT

UDC: 628.3
004.414.23

**Lovorka Gotal Dmitrović[1]*, Hrvoje Selec[1], Vesna Dušak[2]**

*[1]University North, University center Varaždin, 104. Brigade 3, 42000 Varaždin, Croatia*
*[2]University of Zagreb, Faculty of Organisation and Informatics, Pavlinska 3, 42000 Varaždin, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

This paper presents the development of information-system model for wastewater treatment. For this purpose, the models of real, complex, engineering systems have been created. The development of an information system model includes the development of conceptual models, mathematical models and a model of dynamic systems. The model enabled the development of the model of the adaptive water purification system. Developed computer model randomly uses variables of the selected values from the theoretical probability distribution of the variables applied. For validation of the model, non-parametric test was applied. The methodology proposed in the work is based on simulations modelling. Additionally, the total adaptive system deadlocks, which may cause material or environmental damage and even affect human health, have been predicted. The control was done by Statistical Process Control (SPC). The characteristic of this process is that there is no lower control limit on the control chart. In this case, upper control limit (3σ) is maximum allowable concentration (MAC), between the limit of 2σ and 3σ there is a risk, and the zone between 1σ and 2σ is the warning zone.

*Keywords:* simulations modelling, statistical process control, wastewater treatment

## Introduction

Environmental informatics as an interdisciplinary scientific discipline is developing rapidly. Discovering, integrating and analyzing huge amounts of heterogeneous data is crucial in exploring the complex issues in environmental protection. Environmental informatics offers tools and approaches for the management of environmental data and transforms it into information and knowledge (Gotal Dmitrović et al., 2015).
The goal of the simulation modelling in environmental protection is the process optimization and methodology design suitable to significant behaviour patterns of contamination matter. Simulation modelling includes methods and techniques for the development of continuous and discrete system models and the mechanism of the transition from one to the other components stage, which assures the correct choice for model designing (Klingstram, 1999).

*lgotaldmitrovic@unin.hr

The choice of methodology for the analysis and the design of water treatment continuous-discrete processes is very sensitive. Analyzing, modelling and optimization of the system behaviour is based on the process of modelling approach. This approach ensures the correct description of the structure, the entities and features relationships of the system, while modelling allows the development of technical system models regardless of the diversity of behaviour of their components.
Conceptual models offer a presentation given to the lawfulness of its behaviour and structure, and thus allow the study of the most important parameters of the functioningof the entire system or its components. Usage of mathematical, statistical and algorithmic presentation system, allows exploration of the legality of the system behaviour, as well as the interdependence of its entities. It also explains the development of a system dynamics model. The focus of this paper is to show information system's modelling for wastewater treatment.
In order to make the systems work in optimal conditions that are based on determinated pollutant concentrations, the designing of a conceptual, as well as a mathematical model was required. After checking the efficiencyof these models by comparing the actual output value of the concentration of pollution with the outputs of experiments, it was verified, that they adequately represent the real system.
Following the mathematical model and functions development, it was necessary to design a computer model as well. Mathematical functions present independent variables, while the water quality in the supplied water purification systems presents a dependent variable.
After testing the efficiencyof the model, the control charts were created. Control charts is a key tool used in the statistical process control (SPC). SPC is a method of quality control which uses statistical methods, and is applied in order to monitor and control the process. The characteristic of this process is that there is no lower control limit on the control chart. In this case, the upper control limit ($3\sigma$) is maximum allowable concentration (MAC), there is a risk zone between the limit of $2\sigma$ and $3\sigma$, and the zone between $1\sigma$ and $2\sigma$ is the warning zone (Gotal Dmitrović et al., 2017).

## Materials and methods

### *Created the conceptual models*

The actual, empirical data on water treatment were obtained. The weekly mean value of the data was calculated, while the Missing data (Allison, 2001) belongs to Missing at Random (MAR). For the data processing (Ibrahim et al., 2005; Gotal Dmitrovic et al., 2016) the recommended deletion method is a Listwise deletion, which is only used for the complete rows of the data table. Values Missing at Random (MAR) is an alternative to data Missing Completely at Random (MCAR), which occurs when the missing data is relating to a particular variable, for example, an accidentally skipped answer from a questionnaire (Little, 1988). Listwise Deletion Method is a simple method, most commonly used for missing data

management. This method deletes rows containing gaps, and uses only the complete ones (Allison, 2001; Ibrahim et al., 2005). The interesting fact (Gotal Dmitrović, 2016) is that the Listwise Deletion Method, which is the simplest method, provides very good matching results with the probability distributions. This method, in non-Gaussian probability distribution, closely follows the observed distributions, with the exception of a deviation from the actual value at the peak of the distribution.
The actual, empirical data was collected and used from the non-Gaussian probability distribution of the observed technical system. These are asymmetric probability distributions with a tail, which is often the case in modelling complex technical systems (Gotal Dmitrovic et al, 2017).
To achieve the authenticity of the model, it is necessary to incorporate the actual system behaviour using the weekly mean concentration values, which were determined from the typical theoretical distribution of probability for determining the frequency of each particular event frequency. Using the applications Stat::Fit simulation packages ServiceModelv4.2., the characteristic theoretical distribution of the matter concentration, as well as the basic characteristics of descriptive statistics were obtained at each checkpoint (at the entrance and the exit).
After data processing, the conceptual model was developed as the Diagram Cycle Activity - DCA (or Activity Cycle Diagram - ACD) and Ishikawa diagram. In activity-based modelling, the dynamics of the system is represented as an Activity Cycle Diagram (ACD), which is a network model of the logical and temporal relationships among the activities (Shi, 2015). An ACD is easily implemented with the activity scanning method of simulation execution (Page, 2015).
The Activity Cycle Diagram (ACD) is a method which is used to describe the interactions of objects in a system. It uses the common graphical modelling notation to explain series of activities in real-life diverse circumstances. The objects in a system can be classified into two classes:

1) Transient object or entity that receives the services and leaves the system,
2) Resident object or resource that serves the entities.

In the ACD, the behaviour or lifecycle of an entity or resource in the system is represented by an activity cycle, which alternates the active states with the passive states. The passive state of an entity or a resource is called a queue in a circle, and the active state is called an activity in a rectangle. The arc is used to connect the activity and the queue. The activity represents the interaction between an entity and resource(s), which usually takes a time delay to finish it. The token is used to represent the state of the queue and activity. All activity cycles are closed on itself (Kang et al., 2015). The ACD of the wastewater treatment system is shown in Fig. 1.

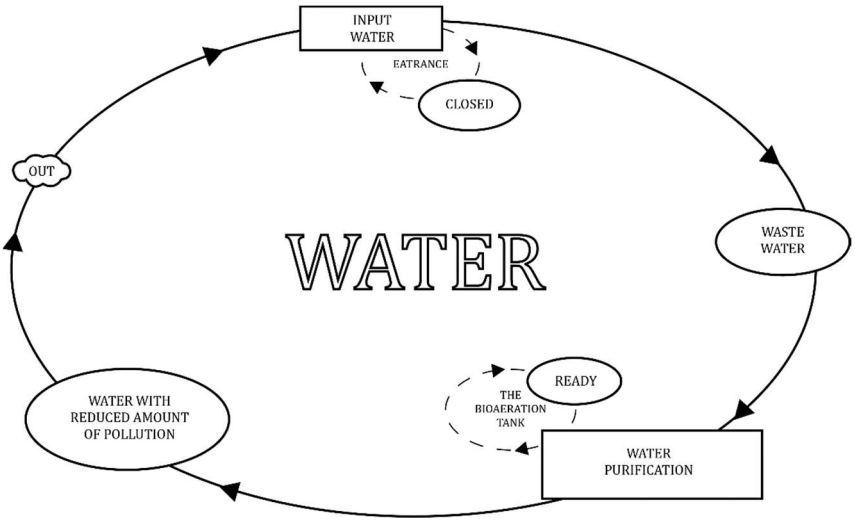



**Fig. 1.** ACD system

Ishikawa diagrams (also called fishbone diagrams, herringbone diagrams, cause-and-effect diagrams, or Fishikawa) are causal diagrams that show the causes of a specific event Ishikawa, 1994). Common uses of the Ishikawa diagram are product design and quality defect prevention to identify potential factors causing an overall effect. Each cause or a reason for imperfection is a source of variation. Causes are usually grouped into major categories to identify these sources of variation.
Cause and Effect Analysis gives a useful way of doing this. All possible causes of a problem become visible using this diagram rather than just the ones that are most obvious (Jackson, 2015). Steps for constructing and analyzing the cause-effect diagram are (Gotal Dmitrović et al., 2017):
Step 1 - Identify and clearly define outputs or CONCLUSIONS to be analyzed. The result may be positive (target) or negative (problem), depending on the issue to be discussed.
Step 2 - Draw the consequences, which is indicated in the rectangle on the right side of the horizontal arrow pointing left and right (Fig. 2).

**Fig. 2.** Consequence

Step 3 - Identify causes that contribute to the consequences and appear as a hair arrow with the printed main categories that are formed around the main arrow

Step 4 - Identify other factors for each of the major CAUSES. If some lower order cause is applied to several higher order causes, it is mentioned below each of them (Fig. 3).

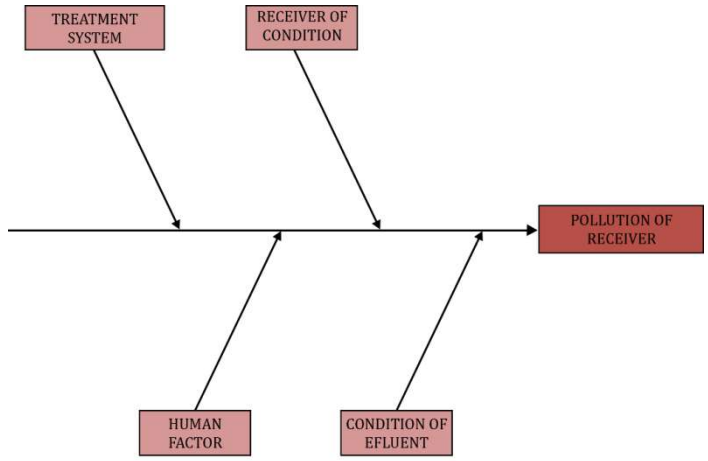



**Fig. 3.** Causes

Step 5 - Identify causes to deeper levels of cause by asking a series of questions Why? (Fig. 4)

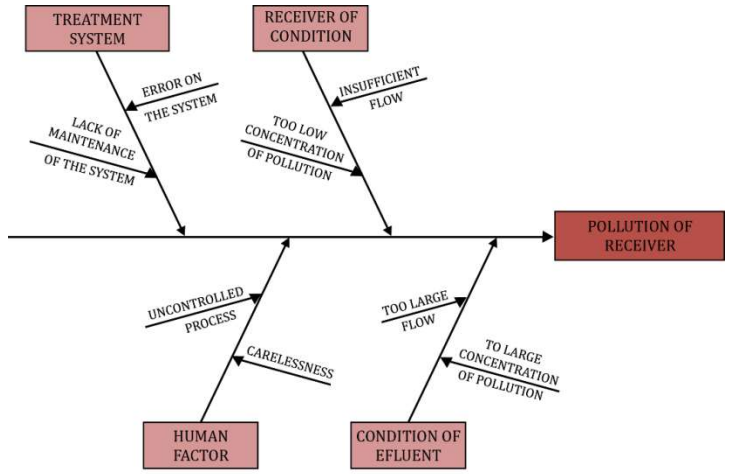



**Fig. 4.** Ishikava diagram of the system

Step 6 - Diagram Analysis helps identify causes that justify further research. When analyzing the diagram, the "balance" diagram is checked. The most important is to determine the causes for an action.
The analysis of the diagram made indicates:
- The level of  is almost balanced.
- No cause is repeated.
- Lack of maintenance of the system and carelessness are the causes for an action.

*Creation of the mathematical models*

The mathematical model of a real system based on the system of differential-difference equations was created. The Runge-Kutta method was used to solve equation system.
Mathematical modelling framework was applied to develop the model component of the water treatment system using differential and difference-differential equations. This occurs for the component according to the following reaction (1) written as a differential equation (Gotal Dmitrović et al., 2016):

$$S = (D \cdot (I - S) - dS/dt) / (K + D) \quad (1)$$

whereas:
I – input concentration in a system (mg/l),
S – output concentration in a system (mg/l),
dS/dt - changes in water cleanliness (mg/l/h),
K –efficiencyof purification (1/h),
1/D – time in the water holding in components (h).

The changes in water cleanliness are:

$$dS/dt = D \cdot (I-S) - S \cdot (K+D) \quad (2)$$

Initial equation in a system component, according to equation (2), is:

$$dS/dt = D \cdot (I - S) - K \cdot S \quad (3)$$

$$dS/dt = (-D - K) \cdot S + D \cdot I \quad (4)$$

$$dS/dt + (D + K) \cdot S = D \cdot I \quad (5)$$

Written in the form of difference equations:

$$S(t+\Delta t) = S(t) + D \cdot (I - S) \cdot \Delta t - K \cdot S \cdot \Delta t \quad (6)$$

In the component, the difference equation was generated using the Runge-Kutta method. Assuming that t(0) = 0, that is, at time t(0), the output S(0) = 0, according to the Runge-Kutta (IV) method, applies:

$$S(t_{i+1}) = S(t_i+\Delta t_i) = S(t_i) + 1/6\ [K_1^{(i)}+K_2^{(i)}+K_3^{(i)}+K_4^{(i)}] \quad (7)$$

whereas:

$$K_1^{(i)} = \Delta t_i \cdot F(t_i, S(t_i)) \quad (8)$$

$$F(t_i, S(t_i)) = D \cdot (I(t_i) - S(t_i) - K(t_i) \cdot S(t_i) \quad (9)$$

$$K_2^{(i)} = \Delta t_i \cdot F(t_i + \Delta t_i/2, S(t_i) + 1/2K_1^{(i)}) \quad (10)$$

$$F(t, S) = (-D - K) \cdot S + D \cdot I \quad (11)$$

$$F(t_i + \Delta t_i/2, S(t_i) + ½\ K_1^{(i)}) = = (-D - K(t_i + \Delta t_i/2)) \cdot [S(t_i) + 1/2\ K_1^{(i)} + D \cdot I(t_i+\Delta t_i/2)] \quad (12)$$

$$K_3^{(i)} = \Delta t_i \cdot F(t_i + \Delta t_i/2, S(t_i) + 1/2K_2^{(i)}) \quad (13)$$

$$F(t_i + \Delta t_i/2, S(t_i) + ½\ K_2^{(i)}) = = (-D - K(t_i + \Delta t_i/2)) \cdot [S(t_i) + 1/2\ K_2^{(i)} + D \cdot I(t_i+\Delta t_i/2)] \quad (14)$$

$$K_4^{(i)} = \Delta t_i \cdot F(t_i + \Delta t_i/2, S(t_i) + K_3^{(i)}) \quad (15)$$

$$F(t_i + \Delta t_i, S(t_i) + K_3^{(i)}) = = (-D - K(t_i + \Delta t_i)) \cdot [S(t_i) + K_3^{(i)} + D \cdot I(t_i+\Delta t_i)] \quad (16)$$

The efficiency of purification is not constant and it is presented as a theoretical probability distribution:

$$K = f(S)/S = \{[(I-S)\cdot D]-dS/dt\}/S \quad (17)$$

Retention time (1 / D) is obtained from the expression:

$$1/D=V/Q \quad (18)$$

whereas :
V - volume component ($m^3$) and
Q - flow rate of water through a component ($m^3$ / day).

*Creation of the dynamic systems model*

System dynamics is an approach to understanding the nonlinear behaviour of systems over time using stocks and flows, internal feedback loops and time delays, and it enables to understand the structure and dynamics, as well as to develop computer simulations of complex systems to design more effective environmental protection. Flowcharts are often used in system dynamics. The rectangles are shown in sections where material accumulation occurs over time. Material flows are represented by a valve symbol that can leak more or less material into the unit of time: the permeable power of the valve is regulated by the information flows. Auxiliary variables are displayed. Special types of auxiliary variables are constants. The cloud is a symbol for the source and the stream of slopes (Fig. 5).

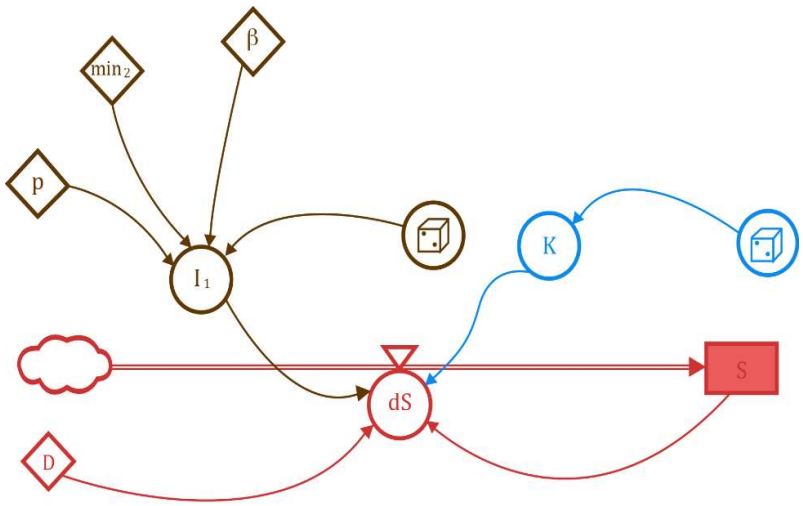



**Fig. 5.** Model of dynamic system

## Results

*Validation of the model*

All variables of wastewater system are non-Gaussian. According to the amount of data and its occupancy and behaviour, the exploratory statistics along with a nonparametric test were applied for the validation of the model.
The two independent samples were used for the rank of the sum test (the Mann-Whitney U-test). It is a nonparametric test of the null hypothesis that two samples come from the same population. It can be applied on unknown distributions contrary to t-test which has to be

applied only on normal distributions, and it is nearly as efficient as the t-test on normal distributions (Mann, 1947).

**Table 1**. Results of the Mann-Whitney U-test

| | | Real value | Model | Mann-Whitney U test |
|---|---|---|---|---|
| The bioaeration tank - organic matter | Minimum ($mgO_2/l$) | 9.71 | 10.09 | $H_0$ |
| | Maximum ($mgO_2/l$) | 146.85 | 135.03 | z = -1.62996 |
| | Mean ($mgO_2/l$) | 36.18 | 41.25 | p= 0.103106 |

*Statistical Process Control (SPC)*

Statistical process control (SPC) is a method of quality control, which is applied in order to monitor and control the process. Key tools used in SPC include control charts. The characteristic of this process is that there is no lower control limit on the control chart. In this case, the upper control limit (3σ) is maximum allowable concentration (MAC), there is a risk zone between the limit of 2σ and 3σ, and the zone between 1σ and 2σ is the warning zone (Gotal Dmitrović et al., 2017).
Fig. 6 shows the SPC system model (Fig. 7) with feedback to improve the quality of the wastewater treatment.

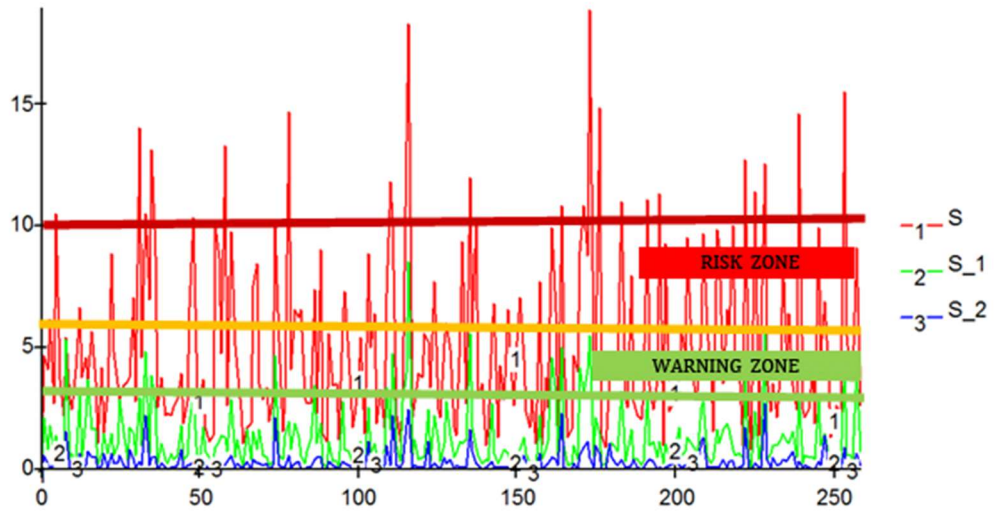



**Fig. 6.** Ishikava diagram of the system

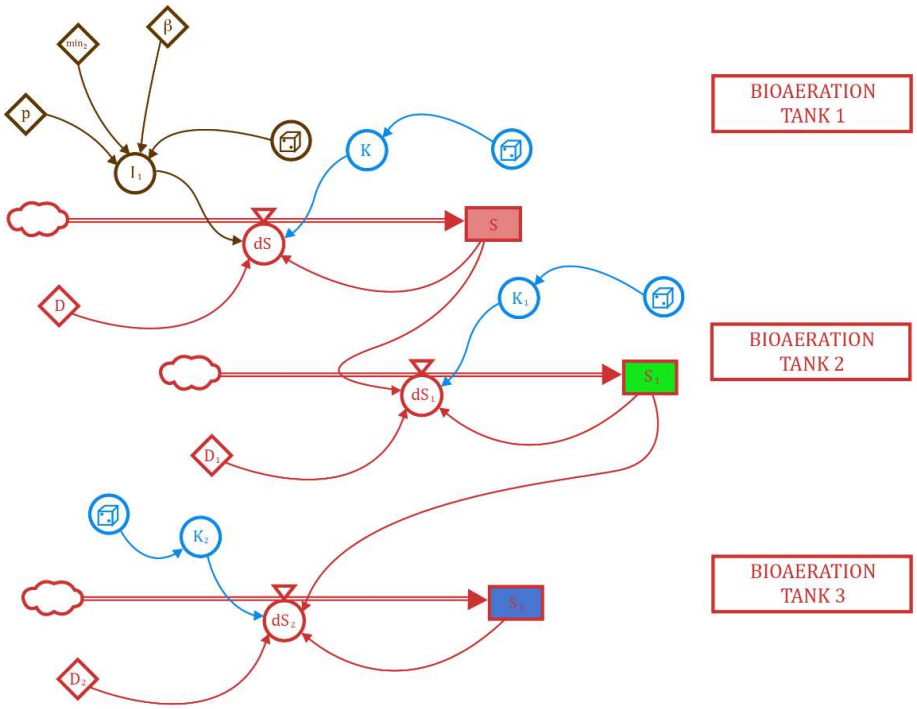



**Fig. 7.** Model with feedback

## Conclusions

Based on the study and the developed model, the wastewater purifying system has been designed and recommended. Discovering, integrating and analyzing huge amounts of heterogeneous data, often referred to as 'big data', is a key point in exploring complex technical systems. The development of information technologies with a special emphasis on the research methods of gathering and analyzing data and their storage and data access, have significantly enhanced the laboratory methods and their reports.
The scientific community has recently highlighted the need for the conceptualization and parameterization of the system model before the construction. A large amount of data can contain hidden knowledge reaching only by data mining in their depth, required to detect patterns of behaviour observed entities and the system as a whole. Because that, large amounts of data require in-depth analysis i.e. a post hoc analysis.
The model was developed in order to gain the information on water purification. The input variables were used according to the results of wastewater anayses. What is more, the model

is adaptable and portable. The methods of modelling and conceptualization of such situations contribute significantly to environmental protection and human health.
In addition, the economic component of the system should also be taken into consideration. The developed adaptive model allows setting the optimal structure of the model according to the needs and working environment.

## References

Allison, P. D. (2001.): Missing Data, Sage University Papers Series on Quantitative Applications in the Social Science

Gotal Dmitrović, L., Dušak, V., Anić Vučinić, A. (2015): The Development of Conceptual, Mathematical and System Dynamics Model for Food Industry Wastewater Purifying System, JIOS, Vol.39, No. 2, pp. 151-162

Gotal Dmitrović, L., Dušak, V., Dobša, J., (2016): Missing Data Problems in Non-Gaussian Probability Distributions, Informatologia, 49, 3-4, pp. 138-152

Gotal Dmitrović, L., Dušak, V., Milković, M. (2017): Modeliranje informacijskih sustava za zaštitu površinskih voda, Sveučilište Sjever, Varaždin

Ibrahim, J. G., Chen, M. H., Lipsitz, S. R. and Herring, A. H. (2005.): Missing-Data Methods for Generalised Linear Models: A Comparative Review, *J. Am. Stat. Assoc.* 100 (469) 332-346.

Ishikawa, K. (1994.): What He thought and Achieved, A Basis for Further Research, Quality Management Journal: pp. 86- 91

Jackson, K., Cause and Effect Analysis - Identifying the Likely Causes of Problems, https://www.mindtools.com/pages/article/newTMC_03.htm, downloaded: August, 18th 2015.

Kang, D., Choi, B. K., Visual Modeling And Simulation Toolkit For Activity Cycle Diagram, http://www.scs-europe.net/conf/ecms2010/2010%20accepted%20papers/ibs_ECMS2010_0037.pdf, downloaded: August, 18th 2015.

Klingstram P. (1999.): A methodology for supporting manifacturing system development; success factors for integrating simulation in the engineering process; New Supporting Tools for Designing Products and Producion Systems, Leuven

Little, R. J. A. (1988): A Test of Missing Completely at Random for Multivariate Data with Missing Values, *J. Am. Stat. Assoc.*, 83(404) 1198-1202.

Mann, Henry B. (1947): Whitney, Donald R., On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other, Annals of Mathematical Statistics 18 (1): pp. 50-60,

Page, Jr., E.H., Simulation Modeling Methodology: Principles And Etiology Of Decision Support, PhD thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University,http://www.thesimguy.com/articles/simModMeth.pdf, downloaded: August, 17th 2015.

Shi, J., A Conceptual Activity Cycle-Based Simulation Modeling Method, http://www.informs-sim.org/wsc97papers/1127.PDF, downloaded: August, 17th 2015.

# GERMINATION ENERGY AND SEED GERMINATION OF CULTIVATED PLANTS AS INDICATORS OF WATER CONTAMINATION

UDC: 632.153 : 631.92

**Sonja Gvozdenac[1*], Vojislava Bursić[2], Jelena Tričković[3], Mladen Tatić[1], Jelena Ovuka[1], Sandra Cvejić[1], Jasna Grabić[2]**

[1]*Institute for field and vegetable crops, Maksima Gorkog 30, 21000 Novi Sad, Serbia*
[2]*University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Trg Dositeja Obradovića 8, 21000 Novi Sad, Serbia*
[3]*University of Novi Sad, Faculty of Science, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia*

*original scientific paper*

## Summary

Contamination of water used for irrigation is a pronounced problem in agricultural and industrial regions. The use of polluted water for irrigation can cause phytotoxic effects. An important step in mitigating negative effects on plants is continuous monitoring of water quality in biotests. The selection of suitable plant species and parameters that reliably indicate changes in water quality are crucial for the relevance of the tests. The aim of this study was to assess the potential of germination energy (GE) and seed germination (G) of sorghum, white mustard and sunflower used as indicators to detect the presence of metals (Zn, Cd and Cr) in water. A filter paper method according to International Seed Testing Association (ISTA) was used. Metals were applied in series of concentrations, including maximum allowable concentration (MAC). Applied at MAC, Zn significantly reduced GE and G of sorghum and white mustard seeds, while GE and G of sunflower seeds were stimulated by Zn at all applied rates. Cd significantly inhibited GE and G of white mustard seeds at 1 μg/L (<MAC for irrigation water), while GE and G of sorghum and sunflower seeds were not influenced by the presence of Cd in water at MAC. Cr did not affect GE and G of the tested species at MAC rates.

*Keywords*: germination energy, germination, seeds, heavy metals, phytoindicators

## Introduction

One of the most common limitations of plant production has become the availability of sufficient amount of water of adequate quality, which can be used for the irrigation of crops (Bichi and Bello, 2013). This is a matter of increasing concern all over the world, especially in arid and semiarid regions. The impairment of water quality, due to the introduction of pollutants, is a problem in industrial and agricultural regions. Major pollutants of water bodies are heavy metals, especially Fe, Hg, Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Ni and Mn (Alghobar et al., 2014; Liang et al., 2014). Their uncontrolled release has led to the accumulation in water, due to which, they negatively affect plant production, when present in water for irrigation,

* gvozdenacsonja@gmail.com

and also present environmental and health risks in the long term (Bichi and Bello, 2013; Prica et al., 2010; Parashar and Prasad, 2014; Hoda and Galal, 2015; Gvozdenac et al., 2016). The evaluation of metal content in water is a part of routine monitoring of water quality and relies on chemical methods. Risk assessment is based on maximum allowable concentrations-MAC stipulated by national and/or European Directives. However, the content of certain metals, primarily Zn, Cd and Cr in watercourses and water used for irrigation often exceeds the abovementioned limits. Therefore, their detection in water is of great importance for water risk assessment and the evaluation of bioavailability. During recent years, studies on toxic effects of heavy metals on crops are receiving considerable attention, but also the role of plants as bioindicators of water pollution is gaining importance (Angelopoulos et al., 2010; Bakopoulou et al., 2011). Certain plant species are highly sensitive and respond to physiological and morphological changes, thus are successfully used as test organisms in bioassays (Ankley et al., 1993; Gvozdenac et al., 2014).
The aim of this study was to evaluate the tolerance of sorghum, white mustard and sunflower seeds to different levels of Zn, Cd and Cr in water, and to determine their potential as bioindicators of water pollution.

## Materials and methods

The effects of Zn (100; 250; 500; 750; 100 and 2000 µg/L), Cd (0.01; 0.1; 1; 10; 100 and 200 µg/L) and Cr (100; 200; 500; 1000; 2000 and 4000 µg/L) were assessed on germination energy - GE and seed germination - G of sorghum (*Sorghum bicolor* L.), variety Gold, white mustard (*Sinapis alba* L.) variety Torpedo and sunflower (*Helianthus annuus* L) variety Baća. Bioassay was carried out according to a standard filter paper method recommended by ISTA (2011) with slight modifications. Sorghum and white mustard seeds (100 per replication) were placed in Petri dishes (Ø15 cm) on a filter paper moistened with 10 ml of heavy metal solution. Sunflower seeds (50 per replication) were placed in plastic boxes (21x15cm) on a pleated filter paper moistened with 30 ml of metal solution. Dishes and boxes were incubated in dark at 25±2 °C. After three days (white mustard), i.e. four days (sorghum and sunflower), germination energy was assessed and after seven days (white mustard), i.e. ten days (sorghum and sunflower) the total seed germination. The experiment was set in four replicates. The results were analyzed using Duncan`s multiple range test for confidence interval 95% (SPSS 17).

## Results and discussion

In this study, several directives were consulted, aiming to assess the compliance of established limits (MACs) with the results of metal effects on plants. MAC for Zn, Cd and Cr in water differ depending on their purpose:

- in water used for irrigation: 1000 μg/L Zn, 10 μg/L Cd and 500 μg/L Cr (Regulation on permissible amounts of hazardous and harmful substances in soil and water for irrigation, and methods for their analysis, Official gazette RS 23/94)
- in surface water of II class: 100 μg/L Zn and1μg/L Cd (ICPDR -The Danube River Basin District Document IC/084)
- in surface water of II class 2000 μg/L Zn (Regulation on limit values for pollutants in surface and groundwaters and sediments, Official gazette, 50/12)
- in surface water of III class 100 μg/L Cr (Regulation on limit values for pollutants in surface and ground waters and sediments, Official gazette, 50/12)
- in surface waters of II and III class 0.45-0.6 μg/L Cd (Directive 2008/105/EC of the European Parliament (2008), Official Journal of the European Union, 348/84-348/96)

The effects of Zn, Cd and Cr on GE and seed G of sorghum, white mustard and sunflower are presented in Table 1.
Zn significantly inhibited GE (92.5%) and G (92.5%) of sorghum and GE (82.0%) and G (84.2%) of white mustard seeds, when applied at MAC rate for II class of water (2000 μg/L, Regulation 50/12), compared to the control (100; 100; 91, 92%, respectively). The differences are statistically significant ($F=8.71^{**}$; $F=8.71^{**}$, $p<0.01$; $2.56^{*}$; $4.64^{*}$, $p>0.05$, respectively). This indicates good potential of these parameters in the detection of water polluted with Zn. Zn significantly stimulated GE (96%) and G (96%) of sunflower seeds, compared to the control (92.5%), when applied at MAC for II class of water (2000 μg/L, Regulation 50/12), ($F=1.85^{*}$, $2.39^{*}$, $p>0.05$, respectively). Although some of the heavy metals such as Zn, Mn, Ni, and Cu act as micro-nutrients at lower concentrations, and are essential due to their involvement in certain physiological process, studies have shown that they become toxic in elevated concentrations and directly affect crop yield [DWAF, 1996; Parashar and Prasad, 2013; Odoh and Kolawole, 2011).
Cd did not affect GE and G of sorghum and sunflower seeds, regardless of the applied rate. However, GE (81%) and G (81%) of white mustard were significantly inhibited by Cd at rate 1μg/L (MAC for II class of water according to ICPDR), compared to the control (88.5%). The differences are highly significant ($F=11.91^{**}$; $11.91^{**}$, $p<0.01$, respectively). The overall results indicate that germination of white mustard seeds can be considered a valid indicator of water pollution with Cd. Zengin and Munzuroglu (2006) have reached similar conclusions indicating that germination decreases proportionally with the increase in concentrations of Cd ranging from 2.73 μg/L to 46.41μg/L. Aycicek et al., (2008) and Smiri (2011) have reported that seed germination is rarely affected by heavy metals, including Cd, which was proven in this study for sorghum and sunflower seeds.
Cr did not affect GE and G of the tested plant seeds, regardless of the applied rate, indicating that these are not reliable indicators of water pollution with Cr.
Heavy metal influence on plants is specific, complex and depends on a number of factors: species, variety, pheno-phase, properties of seed coat, i.e. permeability for metal ions, type of metal, concentrations, exposure etc. (Bogdanovuić et al., 1997; Wierzbicka and

Obidzinska, 1998). This was proven in our study, since different effects (inhibitory or stimulating) were achieved, depending on species, tested metal and the applied rates. However, when interpreting the results of samples from actual sites, the possible interactions of water elements and the total chemistry of sample should be considered.

**Table 1.** Effects of Zn, Cd and Cr on germination energy (GE) and germination (G) of sorghum, white mustard and sunflower seeds

| plant species | | Sorghum | | | | White mustard | | | | Sunflower | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metal | rate (µg/l) | GE (%) | | G (%) | | GE (%) | | G (%) | | GE (%) | | G (%) | |
| | | % | arcsin√% | % | arcsin√% | % | arcsin√% | % | arcsin√% | % | arcsin√% | % | arcsin√% |
| Zn | 2000[3] | 92.5 | 74.1 ±1.00 b | 92.5 | 74.1 ±1.00 b | 82 | 64.9 ±1.20 b | 84.2 | 66.7 ±2.10 b | 91.5 | 73.3 ±2.50 a | 94.2 | 76.2 ±0.20 a |
| | 1000[2] | 96.0 | 79.2 ±1.60 a | 96.0 | 79.2 ±1.60 a | 84.2 | 66.7 ±3.50 ab | 87.0 | 68.9 ±1.30 ab | 90.0 | 71.6 ±1.00 a | 91.5 | 73.3 ±3.60 a |
| | 750 | 98.0 | 82.0 ±2.00 a | 98.0 | 82.0 ±2.00 a | 84.2 | 66.7 ±4.20 ab | 89.5 | 71.5 ±2.50 ab | 89.5 | 71.5 ±2.70 a | 90.2 | 72.1 ±1.50 a |
| | 500 | 98.0 | 82.0 ±1.00 a | 98.0 | 82.0 ±1.00 a | 85.5 | 67.7 ±2.50 ab | 85.2 | 67.1 ±3.20 ab | 92.2 | 74.2 ±2.20 a | 92.2 | 74.2 ±2.70 a |
| | 250 | 99.7 | 88.6 ±0.70 a | 99.7 | 88.6 ±0.70 a | 85.5 | 67.7 ±3.50 ab | 87.7 | 69.6 ±2.60 a | 94.0 | 75.9 ±1.00 a | 94.7 | 76.8 ±1.25 a |
| | 100[1] | 99.2 | 86.5 ±0.20 a | 99.2 | 86.5 ±0.20 a | 85.5 | 67.7 ±2.50 ab | 88.0 | 69.8 ±2.00 a | 92.2 | 74.2 ±4.30 a | 93.5 | 75.4 ±1.50 a |
| | control | 100 | 90.0 ±0.00 a | 100 | 90.0 ±0.00 a | 91 | 72.5 ±1.00 a | 92.0 | 73.6 ±1.00 a | 93.5 | 75.4 ±1.50 a | 95.7 | 78.2 ±1.50 a |
| | F | | **8.71**** | | **8.71**** | | **2.56*** | | **4.64*** | | **0.85ns** | | **2.39ns** |
| Cd | 200 | 99.5 | 87.9 ±1.00 a | 99.5 | 87.9 ±1.30 a | 77.7 | 61.4 ±1.30 c | 77.7 | 61.4 ±1.30 c | 93.0 | 74.7 ±2.00 a | 93.5 | 75.4 ±1.70 a |
| | 100 | 99.0 | 85.9 ±1.50 a | 99.0 | 85.9 ±1.50 a | 87.7 | 69.6 ±0.10 c | 87.7 | 69.6 ±0.10 c | 93.5 | 75.4 ±2.50 a | 95.0 | 77.1 ±1.00 a |
| | 102 | 98.5 | 85.1 ±1.50 a | 98.5 | 85.1 ±1.50 a | 79.0 | 63.0 ±2.00 c | 79.0 | 63.0 ±2.00 c | 93.5 | 75.4 ±2.10 a | 95.7 | 78.2 ±0.50 a |
| | 11 | 97.5 | 82.5 ±2.50 a | 97.5 | 82.5 ±2.50 a | 81.0 | 64.4 ±2.00 bc | 81.0 | 64.4 ±2.00 bc | 91.2 | 73.0 ±3.20 a | 91.5 | 73.3 ±3.20 a |
| | 0.1 | 99.0 | 85.9 ±1.70 a | 99.0 | 85.9 ±1.00 a | 84.2 | 66.7 ±1.20 ab | 84.2 | 66.7 ±1.20 ab | 90.2 | 72.1 ±1.40 a | 91.2 | 73.0 ±2.10 a |
| | 0.01 | 100 | 90.0 ±0.00 a | 100 | 90.0 ±0.00 a | 88.0 | 69.8 ±0.70 a | 88.0 | 69.8 ±0.70 a | 94.5 | 76.4 ±1.50 a | 96.0 | 79.2 ±1.00 a |
| | control | 99.5 | 87.9 ±1.50 a | 99.5 | 87.9 ±1.50 a | 88.5 | 70.6 ±1.50 a | 88.5 | 70.6 ±1.50 a | 91.5 | 73.3 ±3.50 a | 94.2 | 76.2 ±2.50 a |
| | F | | **1.16ns** | | **1.16ns** | | **11.91**** | | **11.91**** | | **1.07ns** | | **2.37ns** |
| Cr | 4000 | 66.0 | 54.4 ±1.40 d | 66.0 | 54.4 ±1.40 d | 27,7 | 31.7 ±3.70 c | 27,7 | 31.7 ±3.70 c | 90.2 | 72.1 ±1.20 a | 90.2 | 72.1 ±1.20 a |
| | 2000 | 65.0 | 53.9 ±1.00 d | 65.0 | 53.9 ±1.00 d | 28,2 | 32.0 ±0.20 c | 28,2 | 32.0 ±0.30 c | 87.7 | 87.7 ±2.80 a | 87.7 | 87.7 ±2.60 a |
| | 1000 | 67.5 | 55.4 ±3.10 d | 67.5 | 55.4 ±3.10 d | 70.0 | 56.8 ±0.20 b | 70.0 | 56.8 ±0.20 b | 91.0 | 72.5 ±3.00 a | 91.0 | 72.5 ±3.00 a |
| | 500[2] | 72.0 | 58.2 ±3.00 c | 72.0 | 58.2 ±3.00 c | 77.0 | 61.3 ±1.00 a | 77.0 | 61.3 ±1.00 a | 93.5 | 75.4 ±1.50 a | 93.5 | 75.4 ±1.50 a |
| | 200 | 74.0 | 59.4 ±2.30 c | 74.0 | 59.4 ±2.30 c | 78.2 | 62.2 ±2.50 a | 78.2 | 62.2 ±2.50 a | 92.5 | 74.2 ±0.20 a | 92.5 | 74.2 ±0.20 a |
| | 100[4] | 83.5 | 66.1 ±1.50 b | 83.5 | 66.1 ±1.50 b | 78.0 | 62.0 ±1.30 ab | 78.0 | 62.0 ±1.20 ab | 90.0 | 71.6 ±0.00 a | 90.0 | 71.6 ±0.00 a |
| | control | 95.0 | 77.4 ±2.00 a | 95.0 | 77.4 ±2.00 a | 75.7 | 61.3 ±1.70 ab | 75.7 | 61.3 ±1.70 ab | 90.5 | 72.5 ±0.70 a | 91.0 | 72.5 ±0.30 a |
| | F | | **15.00**** | | **15.00**** | | **65.96**** | | **65.96**** | | **1.07ns** | | **1.06ns** |

Average values ±SD; Treatments with the same letters are on the same level of significance; p>0.05ns; p >0.01*; P<0.01**; F – Duncan's test of multiple comparisons; [1]-MAC for the II class of water (ICPDR, 2004); [2]-MAC in water used for irrigation (Regulation, Off. gazette RS 23/94); [3]- MAC for the II class of water (Regulation, Off. gazette 50/12); [4]- MAC for the III class of water (Regulation, Off. gazette 50/12); [5]- MAC-EQS according to the Directive 2008/105EC

## Conclusions

The biological effect of Zn, Cd and Cr on GE and G of sorghum, white mustard and sunflower seeds differed depending on plants species, tested metal and applied rates. GE and G of sorghum

and white mustard seeds can be considered valid indicators of water pollution with Zn. GE and G of white mustard could reliably indicate water pollution with Cd, while Cr did not affect these parameters of the tested species, regardless of the applied rate.

*Acknowledgements*

This work was carried out in the course of the project III43005, financed by the Ministry of Education and Science of the Republic of Serbia.

## References

Alghobar, M.A., Ramachandra, L., Suresha, S. (2014): Effect of sewage water irrigation on soil properties and evaluation of accumulation of elements in grass crop in Mysore city, Karnataka, India. *Amer. J. Env. Prot.,* 3(5), 283-291.

Angelopoulos, K., Paraskeva, C.A., Emmanouil, C. (2010): Phytotoxicity of olive mill wastewater fractions and their potential use as a selective herbicide, In: *Protection*2010.

Ankley, G.T., Benoit, D.A., Hoke, R.A., Leonard, E.N., West, C.W. (1993): Development and evaluation of test methods for benthic invertebrates and sediments: Effects of flow rate and feeding on water quality and exposure conditions. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 25(1), 12-19.

Aycicek, M., Ince, M. Yaman, M. (2008): Effects of cadmium on germination, early seedling growth and metal content of cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *International Journal of Science and Technology*, 3(1), 1-11.

Bakopoulou, S., Emmanouil, C., Kungolos, A. (2011): Assessment of wastewater effluent quality in Thessaly region, Greece, for setermining its irrigation reuse potential. *Ecotoxicol Environ. Saf*. 74(2), 188-194.

Bichi, M.H., Bello, U.F. (2013): Heavy Metal Pollution in Surface and Ground Waters Used for Irrigation along River Tatsawarki in the Kano, Nigeria. *IOSR Journal of Engineering* (IOSRJEN), 3(8), 01-09.

Bogdanović, D., Ubavić, M, Hadžić, V. (1997): Teški metali u zemljištu. U: Teški metali u ţivotnoj sredini (Kastori, R. ed.), Poljoprivredni fakultet, Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, pp 95-153.

Directive 2008/105/EC of the European Parlament (2008) Official Journal of the European Union, 348/84-348/96.

DWAF (Department of water Affairs and forestry) Pretoria, 1996, 2nd edition, 1,10-0.

Gvozdenac, S., Bursić, V., Vuković, G., Đurić, S., Gonçalves, C., Jovičić, D., Tanasković, S. (2016): Phytotoxic effects of irrigation water depending on the presence of organic and inorganic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23(18), 18596-18608.

Gvozdenac, S., Inđić, D., Vuković, S., Bursić, V., Tričković, J. (2014): Assessment of environmental pollution of water from irrigation canal (Aleksandrovački canal, Serbia) using phyto-indicators. *J. Anim. Plant Sci.* 24(2), 614-619.

Hoda, A., Galal, A. (2015): Long-term Effect of Mixed Wastewater irrigation on Soil Properties, Fruit Quality and Heavy Metal Contamination of Citrus. *American Journal of Environmental Protection*, 3(3), 100-105.

ICPDR -The Danube River Basin District Document IC/084.

International Seed Testing Association (2011): International Rules for Seed Testing. ISTA. Switzerland.

Liang, Q., Gao, R., Xi, B., Zhang, Y. and Zhang, H. (2014): Long-term effects of irrigation using water from the river receiving treated industrial wastewater on soil organic carbon fractions and enzyme activities. *Agric. Water Manage*, 135, 100-108.

Odoh, R., Kolawole, S.A. (2011): Assessment of trace heavy metal contaminations of some selected vegetables irrigated with water from River Benue within Makurdi Metropolis, Benue State Nigeria. *Advances in Applied Science Research*, 2(5), 590-601.

Parashar, P., Prasad, F.M. (2013): Study of Heavy Metal Accumulation in Sewage Irrigated Vegetables in Different Regions of Agra District. *Open Journal of Soil,* 3, 1-8.

Prica, M., Dalmacija, B., Dalmacija, M., Agbaba, J., Krčmar, D., Tricković, J., Karlovic, E. (2010): Changes in metal availability during sediment oxidation and the correlation with immobilization potential. *Ecotox Environ Safe.* 73(6), 1370-1377.

Regulation on limit values for pollutants in surface and ground waters and sediments, Official gazette, 50/12.

Regulation on permissible amounts of hazardous and harmful substances in soil and water for irrigation, and methods for their analysis (Official gazette RS 23/94).

Smiri, M. (2011): Effect of cadmium on germination, growth, redox and oxidative properties in Pisum sativum seeds. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.* 3(3), 52-59.

Wierzbicka, M., Obidzinska, J. (1998): The effect of lead on seed imbibition and germination in different plant species. *Plant Sci.*, 137, 155-171.

Zengin, F.K., Munzuroglu, O. (2006): Toxic effects of cadmium ($Cd^{2+}$) on metabolism of sunflower (*Helianthus annuus* L.) seedlings. *Acta Agric. Scand B Soil Plant. Sci.* 56, 224-229.

# WASTEWATER TREATMENT IN POŽEGA-SLAVONIA COUNTY

UDC: 628.3 (497.541)

**Andreja Hajdinger[1]*, Lidija Tadić[2]**

*[1]Regional Development Agency of Pozega-Slavonia County – PANORA Ltd., Županijska 7, 34000 Požega, Croatia*
*[2]Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Civil Engineering, Vladimira Preloga 3 (Campus), 31000 Osijek, Croatia*

*professional paper*

## Summary

According to the territorial basis, Požega-Slavonia County belongs to the water area of the Sava river basin, and the river basin sub catchments are: the Orljava river catchment area and Ilova-Pakra rivers catchment areas. Water Protection Study of Požega-Slavonia County (Hidroprojekt-ing, 2008) was made for water protection of these basins. It will be the basis for preliminary and detailed designs of sewage and wastewater treatment. Wastewater and storm water sewage is partially solved in the towns of Požega, Pleternica, Kutjevo, Pakrac, Lipik, and in municipalities of Velika, Kaptol and Jakšić. In most settlements wastewater disposal is still made by sewers without any treatment and septic tanks. Mechanical central sewage treatment plants are built in Požega, Pakrac and Lipik. The upgrading plan is made according to the social and economic criteria and criteria of protection resources, and the total costs are estimated at 853 million kuna, while operation and maintenance annual costs are about 8.5 million kuna. The plan is divided into three phases: the first phase will be finished by 2021, the second phase by 2031, and the third phase after 2031. It is planned to build at least 7 sewage treatment plants. For 4 agglomerations a procedure for a location permit has already been started.

*Keywords:* Požega-Slavonia County, sewage treatment plants, wastewater systems, multi-criteria analysis

## Introduction

Požega-Slavonia County is located in the northeastern part of the Republic of Croatia. It is bordered by 5 counties and 5 mountains, and it is divided into 10 local government units – 5 towns and 5 municipalities. There are 277 settlements where more than 78.000 citizens live (Development Strategy of Požega-Slavonia County for the period 2011-2013).
According to the territorial basis, Požega-Slavonia County belongs to water area of the river Sava basin, and river basin sub catchments are: river Orljava catchment area (about 70% of County area) and rivers Ilova-Pakra catchment area (about 21% of County area). The entire catchment area is characterized by small reservoirs of groundwater and great potential for constructing multipurpose accumulations and micro accumulations (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

*andreja.hajdinger@panora.hr

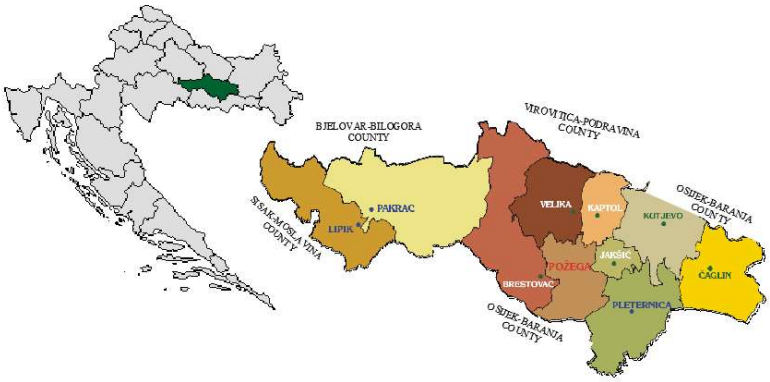



**Fig. 1** Požega-Slavonia County and its local government units
(Development Strategy of Požega-Slavonia County for the period 2011-2013)

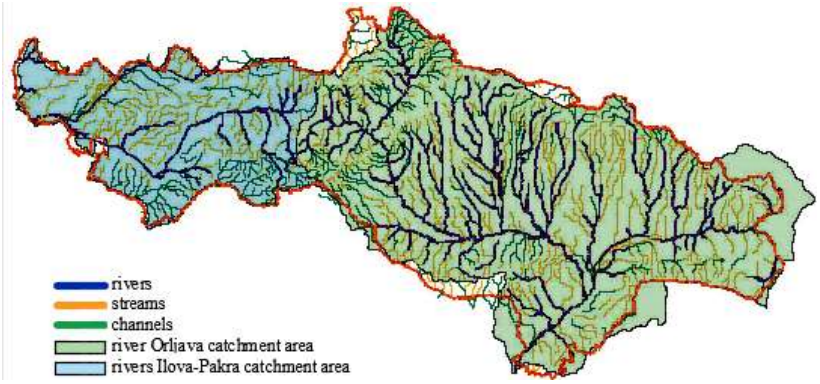



**Fig. 2** Sub catchment areas in Požega-Slavonia County
(Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

Looking at sewer systems in towns and municipalities of the county, it is evident that only the town of Požega, with mixed sewer system also has a separate sewer system, a part for sanitary water only and a part for stormwater. The town of Pleternica has also begun with the construction of a separate sewer system, while other units have a mixed sewer system with high percentage of connectivity. Wastewater is partially solved in the towns of Kutjevo, Pakrac and Lipik, and in municipalities of Velika, Kaptol and Jakšić. Several separate sewage systems have been built. An example is the village of Hrnjevac, which has its own sewage system and connectivity on that system is 100% (Water protection study of Požega-Slavonia County).

**Table 1.** Existing sewer systems in the cities and municipalities (Water protection study of Požega-Slavonia County)

| SEWER SYSTEMS: | Mixed sewer system (km): | Sanitary sewer system (km) | Stormwater sewer system (km): | Connectivity (%): | Construction start (year) |
|---|---|---|---|---|---|
| Požega | 130 | 15 | 4 | 85 | 1900 |
| Pleternica | 14 | 0 | 0,5 | 80 | 1971 |
| Pakrac-Lipik | 85 | 0 | 0 | 50 | 1900 |
| Velika | 11 | 0 | 0 | 95 | 1971 |
| Kutjevo | 14 | 0 | 0 | 85 | 1971 |
| Velika | 11 | 0 | 0 | 95 | 1971 |
| Jakšić | 13 | 0 | 0 | 98 | 1971 |
| Hrnjevac | 3,5 | 0 | 0 | 100 | 1991 |

Considering all settlements in the county, the percentage of population connected to sewage system adds up to 42%, which includes about 36.000 citizens. It is estimated that public sewage systems of Požega-Slavonia County annually drain 838.000 $m^3$ water, which is 26% compared to total annual delivered quantity of 3.180.000 $m^3$ (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

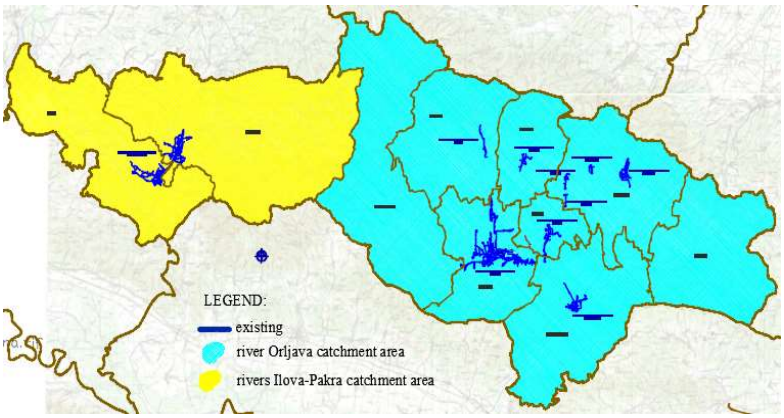



**Fig. 3** Wastewater treatment realized before the Water protection study (Water protection study of Požega-Slavonia County)

Sewage system connectivity is similar to the average of the Republic of Croatia, where 43.6% of the population is connected to the public sewage system, and 27% wastewater is purified (Implementation plan for water utility directives, 2010). The situation is still unsatisfactory and it represents a future priority.
Due to the lack of appropriate plans, wastewater treatment in the county was solved through the construction of sewer systems for smaller settlements, mainly with standard sewage treatment

plants. Waste water treatment system of the Požega Slavonia County is going to be constructed by phases. In that way central wastewater treatment plant will have less concentrated sewage water loads coming from the large area and thousands of inhabitants.
On the other hand, unplanned construction can result with maintenance problems in the systems, operation and maintenance costs. Smaller watercourses do not have appropriate absorption power in terms of hydrological characteristics of the county, and cannot be properly maintained. Water Protection Study of Požega-Slavonia County (Hidroprojekt-ing, 2008) was made for the water protection of this area (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

## Materials and methods

*Water quality analysis*

According to the National water protection plan (NN 8/1999), watercourses of rivers Orljava and Pakra are in the 2nd category, while the watercourse of river Ilova is in the 3rd category of water quality. The quality of water has been analysed at seven places in the county. Watercourses that are downstream of the towns showed the poorest quality, up to the 4th and 5th category (Water protection study of Požega-Slavonia County).

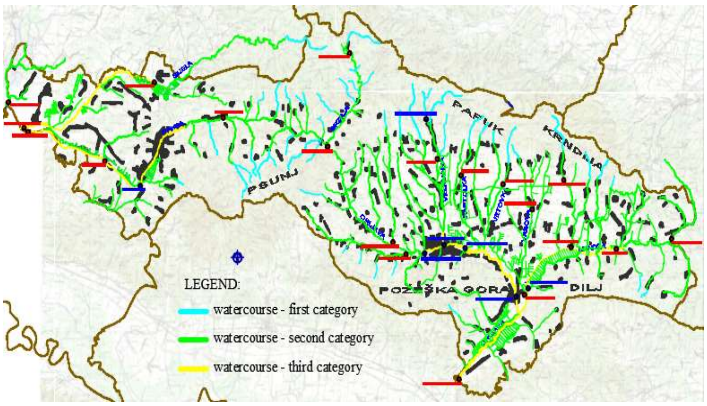



**Fig. 4.** Planned quality of watercourses in Požega-Slavonia County
(Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

Watercourses around settlements showed middle quality and can be classified into the 2nd and 3rd category. Watercourses of mountain areas are characterized as the purest and can be classified into the 1st category. This data indicate that the quality of water in observed areas is poorer than it should be.
The most important factor in the pollution of water is incomplete water collection from urban environment and insufficient purification. Therefore, it is expected that the modern sewer

system construction with the appropriate level of wastewater treatment can improve the water quality (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

*Sewage treatment plants*

Before the Water Protection Study was made, mechanical central sewage treatment plants were built in Požega, Pakrac and Lipik. In both plants the first treatment level has been done. It includes the mechanical cleaning level: a coarse and fine screen, sand trap and grease trap. The purified water is discharged into the recipients and the solution for sludge disposal is the waste disposal of Vinogradine in the area of Požega, and the waste disposal of Crkvište in the areas of Pakrac and Lipik. These plants should be finished by 2019, with three treatment levels for complete wastewater treatment (mechanical and biological). Another goal is that the purified water could be eventually used for other purposes. The problem of „foreign water" will be more expressed by increasing the wastewater treatment level. This system is significantly burdened with the problem of „foreign water", and it will need to be approached (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

**Table 2.** Existing mechanical central sewage treatment plants (Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

| Mechanical central sewage treatment plants | POŽEGA | | PAKRAC AND LIPIK | |
|---|---|---|---|---|
| | Designed: | Existing: | Designed: | Existing: |
| Treatment level: | Mechanical and biological | Mechanical | Mechanical and biological | Mechanical |
| Capacity: | 67.000 EC | 30.000 EC | 57.000 EC | 30.000 EC |
| Location: | Vidovci, near Požege | | Dobrovac | |
| Recipient: | river Orljava | | stream Ilidža, river Pakra | |

In the most settlements, wastewater disposal is still made by sewers without any treatment and septic tanks.

*Multi-criteria analysis*

Before designing sewer systems and wastewater treatment it was necessary to review the existing condition of these systems, analyse planned and technical documentation and prepare information for multi-criteria analysis of possible sewer systems and wastewater treatment. The goal of multi-criteria analysis is to help to create the system of wastewater and sewer treatment, which, in addition to increasing living standards, also promotes water protection in the county. Multi-criteria analysis observes three criteria: social criteria, economic criteria and criteria of protection resources. The social criterias include: the number of users assumed for the year of 2031, population density and topographic indented, the economic criteria represent the construction costs, while the aspect of resources protection includes valuable agricultural land,

park landscape or sanitary protection area. Each parameter is assigned with a certain weight factor (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

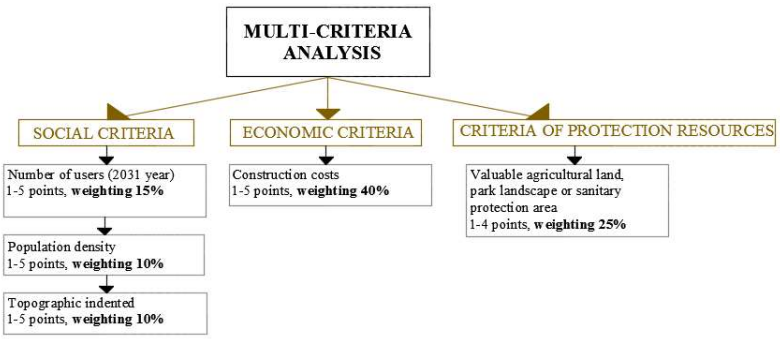



**Fig. 5.** Multi-criteria analysis

## Results and discussion

*Sewage systems construction phases*

Multi-criteria analysis was conducted for each settlement in Požega-Slavonia County. Three phases of the construction are defined according to the points contained in the analysis. The first phase includes settlements with more than 385 points, and the plan for realization is by the end of 2021. The first phase includes few settlements with less than 385 point. These are settlements where sewage treatment plants already exist, and project documentation and necessary permits have been prepared. This phase is probably the only realistic phase, it includes 43 new settlements and extending existing sewer systems.

The second phase includes 61 new settlements with more than 300 points, and the plan for the realization is by 2031. The third phase includes 46 new settlements with less than 300 points, and the plan for realization is after 2031 (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

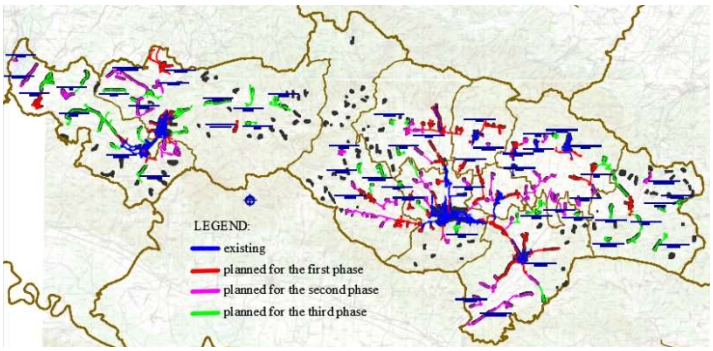



**Fig. 6.** Overview of planned sewer systems according to construction phases (Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

The second and the third phase depend on the implementation of the first phase, the degree of construction of other systems, the possible settlements revitalization, and especially, on economic development. Until then, the wastewater disposal of these settlements is planned to be solved individually as it is previously defined for 103 other settlements.
Total construction costs for all phases were estimated at over 853 million kuna, while operation and maintenance annually cost about 8.5 million kuna. It is estimated that in the final phase of sewer system in Požega-Slavonia County, about 5,060.000 $m^3$ of waste water will be completed.
Taking care of existing systems condition and economic and financial circumstances, it has been estimated that this water protection system in the county can be achieved by preserving the existing facilities and constructing at least: 104.817 m of gravity channels, 8.250 m of pressure pipelines, 30 pumping stations at the network, 7 sewage treatment plants, 20.100 m connecting channels, 12 pumping stations on connecting channels, and at least minimum prescribed water protection for groundwater, groundwater and protected areas (Water Protection Study of Požega-Slavonia County).

**Table 3.** Activities by the phases (Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

| PHASES: | FIRST PHASE TOTAL | SECOND PHASE TOTAL | THIRD PHASE TOTAL |
|---|---|---|---|
| Number of users (EC 2031) | 125.842 | 125.842 | 125.842 |
| Length of gravity channels L (m) | 104.817 | 213.538 | 330.988 |
| Length of pressure pipelines L (m) | 8.250 | 18.100 | 29.900 |
| Number of pumping stations | 30 | 66 | 104 |
| **Total cost for building the channel network (kn)** | **201.480.600** | **415.858.400** | **648.108.400** |
| The cost of sewage treatment plants (kn) | 43.700.000 | 108.100.000 | 132.500.000 |
| Length of connectin channel /pipeline (m) | 20.100 | 53.750 | 74.750 |
| Number of pumping stations | 12 | 32 | 41 |
| **Total cost of building the dispositional objects (kn)** | **63.800.000** | **161.120.000** | **205.020.000** |
| **TOTAL COSTS** | **265.280.600** | **576.978.400** | **853.128.400** |

*Realization of the first phase*

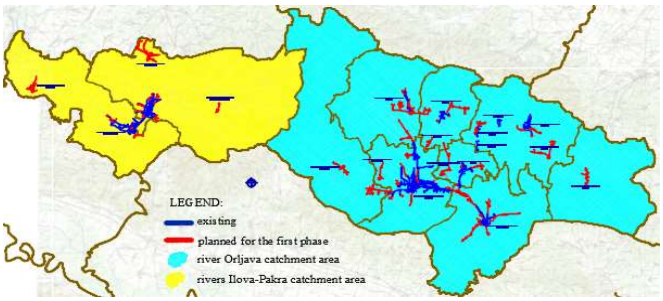



**Fig. 7.** The first phase of sewer systems
(Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

Since the study was made in 2008, the first phase is already being implemented. Separate sewage treatment plants were created in settlements: Kaptol, Bertelovci, Eminovci-Treštanovci, Rajsavac-Radnovac, Hrnjevac and Češljakovci-Golo Brdo. All of these settlements have the second level of wastewater treatment. Location permits for agglomerations of Velika, Kutjevo, Požega and Pleternica are in the process. Property and legal relations will be solved and then it will be possible to start with the building permits.

**Table 4.** List of settlements and activities for the first phase (Water Protection Study of Požega-Slavonia County)

| Distribution area | City/ Municipality | Name of the sewer system | Settlements | EC (2021) | Recipient | Category of water | Treatment level | Type of the sewer system |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PAKRAC -LIPIK | Pakrac | Badljevina | Badljevina | 1342 | Bijela | III. | I. | divided |
| | Pakrac | Gornja Šumetlica | Gornja Šumetlica | 121 | Sivornica | II. | I.+II. | divided |
| | Pakrac,Lipik | Pakrac-Lipik | Dobrovac,Filipovac,Lipik,Pakrac,Prekopakra | 18840 | Pakra (Ilidža) | III. | I.+II. | combined |
| | Lipik | Poljana | Poljana | 759 | Bijela | III. | I. | divided |
| POŽEŠTINA | Kaptol | Alilovci | Alilovci | 518 | Bukovac | II. | I.+II. | divided |
| | Brestovac | Boričevci | Boričevci, Pavlovci,Vilić Selo | 655 | Orljava | II. | I.+II. | divided |
| | Čaglin | Čaglin | Čaglin | 900 | Londža | III. | I. | divided |
| | Kutjevo | Hrnjevac | Hrnjevac | 186 | inflow of Saračevac | II. | I.+II. | mixed |
| | Kaptol | Kaptol | Bešinci,Doljanovci,Kaptol, Komarovci,Podgorje | 2583 | Kaptolka | II. | I.+II. | combined |
| | Kutjevo | Kutjevo | Kutjevo | 3075 | Kutjevačka rika | II. | I.+II. | mixed |
| | Kutjevo | Ovčare | Ovčare | 141 | Glavaški jarak | II. | I.+II. | mixed |
| | Pleternica, Požega, Jakšić | Pleternica | Blacko,Buk,Bresnica,Dervišaga,Gradac,Jakšić (dio), Kuzmica, Pleternica,Resnik,Srednje Selo ,Sulkovci,Svilna,Vesela,Vidovci,Viškovci | 12684 | Orljava | III. | I.+II. | combined |
| | Kutjevo | Poreč | Bektež,Kula | 825 | Dragaljevački stream | II. | I.+II. | divided |
| | Brestovac, Jakšić,Kaptol, Kutjevo,Požega, Velika | Požega | Alaginci,Brestovac,Daranovci,D.Emovci,Dolac,Drškovci,Eminovci,Golobrdci,Jakšić (dio), Mihaljevci,Novi Mihaljevci,Novo Selo ,Novi Štrnjak ,Nurkovac ,Požega, Radnovac ,Rajsavac,Ramanovci,Trenkovo,Treštanovci, Trnovac, Završje | 38465 | Orljava | III. | I.+II. | combined |
| | Požega | Stara Lipa | Nova Lipa,Stara Lipa | 429 | inflow of Orljava | II. | I.+II. | divided |
| | Kaptol,Velika | Velika | Češljakovci,Golo Brdo,Potočani,Radovanci, Velika | 5086 | Veličanka | II. | I.+II. | combined |
| | Kutjevo | Vetovo | Vetovo | 1178 | Vetovka | II. | I.+II. | combined |

## Conclusions

Observing the situation in Požega-Slavonia County, it is evident that the importance of the wastewater has been growing over the last decade.
Water protection study is meant as a guideline for further plans and elaborations. One of the problems is related to population. Namely, according to the Study, the population decrease is expected until 2031. Besides, in Požega Slavonia County, as well as in the Croatia, there is present a big problem of emigration, which means that population will additionally recede even more. So it is evident that the data assumed in the Study will not be reached. The question is whether all three phases are really needed.
The second question is economic. Looking at the financial side, the costs of the entire construction system should be elaborated. The costs are extremely high, and it is not realistic to expect everything to be financed by the European funds or the national budget. Users will have to participate in funding, and the question is whether they will be able to participate or not. It would be advised to do additional analysis of this situation.
There is also a problem with the sludge that will appear after the wastewater treatment. Four agglomerations are planned, and there are only two waste disposals for the disposal of the sludge. It is recommended to make another analysis concerning that question.
Finally, it can be concluded that with the work done at this moment, a major step for protection and wastewater treatment for the future has been made. There are plenty ways for progress, but it is important to know that the wastewater problem has been recognized as one of the major problems at the local level and that solving this problem has been addressed.

## References

Development Strategy of Požega-Slavonia County for the period 2011-2013 (2011) Požega, Croatia (13-18).
Implementation plan for water utility directives (2010), Zagreb, Croatia (9-11).
National water protection plan (NN 8/1999) (1999), Zagreb, Croatia (attachment D-2).
Hidroprojekt-ing (2008.): Water protection study of the Požega-Slavonia County, Zagreb, Croatia.

# TREATED WASTEWATER USED IN IRRIGATION

UDC: 632.153 (005.86)

**Marta Jerković*, Lidija Tadić**

*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Civil Engineering Osijek, Vladimira Preloga 3 (Campus), 31000 Osijek, Croatia*

*professional paper*

## Summary

The importance of irrigation of agricultural lands for increasing both food production and life standard has been recognized for a long time. However, extremely high water usage for irrigation and growing consumers' demand have encouraged experts to think about using lower quality water for irrigation purposes. Because of the rapid population growth, needs for food are increasing. At the same time, the amount of produced wastewater is increasing. The reuse of treated wastewater for irrigation can lead to solving water deficit problems in water deprived regions of the world. Although the reuse of wastewater for irrigation was practiced hundreds of years ago, its effect on crops and human health began to be systematically analyzed only after 1900. The use of wastewater in irrigation would lower massive consumption of high quality water and, to some extent, supply crops with nutrients essential for their growth. Therefore, the production costs would decrease. That is why many countries have standards and requirements for safe usage of treated wastewater in agriculture. In Croatia, there are not many examples of treated wastewater usage for irrigation so in this paper some guidelines for its potential use will be presented.

*Keywords:* wastewater reuse, irrigation, guidelines

## Introduction

Due to rapid increase in population, urbanisation and economic development, the need for larger amounts of freshwater in domestic, industrial and commercial sectors is growing steadily. Consequently, greater volumes of wastewater are being produced daily (Qadir et al., 2010). Agriculture is by far the largest water user, therefore, water for agriculture is of crucial importance for food security. Agriculture accounts for approximately 70% of the world's freshwater consumption today and is expected to increase in the future (Lazarova et al., 2005). Under the conditions of growing water scarcity in both developed and emerging countries, the requirements for satisfying the escalating irrigation demand can be met by conserving water and improving the efficiency of water use through improved water resources management and policy reforms. In terms of long-term water planning, wastewater reuse is the key element of the integrated water resource management (Lazarova et al., 2000). Wastewater recycling and reuse, especially through land application, has been practiced in the Mediterranean region and Europe (Milan, Reims, Paris) for a long time. (Kamizoulis et al., 2003). In Southern Europe, many regions experience chronic water shortages due to high

*mjerkovic@gfos.hr

water demand during the summer tourist seasons and repetitive droughts (Lazarova et al., 2005). Since agriculture is a significant water consumer in Europe (around 33% of total water use), wastewater irrigation is increasingly practiced and already well established in Cyprus, Greece, Spain and Italy (EEA, 2012).

*Advantages and disadvantages of irrigation with wastewater*

By using recycled water for irrigation, high-quality freshwater is conserved for potable water supply. Therefore, reclaimed wastewater presents a reliable, secure and drought-proof source of irrigation water. Irrigation with reclaimed wastewater is economically efficient, sustainable and increasingly environmentally and socially acceptable form of land treatment. Ultimately, well-established advantage of wastewater reuse is its nutrient content. Municipal wastewater contains organic matter and large diversity of nutrients which can lead to higher crop production, soil improvement and lower application of fertilizers (Kos et al., 1997; Mcfarland et al., 1990).
Among the disadvantages of wastewater reuse, health risks from pathogens (risk of disease infection and transmission) present the most important part. Furthermore, recycled water quality can have negative effects on crops, soils and groundwater (if used reclaimed water has elevated levels of salt, boron, heavy metals, trace organics, toxic anions etc.). Irrigation with recycled wastewater requires more complex design and operation of irrigation systems with special precautions and safety measures (Drechsel et al., 2009; Mcfarland et al., 1990).

## Materials and methods

*Water quality considerations*

The potential effects on crops, soil, animals and humans should determine the suitability of water for irrigation. Water quality is defined by particular physical, chemical and biological characteristics. Many countries have published classifications and guidelines related to irrigated agriculture, each of them adjusted to climate conditions and specific purposes for which they were made.
Food and Agriculture Agency of the United Nations (FAO) has published a paper on this topic (1985) where guidelines for evaluating the potential of irrigation water to create soil or crop problems were proposed. Four problem categories are used for evaluation: salinity, infiltration, toxicity and miscellaneous. FAO guidelines focus on long-term influence of water quality on crop production, soil conditions and farm management according to the levels of proposed parameters (Table 1). The suitability of water used for irrigation is characterised through the 'degree of restriction use'. For example, if water with values less than those in 'None' column is used, there will be no soil or cropping problems. Accordingly, if used water has values approaching or exceeding those given for the severe restriction category, serious soil problems and significantly reduced crop production can be expected.

Pathogens, salinity, specific ion toxicity (sodium, chloride and boron), nutrients and trace elements are the main water quality factors used for determination of reclaimed wastewater suitability for irrigation.
Certain ions found in water are harmless or even necessary for plants at relatively low concentrations. However, excessive amounts can cause direct or indirect interference with their good growth. Resulting damage from abnormal levels of particular ions depends on crop type, concentration of the toxic ions, soil conditions etc. Most commonly present phytotoxic ions in domestic effluent at levels high enough to cause toxicity are boron (B), chloride (Cl) and sodium (Na). Higher concentrations of boron can be found in municipal wastewater due to boron content of household and commercial detergents. Boron is essential for plant development but can become toxic at levels only slightly greater than those required by plants (Kos et al., 1997; Lazarova et al., 2005).

**Table 1.** Gudelines for interpretation of water quality for irrigation (FAO, 1985)

| **Potential irrigation problem** | **Units** | **Degree of restriction on use** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | **None** | **Slight to moderate** | **Severe** |
| **Salinity** | | | | |
| **$Ec_w$[1]** | dS/m | < 0.7 | 0.7 - 3.0 | > 3.0 |
| or | | | | |
| **TDS** | mg/l | < 450 | 450 - 2000 | > 2000 |
| **Infiltration** | | | | |
| SAR[2] = 0 - 3 and $EC_w$ | | > 0.7 | 0.7 - 0.2 | < 0.2 |
| 3-6 | | > 1.2 | 1.2 - 0.3 | < 0.3 |
| 6-12 | | > 1.9 | 1.9 - 0.5 | < 0.5 |
| 12-20 | | > 2.9 | 2.9 - 1.3 | < 1.3 |
| 20-40 | | > 5.0 | 5.0 - 2.9 | < 2.9 |
| **Specific ion toxicity** | | | | |
| **Sodium (Na)** | | | | |
| Surface irrigation | SAR | < 3 | 3 - 9 | > 9 |
| Sprinkler irrigation | me/I | < 3 | > 3 | |
| **Chloride (Cl)** | | | | |
| Surface irrigation | me/I | < 4 | 4 - 10 | > 10 |
| Sprinkler irrigation | $m^3$/l | < 3 | > 3 | |
| **Boron (B)** | mg/l | < 0.7 | 0.7 - 3.0 | > 3.0 |
| Trace Elements (see Table 2) | | | | |
| **Miscellaneous effects** | | | | |
| **Nitrogen ($NO_3$-N)[3]** | mg/l | < 5 | 5 - 30 | > 30 |
| **Bicarbonate ($HCO_3$)** | me/I | < 1.5 | 1.5 - 8.5 | > 8.5 |
| pH | Normal range 6.5-8 | | | |

1 $EC_w$ - electrical conductivity in deciSiemens per metre at 25 °C
2 SAR - sodium adsorption ratio
3 $NO_3$-N - nitrate nitrogen reported in terms of elemental nitrogen

Water pH indicates its acidity or basicity. The normal pH range for irrigation water is from 6.5 to 8.4. pH values outside of this range indicate abnormal water quality and possible increase of toxicity in water. Such irrigation water may affect plant growth and health by causing a nutritional

imbalance. Furthermore, abnormal pH can be very corrosive to irrigation equipment (pipelines, sprinklers, control valves) (Kos et al., 1997; Lazarova et al., 2005).

**Table 2.** Threshold levels of trace elements for crop production (FAO, 1985)

| Element | RMC* (mg/l) | Remarks |
|---|---|---|
| Al | 5.0 | Can cause non-productivity in acid soils (pH < 5.5), but more alkaline soils at pH > 7.0 will precipitate the ion and eliminate any toxicity. |
| As | 0.10 | Toxicity to plants varies widely, ranging from 12 mg/l for Sudan grass to less than 0.05 mg/l for rice. |
| Be | 0.10 | Toxicity to plants varies widely, ranging from 5 mg/l for kale to 0.5 mg/l for bush beans. |
| Cd | 0.01 | Toxic to beans, beets and turnips at concentrations as low as 0.1 mg/l in nutrient solutions. Conservative limits recommended due to its potential for accumulation in plants and soils to concentrations that may be harmful to humans. |
| Co | 0.05 | Toxic to tomato plants at 0.1 mg/l in nutrient solution. Tends to be inactivated by neutral and alkaline soils. |
| Cr | 0.10 | Not generally recognized as an essential growth element. Conservative limits recommended due to lack of knowledge on its toxicity to plants. |
| Cu | 0.20 | Toxic to a number of plants at 0.1 to 1.0 mg/l in nutrient solutions. |
| F | 1.0 | Inactivated by neutral and alkaline soils. |
| Fe | 5.0 | Not toxic to plants in aerated soils, but can contribute to soil acidification and loss of availability of essential phosphorus and molybdenum. Overhead sprinkling may result in unsightly deposits on plants, equipment and buildings. |
| Li | 2.5 | Tolerated by most crops up to 5 mg/l; mobile in soil. Toxic to citrus at low concentrations (<0.075 mg/l). Acts similarly to boron. |
| Mn | 0.20 | Toxic to a number of crops at a few-tenths to a few mg/l, but usually only in acid soils. |
| Mo | 0.01 | Not toxic to plants at normal concentrations in soil and water. Can be toxic to livestock if forage is grown in soils with high concentrations of available molybdenum. |
| Ni | 0.20 | Toxic to a number of plants at 0.5 mg/l to 1.0 mg/l; reduced toxicity at neutral or alkaline pH. |
| Pb | 5.0 | Can inhibit plant cell growth at very high concentrations. |
| Se | 0.02 | Toxic to plants at concentrations as low as 0.025 mg/l and toxic to livestock if forage is grown in soils with relatively high levels of added selenium. As essential element to animals but in very low concentrations. |
| C | 0.10 | Toxic to many plants at relatively low concentrations. |
| Zn | 2.0 | Toxic to many plants at widely varying concentrations; reduced toxicity at pH > 6.0 and in fine textured or organic soils. |

*recommended maximum concentration

Almost all water resources contain trace elements but at very low concentrations. Most of these elements accumulate at the soil's surface. Some trace elements are essential in small

amounts but toxic when their levels are elevated (Cu, Cr, Mo, Ni, Se, Zn). Sometimes plants absorb certain trace elements in amounts greater than their metabolic needs which can potentially be harmful for animals and humans consuming them (B, Cd, Cu, Cr) (Kos et al., 1997; Lazarova et al., 2005).
Table 2 presents concentration limits for some selected trace elements. Suggested maximum concentrations should prevent long-term build-up of trace elements in the soil which might limit future crop production or utilization of the product and also protect agricultural soil resource from irreversible damage (FAO, 1985).
Urban wastewater may contain higher concentrations of specific trace elements and therefore has hazardous effects on both soil and crops. Negative effects include crop growth reduction, undesirable accumulations in plant tissues, increased concentrations in soil and leaching to groundwater. Special group of trace elements that definitely present health hazard when taken up by plants are heavy metals. Arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), mercury (Hg) and zinc (Zn) are included in this group (Lazarova et al., 2005). Additionally, soil pH has a significant effect on plant uptake of trace elements since toxic concentrations of trace elements are more common in acid soils. Also, soil pH is the major factor affecting the mobility of heavy metals in soil which can be absorbed by crops and contaminate water bodies.

*Water reuse guidelines and regulations*

All regulations and guidelines for water reuse provide specific recommendations primarily focused on reducing human and environmental health risks. Direct contact, self-inoculation, ingestion or inhalation of recycled water containing alarming levels of toxic elements or pathogenic microorganisms could create negative health effects. Major threat to human and animal health are pathogenic organisms found in municipal wastewater. Pathogens can be classified into four broad categories: bacteria, helminths, protozoa and viruses. The most common health concern when using contaminated wastewater for irrigation includes increased potential for infection or transmission of infectious disease. Accordingly, the main objective of health-protection measures in water reuse projects is either to prevent all contact (direct and indirect) between humans or animals and pathogens in reclaimed water, or to ensure that the number of pathogens reaching human or animal host is lower than the infective dose (Lazarova et al., 2005; Mcfarland et al., 1990; Tchobanoglous et al., 2003).
One of the guidelines for the wastewater reuse, considering wastewater treatment methods and health security, were developed by the World Health Organization (WHO, 1989b). WHO recommended microbiological quality guidelines for treated wastewater intended for crop irrigation shown in Table 3. According to Bank report (Technical paper No. 1), when untreated wastewater is used for crop irrigation, there is a high actual health risk from bacteria and intestinal nematode, but little or no risk from viruses. Thus, in the WHO guidelines, faecal coliforms and intestinal nematode eggs are used as pathogen indicators.

**Table 3.** Recommended microbiological quality quidelines for wastewater use in agriculture[a] (WHO, 1989b)

| Cat. | Reuse condition | Exposed group | Intestinal nematodes[b] (*/ litre[c]) | Faecal coliforms (**/ 100 ml[c]) | Wastewater treatment expected to achieve the required microbiological quality |
|---|---|---|---|---|---|
| **A** | Irrigation of crops likely to be eaten uncooked, sports fields, public parksd[d] | Workers, consumers, public | ≤1 | ≤1000[d] | A series of stabilization ponds designed to achieve the microbiological quality indicated, or equivalent treatment |
| **B** | Irrigation of cereal crops, industrial crops, fodder crops, pasture and trees[e] | Workers | ≤1 | No standard recommended | Retention in stabilization ponds for 8-10 days or equivalent helminth and faecal coliform removal |
| **C** | Localized irrigation of crops in category B if exposure of workers and the public does not occur | None | Not applicable | Not applicable | Pretreatment as required by the irrigation technology, but not less than primary sedimentation |

[a] In specific cases, local epidemiological, socio-cultural and environmental factors should be taken into account, and the guidelines modified accordingly.
[b] *Ascaris* and *Trichuris* species and hookworms.
[c] During the irrigation period.
[d] A more stringent guideline (<200 faecal coliforms per 100 ml) is appropriate for public lawns, such as hotel lawns, with which the public may come into direct contact.
[e] In the case of fruit trees, irrigation should cease two weeks before fruit is picked, and no fruit should be picked off the ground. Sprinkler irrigation should not be used.
*Arithmetic mean number of eggs
**Geometric mean

WHO microbiological quality guidelines are based on the fact that in many developing countries, where irrigation with wastewater if more frequently practiced, main actual health risks are associated with helminthic diseases. Therefore, safe use of wastewater in agriculture will require a high degree of helminth removal. Furthermore, recommended bacterial guideline is considered to be technologically feasible due to the relatively high infectious dose for some bacterial infections and the high degree of bacterial removal achievable through treatment (WHO, 1989a, 1989b).
Ultimately, U.S. Environmental Protection Agency released Guidelines for Water Reuse in 2012. This document includes the overview of guidelines or regulations addressing water reuse and is updated from 2004 Guidelines for Water Reuse. Table 4 presents suggested level of treatment, required quality of reclaimed water, monitoring frequency and setback distances depending on reuse category. These regulatory guidelines apply to urban wastewater from municipal or other wastewater treatment facilities with limited input of industrial waste. In comparison to WHO

guidelines, USEPA adopts strict standards on faecal coliforms completely eliminating the risk of infection. These strict standards are safer but also more expensive.

**Table 4.** Suggested quidelines for water reuse (U.S. EPA, 2012)

| Reuse category and description | Treatment | Reclaimed water quality | Reclaimed water monitoring | Setback distances |
|---|---|---|---|---|
| **Urban reuse – Unrestricted**<br>The use of reclaimed water in nonpotable applications in municipal settings where public access is not restricted. | Secondary<br>Filtration<br>Disinfection | pH 6–9<br>≤10 mg/L BOD<br>≤2 NTU<br>No detectable faecal coli/100 mL<br>≥1 mg/L $Cl_2$ residual | pH—weekly<br>BOD—weekly<br>Turbidity—continuous<br>Coliform—daily<br>$Cl_2$ residual—continuous | 15 m to potable water supply wells |
| **Urban reuse – Restricted**<br>The use of reclaimed water in nonpotable applications in municipal settings where public access is controlled or restricted by physical or institutional barriers, such as fencing, advisory signage, or temporal access restriction. | Secondary<br>Disinfection | pH 6–9<br>≤30 mg/L BOD<br>≤30 mg/L TSS<br>≤200 faecal coli/100 mL<br>≥1 mg/L $Cl_2$ residual | pH—weekly<br>BOD—weekly<br>SS—daily<br>Coliform—daily<br>$Cl_2$ residual—continuous | 90 m to potable water supply wells<br>30 m to areas accessible to the public (sprinklers) |
| **Agricultural reuse – Food crops**<br>The use of reclaimed water for surface or spray irrigation of food crops which are intended for human consumption, consumed raw. | Secondary<br>Filtration<br>Disinfection | pH 6–9<br>≤10 mg/L BOD<br>≤2 NTU<br>No detectable faecal coli/100 mL<br>≥1 mg/L $Cl_2$ residual | pH—weekly<br>BOD—weekly<br>Turbidity—continuous<br>Coliform—daily<br>$Cl_2$ residual—continuous | 15 m to potable water supply wells |
| **Agricultural reuse – Processed food crops**<br>The use of reclaimed water for surface irrigation of food crops which are intended for human consumption, commercially processed. | Secondary<br>Disinfection | pH 6–9<br>≤30 mg/L BOD<br>≤30 mg/L TSS<br>≤200 faecal coli/ 100 mL<br>≥1 mg/L $Cl_2$ residual | pH—weekly<br>BOD—weekly<br>SS—daily<br>Coliform—daily<br>$Cl_2$ residual—continuous | 90 m to potable water supply wells<br>30 m to areas accessible to the public |
| **Agricultural reuse – Non-food crops**<br>The use of reclaimed water for irrigation of crops which are not consumed by humans, including fodder, fiber, and seed crops, or to irrigate pasture land, commercial nurseries, and sod farms. | | | | |

## Results and discussion

*Croatian experiences*

Irrigation practices are still developing in Croatia but present hydrological potential is very good. Major water resources for irrigation are large rivers (The Drava, The Danube) and accumulations on smaller rivers and catchments.
Table 5 shows effluent water quality from three wastewater treatment plants in Croatia. Concentrations of selected water quality parameters were compared with concentrations recommended by guidelines and regulations mentioned above in order to determine whether they meet the requirements for irrigation.

**Table 5.** a) quality parameters of treated wastewater from WWTP Našice (Lukić, 2016) compared with wastewater reuse guidelines

| **WWTP Našice (15 000 PE), tertiary wastewater treatment, March 2015** | | | |
|---|---|---|---|
| **Parameter** | **Units** | **Concentrations** | **Remarks** |
| pH | | 7.9 | Acceptable |
| TSS | mg/L | 3.9 | Acceptable |
| BOD | mg/L | 2 | Acceptable |
| COD | mg/L | <30 | Acceptable |
| Chloride (Cl) | mg/L | 75 | Not acceptable |
| Nitrogen (NO3-N) | mg/L | 35.41 | Not acceptable |
| Phosphorus (P) | mg/L | <0.1 | Acceptable |
| Total coliforms | cfu/100mL | 7*10^3 | Not acceptable |

**Table 5.** b) quality parameters of treated wastewater from WWTP Donji Miholjac (Inspecto, 2017) compared with wastewater reuse guidelines

| **WWTP Donji Miholjac (8 000 PE), tertiary wastewater treatment, March 2017** | | | |
|---|---|---|---|
| **Parameter** | **Units** | **Concentrations** | **Remarks** |
| pH | | n/a | - |
| TSS | mg/L | <2 | Acceptable |
| BOD | mg/L | 9.2 | Acceptable |
| COD | mg/L | 34.3 | Acceptable |
| Chloride (Cl) | mg/L | n/a | - |
| Nitrogen (N) | mg/L | 11.2 | Acceptable |
| Phosphorus (P) | mg/L | 0.715 | Acceptable |
| Total coliforms | cfu/100mL | n/a | - |

**Table 5.** c) quality parameters of treated wastewater from WWTP using treatment technologies compared with wastewater reuse guidelines

| **WWTP 3 a) SBR treatment, March 2009** | | | |
|---|---|---|---|
| **Parameter** | **Units** | **Concentrations** | **Remarks** |
| pH | | 6.88 | Acceptable |
| TSS | mg/L | 194.32 | Not acceptable |
| BOD | mg/L | 8.52 | Acceptable |
| COD | mg/L | 41.12 | Acceptable |
| Chloride (Cl) | mg/L | n/a | - |
| Nitrogen (NO3-N) | mg/L | 8.29 | Acceptable (full yield potential achieved only through crop selection and alternative soil mangement) |
| Phosphorus (P) | mg/L | 1.86 | Acceptable (close to upper limit) |
| Total coliforms | cfu/100mL | n/a | - |
| **b) conventional treatment, March 2009** | | | |
| pH | | 7.5 | Acceptable |
| TSS | mg/L | 130.2 | Not acceptable |
| BOD | mg/L | 20.2 | Acceptable for restricted irrigation and non-food crops |
| COD | mg/L | 51.6 | Acceptable |
| Chloride (Cl) | mg/L | n/a | - |
| Nitrogen (NO3-N) | mg/L | 13.8 | Acceptable (full yield potential achieved only through crop selection and alternative soil mangement) |
| Phosphorus (P) | mg/L | 2.3 | Not acceptable |
| Total coliforms | cfu/100mL | n/a | - |

Treated wastewater from WWTP Našice contains high concentrations of chloride, nitrogen and total coliforms. Excessive amount of chloride can damage sensitive crops, nitrogen can cause lodging, induce foliar overgrowth, delay maturity or result in poor crop quality. Exposure to high number of pathogen organisms can increase the risk of infection or further transmission to either humans or animals.
Excessive concentrations of suspended soils found in effluent from WWTP 3 can be related to microbial contamination, cause clogging of irrigation systems and interfere with disinfection. Phosphorus can contribute to algal growth and scale formation and can ultimately cause eutrophication.

## Conclusions

Water reuse and recycling can play a significant role in sustainable management of Earth's vital water resources and should be taken into account when formulating water policies and legislations. Developing appropriate guidelines and regulations on wastewater recycling is a fundamental part of water reuse practice as they contribute to public health protection,

environmental pollution reduction and the increase of water availability. There is a growing interest in the reuse of wastewater for irrigation in Europe, especially in Mediterranean region. Cyprus, France, Italy, Israel, Tunisia, Turkey and Spain are the only Mediterranean countries with established national regulation or guidelines for wastewater reuse.

Several countries in Europe, including Croatia, are neither practising wastewater reuse nor have any legislations on wastewater reuse integrated in the planning and development of water resources. Nevertheless, there is a potential for future wastewater reuse for irrigation in Croatian coastal areas and islands during summer time. Due to high temperatures and low precipitation, the necessity for larger water consumption for both tourists and agricultural needs arises simultaneously.

According to effluent analysis from three WWTPs in Croatia, it can be concluded that treated wastewater for irrigation reuse has mostly acceptable quality. The treatment goal of Croatian wastewater treatment plants is to meet the water quality requirements for treated wastewater to be discharged into natural waterways without causing adverse effects on water recipients or environment. Therefore, certain water quality parameters important for determining wastewater suitability for irrigation had high concentrations or were not analysed at all.

Although numerous guidelines for the safe reuse of wastewater have been developed, in order to assure long-term public health protection, reduce the current uncertainties and verify the effectiveness of current wastewater reuse practices, existing regulations should be updated and re-examined continuously. Chemical and pathogen criteria should be in accordance with the best scientific data and risk-assessment methods available. The reuse of municipal wastewater for irrigation should be done cautiously.

## References

Drechsel, P., Scott, C. A., Raschid-Sally, L., Redwood, M., & Bahri, A. (2009). *Wastewater Irrigation and Health: Assessing and Mitigating Risk in Low-Income Countries*. Earthscan. London, UK, pp. 3-47.

EEA. (2012). *Towards efficient use of water resources in Europe*. Copenhagen, Denmark. p. 12.

FAO. (1985). *Water Quality for Agriculture, Irrigation and Drainage Paper 29*. Rome, Italy.

Inspecto, D. O. O. (2017). Izvješće o ispitivanju za laboratorijski broj: 97/17 i 98/17, http://www.kg-park.hr/index.php/djelatnosti/odvodnja, date accessed: 10.05.2017.

Kamizoulis, G., Bahri, A., Brissaud, F., & Angelakis, A. N. (2003). Wastewater recycling and reuse practices in Mediterranean region: Recommended Guidelines, https://www.researchgate.net/publication/228797648_Wastewater_recycling_and_reuse_practices_in_Mediterranean_region_Recommended_Guidelines, date accessed: 01.03.2017.

Kos, Z., Tedeschi, S., Tomić, F., Gereš, D., & Romić, D. (1997). *Kvaliteta i raspoloživost vode za natapanje, Priručnik za hidrotehničke melioracije, II. kolo, knjiga 6.* Rijeka, HR.

Lazarova, V., & Bahri, A. (2005). *Water Reuse for Irrigation: Agriculture, Landscapes, and Turf Grass*. (V. Lazarova & A. Bahri, Eds.). CRC Press. pp. 1-102.

Lazarova, V., Cirelli, G., Jeffrey, P., Salgot, M., Icekson, N., & Brissaud, F. (2000). Enhancement of integrated water management and water reuse in Europe and the Middle East. *Water Sci. Technol.* 42(1–2), 193–202.

Lukić, I. (2016). *Pročišćavanje otpadnih voda grada Našica*. Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Civil Engineering Faculty of Osijek, Osijek, HR, p. 68.

Mcfarland, M. J., & Usda-ars, M. a S. (1990). Chapter 20 Wastewater and Reclaimed Water. In *Water*. St. Joseph, MI, USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, pp. 1-20.

Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., McCornick, P. G., Drechsel, P., Bahri, A., & Minhas, P. S. (2010). The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agric. Water Manag.* 97(4), 561–568.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., & Inc. Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (4th ed.). McGraw-Hill Companies, Inc.

U.S. EPA. (2012). *Guidelines for Water Reuse*,Washington, D.C., USA

WHO. (1989a). *Guidelines for the Safe Use of Wastewater and Excreta in Agricultrure and Aquaculture, Measures for Public Health Protection*. Geneva, Switzerland.

WHO. (1989b). *Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture, Technical Report Series 778*. Geneva, Switzerland.

# PRAĆENJE STANJA KOEFICIJENTA ADSORPCIJE NATRIJA (SAR) PODZEMNIH VODA ISTOČNE HRVATSKE

UDK: 628.316.12 : 544.723 (497.54)

**Edgar Kralj[1*], Ksenija Kralj[2], Mirna Habuda-Stanić[3], Vera Santo[4], Ante Nevistić[1]**

[1]*Inspecto d.o.o., Frankopanska 99, 31000 Osijek, Hrvatska*
[2]*Graditeljsko-geodetska škola Osijek, Drinska 16a, 31000 Osijek, Hrvatska*
[3]*Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska*
[4]*Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Drinska 8, 31000 Osijek, Hrvatska*

*izvorni znanstveni rad*

**Sažetak**

Natrij je kation koji ima jedinstven utjecaj na tlo. Ovisno o svojoj koncentraciji, može uzrokovati štetne fizikalno-kemijske promjene u strukturi tla, što rezultira raspršenjem čestica i smanjenjem brzine infiltracije vode i zraka u tlo. Zajedno s kalcijem definira alkalitet i salinitet tla što znatno utječe na rast biljke i njenu mogućnost upijanja vlage iz tla. Višak natrija u odnosu na kalcij i magnezij u tlu dovodi do oštećenja u strukturi glinastih tala, te dolazi do bubrenja čestica čime se mijenja hidraulički kapacitet tla. Ovakva tla nalaze se u disperznom stanju, ljepljiva su, stvaraju koru i zadržavaju vodu, a sušenjem postaju vrlo teška. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja koeficijenta SAR (engl. Sodium adsorption ratio), tj. omjera koncentracije natrija (štetni element) i koncentracije kalcija i magnezija (korisni elementi). Iako se prilikom izračuna ovog koeficijenta ne uzimaju u obzir promjene koncentracija kalcija u vodi uslijed promjena topljivosti zbog taloženja ili otapanja tijekom navodnjavanja, SAR se smatra prihatljiv za ocjenu većine voda koje se koriste za navodnjavanje. Praćenje stanja je obavljeno tijekom pet godina na 40 lokacija istočne Hrvatske, na kojima je prikupljana neprerađena podzemna voda.

*Ključne riječi:* natrij, kalcij, magnezij u podzemnoj vodi, koeficijent adsorpcije natrija, istočna Hrvatska

## Uvod

Podzemna voda je važan sastojak svakog prirodnog ekosustava. Osim za neposredni ljudski opstanak, važna je i kao bitni sastojak svih segmenata ljudskog okoliša. Najvažniji izvor vode koja se koristi za ljudsku potrošnju su upravo podzemna izvorišta. Od procijenjenih 37 miliona km$^3$ pitke vode koja se nalazi na Zemlji, 22 % otpada na podzemnu vodu, što čini 97 % ukupne količine vode koja je dostupna za ljudsku potrošnju (Foster, 1998). Budući da je podzemna voda obnovljiv prirodni resurs i važan dio ekosustava, također je osjetljiva na prirodne i ljudske utjecaje. Kemijski sastav vode nije povezan samo s litološkim karakteristikama promatranog područja, nego je i značajno definiran ljudskom aktivnošću

[*]edgar.kralj@yahoo.co.uk

(Barbiker i sur., 2007). Crpilišta podzemne vode su glavni izvor vode koja se koristi za ljudsku potrošnju u istočoj Hrvatskoj. Praćenje sastava promatranih crpilišta i kvalitete vode koja se koristi iz njih olakšava postupke kojima se zaštićuju glavnih izvora opskrbe vodom, a također se olakšava odluka o prikladnosti crpilišta za upotrebu u industriji.
Natrij je kation koji ima jedinstven utjecaj na tlo. Može uzrokovati štetne fizikalno-kemijske promjene strukture tla, što rezultira raspršenjem čestica i smanjenjem brzine infiltracije vode i zraka u tlo. Zajedno s kalcijem utječe na alkalitet i salinitet tla. Salinitet ima znatan utjecaj na rast biljke i njenu mogućnost upijanja vlage iz tla. Višak natrija u odnosu na kalcij i magnezij u tlu dovodi do oštećenja u strukturi glinastih tala te dolazi do bubrenja čestica što ima za posljedicu promjene u hidrauličkom kapacitetu tla (Crites i sur. 2006). Ovakva tla se nalaze u disperznom stanju, što uzrokuje zadržavanje vode, a također su ljepljiva, stvaraju koru, a kad su suha postaju vrlo teška.
Parametar koji opisuje utjecaj djelovanja natrija na vodu za navodnjavanje je koeficijent adsorpcije natrija (engl. Sodium Adsorption Ratio – SAR). Ovaj koeficijent opisuje količinu natrija koji se nalazi u suvišku u odnosu na količinu kalcija i magnezija, a uzrokuje lošu strukturu tla. Iako ovaj koeficient ne uzima u obzir promjene koncentracije kalcija u vodi uslijed promjena topljivosti zbog precipitacije ili otapanja tijekom navodnjavanja, on se može smatrati prihvatljivim pri ocjeni većine voda koje se koriste za navodnjavanje. Dodatak kalcijevog sulfata može spriječiti izmjenu natrija u tlu, te se pri povišenim vrijednostima preporuča njegova primjena s ciljem poboljšanja strukture tla. Tijekom godine moguće su sezonske varijacije u vrijednostima SAR kao npr. prilikom topljenja snijega, ako se upotrebljavala sol za posipanje cesta (Richards, 2004).
Prilikom procesa transpiracije i isparavanja dolazi do koncentriranja vode u tlu, što uzrokuje da se kalcij i magnezij talože kao karbonati, a dio natrija koji je otopljen u vodi se povećava (Hossain, 2010).

## Materijali i metode

U ovom radu provedena su eksperimentalna mjerenja koncentracija natrija, kalcija i magnezija podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske kroz vremenski period od pet godina, od 2010. do 2014. godine. Uzorci su prikupljeni na crpilištima koja se nalaze na 42 lokacije u dvije županije istočne Hrvatske, Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj. Od 42 crpilišta, tri pripadaju gradskim vodovodima (prerada više od 1.000.000 $m^3$/godinu), dok su ostalo lokalni vodovodi. Dva crpilišta koriste površinske zahvate pripadajućih rijeka (Belišće - Drava i Vukovar – Dunav). Točan geografski položaj lokacija uzorkovanja prikazan je na Slici 1.

**Slika 1.** Geografski položaj lokacija uzorkovanja
**Fig. 1.** Spatial positions of sampling locations

Uzimanje uzoraka tijekom promatranog razdoblja obavljeno je na isti način i to prema normi HRN EN ISO 5667:2-11. Određivanje koncentracija kalcija, magnezije i natrija provedeno je ionskom kromatografijom primjenom metode HRN EN ISO 14911:2001, na uređaju ICS-3000 (Dionex, SAD). Uređaj se sastoji od dual-pump gradijent pumpi, eluent generatora, modula u kojem se nalaze injektorski ventil s petljom kroz koju prolazi uzorak, predkoloni, koloni, supresora i konduktometrijskih detektora, te AS 40 autoinjektora. Karakteristike uređaja su prikazane u Tablici 1, a osnovni pokazatelji korištenog sustava u Tablici 2. Nakon analize podaci su prikupljeni i obrađeni na računalnom sustavu s instaliranim softwareom Chromeleon Chromatography Workstation, verzija 6.8.

**Tablica 1.** Karakteristike sustava za ionsku kromatografiju ICS 3000 (Dionex, SAD)
**Table 1.** Characteristics of ion chromatography system ICS 3000 (Dionex, USA)

| | |
|---|---|
| Separacijska kolona | Dionex Ionpac CS16 (5x250mm) |
| Predkolona | Dionex Ionpac CG16 (5x50mm) |
| Supresor | CSRS 300 4mm 88mA |
| Mobilna faza | Metansulfonska kiselina |
| Protok mobilne faze | 1 mL/min |
| Petlja | 100 µL |
| Tlak u sustavu | 1600 psi |
| Elektrovodljivost bazne linije | 0,5 µS |
| Vrijeme analize | 40 minuta |

Prilikom određivanja kationa metodom ionske kromatografije korištena je demineralizirana voda otpornosti 18,2 MΩ cm (25 °C) dobivena korištenjem Nirosta-VV-UV-UF sustava za pročišćavanje (Nirosta, Hrvatska), a korišteni su certificirani standardi najviše čistoće. Iz mobilne faze su prije korištenja uklonjeni plinovi obradom na ultrasoničnoj kupelji kroz desetak minuta (HRN EN ISO 14911:2001; Weiss, 2004; Haddan i Jackson, 1990; Lopez-Ruiz, 2000; Jackson, 2001; Miskaki i sur., 2007).

**Tablica 2.** Osnovni pokazatelji korištenog sustava za određivanja kationa ionskom kromatografijom
**Table 2.** Main characteristics of ion chromatrography system used for determination of cations

| Analit | Rt (min) | Kalibracijska jednadžba | $R^2$ | LOD mg/l | LOQ mg/l | Točnost % (n=10) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Natrij | 8,15 | y=0,2974x-0,0728 | 1 | 0,887 | 2,7 | 108,94 |
| Magnezij | 18,6 | y=0,451x+0,0777 | 0,9999 | 0,312 | 0,94 | 107,56 |
| Kalcij | 26,3 | y=0,3274x-0,1359 | 0,9997 | 0,399 | 1,2 | 104,66 |

Nakon eksperimentalnog određivanja koncentracija kationa, vrijednost SAR-a je određena formulom:

$$SAR = \frac{Na^+}{\frac{\sqrt{Ca^{2+}+Mg^{2+}}}{2}} \quad (1)$$

gdje je $Na^+$ koncentracija natrija izražena u meq/l, $Ca^{2+}$ koncentracija kalcija izražena u meq/l, a $Mg^{2+}$ koncentracija magnezija izražena u meq/l. Nakon izračuna koefijenta SAR, obavljena je ocjena voda s pojedinih lokacija uzorkovanje te usporedba djelovanja koeficijenta SAR na navodnjavanje prema vrijednostima iz Tablice 3.

**Tablica 3.** Djelovanje koeficijenta SAR na navodnjavanje (Richards, 2004)
**Table 3.** Effect of SAR on irrigation (Richards, 2004)

| SAR (mekv/l) | Djelovanje | Napomena |
|---|---|---|
| < 2 | Nema | Voda nema utjecaja na navodnjavanje. Može se koristiti na svim tlima bez opasnosti od akumulacije štetnih količina natrija. |
| 2 - 10 | Niska opasnost | Voda se može koristiti na tlima dobre permeabilnosti. |
| 7 - 18 | Srednja opasnost | Primjetna opasnost u tlima visokog postotka gline i s malo organske tvari, ukoliko nije prisutan gips. |
| 11 - 26 | Visoka opasnost | Dolazi do akumulacije štetnih količina Na u većini tala. Preporučuje se dodatak gipsa, dobra drenaža i dodatak organskih tvari. |
| > 26 | Vrlo visoka opasnost | Voda općenito nije za navodnjavanje, osim ako voda nema nizak salinitet, dodatak gipsa ili drugih tvari je isplativ. |

## Rezultati i rasprava

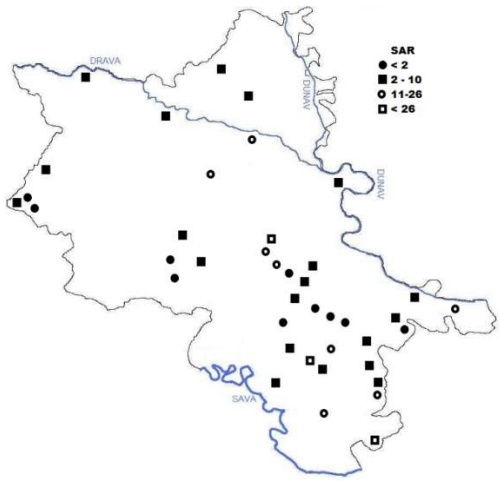
U ovom radu su navedenom metodologijom izračunate vrijednosti koeficijenta SAR navedenog područja. Rezultati su podijeljeni u dvije skupine ovisno o vrsti vode: podzemne i površinske, a rezultati su dani u Tablici 4.

**Tablica 4.** Vrijednosti koeficijenta SAR podzemnih i površinskih voda tijekom petogodišnjeg razdoblja (2010. – 2014.)
**Table 4.** Values of ground and surface water SAR during five years period

| Koeficijenti | Min | Max | SV | SD | RSD % |
|---|---|---|---|---|---|
| SAR podzemne vode | 0,004 | 11,97 | 0,80 | 1,53 | 189,84 |
| SAR Drava | 0,039 | 0,396 | 0,275 | 0,080 | 0,289 |
| SAR Dunav | 0,338 | 0,512 | 0,426 | 0,055 | 0,129 |

Min – minimalna vrijednost, Max – maksimalna vrijednost; SV – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija; RSD – relativna standardna devijacija

Prostorna raspodjela vrijednosti koeficijenta SAR uzoraka podzemnih voda prikazana je na Slici 2, gdje se može vidjeti kako najveći dio izvora podzemnih voda (48.7 %) ima vrijednost SAR manju od 10 što znači da su ispitivane vode pogodne za navodnjavanje.
Izračunate vrijednosti koeficijenta SAR rijeke Dunav kod Vukovara se nalaze u intervalu od 0.35 do 0.51 što obuhvaća vode koje su sigurne za navodnjavanje.
Izračunate vrijednosti koeficijenta SAR rijeke Drave kod Belišća nalaze se u intervalu od 0.04 do 0.40 što znači da su ispitivane vode također pogodne za navodnjavanje bez potrebnih predtretmana.




**Slika 2.** Raspodjela vrijednosti koeficijenta SAR u izvorima podzemnih voda na području istočne Hrvatske
**Fig. 2.** Spatial distribution of SAR in groundwater of Eastern Croatia

## Zaključci

Na temelju izračunatih vrijednosti koeficijenta SAR, pri upotrebi vode središnjeg dijela promatranog područja za navodnjavanje trebaju se dodavati potrebne količine kalcijeva sulfata i organskih tvari, uz dobru drenažu, kako bi se smanjio štetan utjecaj na teksturu tla.
Vode ostalih dijelova promatranog područja mogu se bez ograničenja koristiti za navodnjavanje.
Budući da su vode s iznosima vrijednosti koeficijenta SAR manje od 3 sigurne za navodnjavanje, a vrijednosti veće od 9 uzrokuju velike teškoće u permeabilnosti i oštećenja biljnih kultura, većina voda promatranih crpilišta se može koristi u poljoprivredi sa svrhom navodnjavanja bez ili uz minimalnu preradu.
Na osnovi izračunatih koeficijenata SAR površinske vode rijeke Drave i Dunava su pogodne za navodnjavanje te se mogu koristiti bez prethodne prerade.

## Literatura

Babiker IS, Mohamed MAA, Hiyama T (2007) Assessing groundwater quality using GIS. *Water Resour. Manag.* 21:699-715

Crites R W, Middlebrooks E J, Reed S C: Natural Wastewater Treatment Systems, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006, 91-92.

Foster S (1998) Groundwater assessing vulnerability and promotion protection of a threatened resource. In: Proceedings of the 8th Stockholm water symposium, Sweden, pp 79–90

Haddad P R, Jackson P E (1990): Ion Chromatography principles and applications, *Journal of Chromatography Library* 46, Amsterdam, Elsevier Science B. V., 500-513.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 3. dio: Smjernice za čuvanje i rukovanje uzorcima. HRN EN ISO 5667 - 3: 2008.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 5. dio: Smjernice za uzorkovanje pitke vode i vode za pripremu hrane i napitaka. HRN EN ISO 5667 – 5: 2000.

Hrvatski zavod za norme: 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. HRN EN ISO 14911:2001.

Hrvatski zavod za norme: Kakvoća vode – Uzorkovanje – 11. dio: Smjernice za uzorkovanje podzemnih voda. HRN EN ISO 5667 – 11: 2001.

Hossain A: Fundamentals of Irrigation and On-farm Water Management: Volume 1, Springer Science+Business Media, LLC, Springer New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2010., 286-287

Jackson P E (2001): Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography, *Trend Anal. Chem.*20, 320-329.

Lopez-Ruiz B (2000): Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 881, 607-627, 2000.

Miskaki P, Lytras E, Kousouris L, Tzoumerkas P (2007): Data quality in water analysis: validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water, *Desalination,* 213, 182-188.

Richards L A (ed.): Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, Agricultural Handbook 60, U. S. Dept. Agric., Washington, D. C., 160., 2004.

Weiss J: Handbook of Ion Chromatography, Third, completely revised and updated edition, Weinheim, Wiley–VCH, 2004.

# MONITORING OF SODIUM ADSORPTION RATIO (SAR) IN GROUNDWATER OF EASTERN CROATIA

**Edgar Kralj[1], Ksenija Kralj[2], Mirna Habuda-Stanić[3], Vera Santo[4], Ante Nevistić[1]**

[1]*Inspecto d.o.o., Vukovarska cesta 239b, Industrijska zona Nemetin, 31000 Osijek, Croatia*
[2]*Construction and Geodesy Vocational School Osijek, Drinska 16a, 31000 Osijek, Croatia*
[3]*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology, Franje Kuhača 20, Osijek, Croatia*
[4]*Public Health Institute of the Osijek-Baranja County, Drinska 8, 31000 Osijek, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

Sodium is cation with the unique effect on the soil. Depending on its concentration it can cause detrimental physicochemical effects on soil structure, which results in particle dispersing and the reduction of water and air infiltration in soil.When combined with calcium, it effects alcalinity and salinity of thesoil, effecting plant growth and its water apsorption. The excess of sodium in regard to calcium and magnesium in the soil, leads to breakdown of clay soils structure and particle swelling which changes hydraulic capacity of the soil. These soils are disperged, sticky, create a crust and retain water, and upon drying become very hard. In this paper the results of monitoring of SAR (Sodium adsorption ratio), i.e. ratio of sodium (detrimental element) to the combination of calcium and magnesium (beneficial elements), are presented. Although the calculation of this ratio does not take into account changes in the concentration of calcium in the water due to changes in solubility due to precipitation or dissolution during irrigation, SAR is considered acceptable indicator for the assessment of most of the water used for irrigation. Monitoring was carried out over the period of five years at 40 different locations in Eastern Croatia, and collected groundwater was not processed.

*Keywords:* sodium, calcium, magnesium in groundwater, sodium adsorption ratio, Eastern Croatia

# UREĐAJ ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA GRADA OSIJEKA, 170.000 ES

UDK: 628.32 (083.9) (497.543)

**Marija Leko-Kos[1]*, Denis Vrabec[1], Edon Novoselić[2]**

[1]*Sirrah projekt d.o.o. Osijek, Ribarska 4, 31000 Osijek, Hrvatska*
[2]*Gradnja d.o.o. Osijek, Ribarska 1, 31000 Osijek, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Izgradnja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Osijeka dio je „Projekta Osijek“ koji se sufinancira sredstvima EU u okviru Operativnog programa Okoliš 2007.-2013., kada je i započeta realizacija. Cilj projekta je poboljšanje vodoopskrbe i upravljanja otpadnim vodama u Osijeku i okolnim naseljima sukladno nacionalnim i EU direktivama. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) grada Osijeka i okolnih naselja kapaciteta je 170.000 ES, konvencionalna tehnologija pročišćavanja – III stupanj. U radu će se dati pregled projektne dokumentacije i potrebnih akata do ishođenih građevinskih dozvola. Projekt je podijeljen u tri faze: izgradnja obaloutvrde, kanala za odvodnju oborinskih voda i uređenje parcele – platoa; izgradnja dijela uređaja za mehaničko pročišćavanje otpadnih voda s izljevom u rijeku Dravu i izgradnja objekata za biološko pročišćavanje otpadnih voda s postrojenjem za obradu mulja i bioplinskim postrojenjem. Naglasak rada je na dokumentaciji, odnosno tehničkom rješenju obrađenom glavnim projektom, prikaz objekta UPOV-a po pojedinim fazama glavnih projekata kao i cjelokupnog postrojenja.

*Ključne riječi:* otpadne vode, uređaj za pročišćavanje otpadne vode, Osijek, tehničko rješenje, projekt

## Uvod

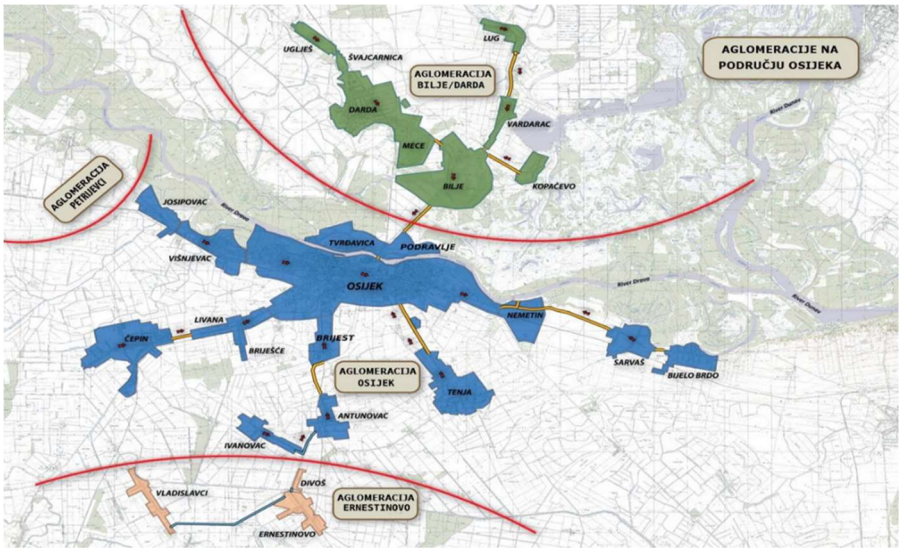
Uređaj za pročišćavanje otpadne vode grada Osijeka (UPOV Osijek) dio je Projekta poboljšanja vodokomunalne infrastrukture grada Osijeka koji se sufinancira sredstvima EU („Projekt Osijek“). Projekcijski pikaz budućeg UPOV-a Osijek prikazan je na Slici 1.

Na uređaj će se dovoditi otpadne vode s aglomeracija Osijek i Bilje/Darda, odnosno s područja grada Osijeka i naselja: Višnjevac, Josipovac, Livana, Briješće, Čepin, Brijest, Tenja, Podravlje, Tvrđavica, Antunovac, Ivanovac, Nemetin, Sarvaš, Bijelo Brdo, Bilje i Darda čime je obuhvaćeno približno 135.000 stanovnika (Slika 2). Pretpostavljeno opterećenje onečišćenjem, ovisno o izvoru, izraženo u jedinicama ekvivalent stanovnika (ES) za 2018. prikazano je u Tablici 1.

Postrojenje je projektirano za 170.000 ES-a te na vršni protok otpadne vode od 1350 l/s.

*marija.leko-kos@igh.hr

**Slika 1.** Prikaz budućeg UPOV-a Osijek (Sirrah projekt d.o.o., 2015a)
**Fig. 1.** Projection of wastewater treatment plant in Osijek (Sirrah projekt d.o.o., 2015a)




**Slika 2.** Aglomeracija Osijek s pripojenom aglomeracijom Darda
**Fig. 2.** Aglometariton Osijek joined with aglometarion Darda

## Predmet projekta

Kompletan zahvat u prostoru obuhvaća izgradnju uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (u daljnjem tekstu UPOV), obaloutvrdu i kanal za odvodnju oborinskih voda. Investitor projekta je Vodovod-Osijek d.o.o.
UPOV je projektiran na način da je efluent usklađen sa zahtjevima ispuštanja obrađenih komunalnih otpadnih voda u osjetljiva područja koja su podložna eutrofikaciji, kako je definirano u Dodatku II.A Direktive Europskog Vijeća 91/271/EEC o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda i dopunom 98/15/EEC za UPOV-e veličina većih od 100.000 ES.
U Republici Hrvatskoj zahtjevi za otpadne vode su definirani Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15 i 3/16). Očekivana kakvoća efluenta, odnosno granične vrijednosti uzete u obzir za ispuštanje vode iz postrojenja u Dravu prikazani su u Tablici 2.

**Tablica 2.** Očekivana kakvoća efluenta
**Table 2.** The expected effluent quality

| Parametar | Granična vrijednost |
|---|---|
| Suspendirane tvari | 35 mg/l |
| $BPK_5$ (20°C) | 25 $mgO_2$/l |
| KPKCr | 125 $mg0_2$/l |
| Ukupni Fosfor | 1 mgP/l |
| Ukupni dušik (organski N + $NH_4$ -N + $NO_2$ -N + $NO_3$ - N | 10 mgN/l |

Uzimajući opsežnost dokumentacije koju je potrebno izraditi te za istu ishoditi niz suglasnosti i odobrenja, sam projekt je podijeljen u 3 faze s ciljem bržeg početka realizacije, odnosno same izgradnje. Ugovor je podijeljen u nekoliko cjelina, a to su: projektiranje i ishođenje dozvola, izgradnja i testovi po dovršetku i pokusni rad.
Ugovor se realizira sukladno „Žutom FIDIC-u“ – Uvjeti Ugovora za Postrojenja i projektiranje i građenje za elektrotehničke i strojarske građevine i inženjerske radove po projektima izvođača.
Nakon provedenog postupka javne nabave te odabira izvođača radova, konzorciji Gradnja d.o.o. Osijek i Degremont Italija i Vodovod Osijek d.o.o. su potpisali Ugovor vezan uz realizaciju postrojenja UPOV Osijek.
Nadzor na projektu UPOV Osijek provodi WYG savjetovanje d.o.o., kontrolu projekta, pored ostalih tijela, izravno provode Hrvatske vode.
Projektnu dokumentaciju, glavnih i izvedbenih projekata, izrađuje Sirrah projekt do.o. Osijek u suradnji s Geotehničkim studiom d.o.o. Zagreb i iC artprojekt d.o.o Varaždin. Vrijednost investicije je procijenjena na 24.877.000 EUR.

Vodovod-Osijek d.o.o. je prethodno započeo s prikupljanjem potrebne projektne dokmentacije te proveo istražne radove na osnovu koje je izrađen Idejni projekt (Hidroing d.o.o. Osijek) te su ishođene dozvole:

- Lokacijska dozvola - Zagreb, 01. srpnja 2011. god.
- Produžetak lokacijske dozvole - Zagreb, 04. rujna 2013. god.
- Izmjena i dopuna lokacijske dozvole Zagreb, 22. studenog 2013. god.

Idejno rješenje budućeg postrojenja ponuđeno je kao moguće u sklopu Natječajne dokumentacije koje su ponuditelji mogli preuzeti i po istome izraditi svoju natječajnu ponudu. Konzorcij Gradnja d.o.o. Osijek i Degremont Italija su izradili svoje tehnološko rješenje za buduće postrojenje te je prilikom razrade rješenja odabrana konvencionalna tehnologija pročišćavanja - III stupanj.
Definirana je lokacija budućeg postrojenja nizvodno od grada Osijeka u naselju Nemetin na desnoj obali rijeke Drave na 11+500.
Na definiranoj lokaciji postoji postojeća gruba rešetka te crpna stanica (Javne nabava br. 40-13). Na Slici 3 prikazana je lokacija zahvata u prostoru s postojećim objektima. Veći dio terena je u depresiji u odnosu na okolni teren. Postojeće objekte je potrebno uklopiti u buduće objekte te prema potrebi adaptirati i unaprijediti.

**Slika 3.** Lokacija zahvata u prostoru s postojećim objektima
**Fig. 3.** Location of construction with current situation

Kroz izmjenu i dopunu lokacijske dozvole Idejnim projektom konzorcija definirane su sljedeće tri faze izgradnje postrojenja:
1. faza – Izgradnja obaloutvrde, kanala za odvodnju oborinskih voda i uređenje parcele – platoa
2. faza – Izgradnja dijela uređaja za mehaničko pročišćavanje otpadnih voda s izljevom u rijeku Dravu.
3. faza – Izgradnja objekata za biološko pročišćavanje otpadnih voda s postrojem za obradu mulja i bioplinskim postrojenjem.

Prva faza projekta obuhvaćena je građevinskim projektom gdje su proračuni stabilnosti odrađeni u suradnji s Građevinskim fakultetom Osijek. Druga faza projekta obuhvatila je izradu građevinskih, strojarsko-tehnoloških, strojarskih, elektrotehničkih i arhitektonskih projekata, ukupno 20 projektanta, odnosno mapa. Treća faza projekta obuhvatila je izradu građevinskih projekata, strojarsko-tehnoloških, strojarskih, elektrotehničkih projekata, ukupno 13 projekata, mapa. Prethodno su izrađeni pripadajući elaborati zaštite od požara, zaštite na radu, tehničko-tehnološki elaborati te potrebna geomehanička istraživanja.
Zbog vrle guste potrebne infrastrukture i kompaktnosti postrojenja projekt je rađen u BIM softverima kako bi se što lakše pratile i uskladile sve struke ishođene su građevinske dozvole u razdoblju od prosinca 2015. do siječnja 2017. te je započeta izgradnja.

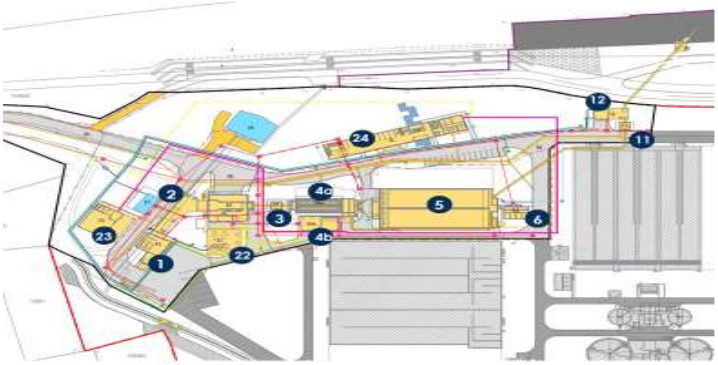
## 1. Faza - Izgradnja obaloutvrde, kanala za odvodnju oborinskih voda i ređenjem parcele – platoa

Lokacija budućeg postrojenja smještena je na parceli od 16 ha, parcela u odnosu na okolno područje je u depresiji te je izložena čestom plavljenju rijeke Drave. Zaštita lokacije od djelovanja visokih voda 1000 godišnjeg povratnog perioda izvodi se izgradnjom vodne građevine – obaloutvrde na desnoj obali rijeke. Drave od rkm 11+405 do rkm 11+765. Sukladno uvjetima zaštite okoliša predviđena je zelena obaloutvra koja zahtjeva blage pokose 1:3, 1:5 koji trebaju biti zatravnjeni. Kanal za odvodnju oborinskih voda štiti područje zahvata u prostoru odnosno prihvaća zaobalne vode s površina južno od područja UPOV-a, te ih odvodi i ispušta u rijeku Dravu. Kanal je smješten djelomično po obodu platoa UPOV-a, a na kraju prolazi katastarskom česticom postojećeg potoka. Ukupna duljina kanala je 855 m, počinje sa kotom dna 86,8 m n.m., a na izlazu prema rijeci Dravi kota dna je 82,16 m n.m. Kanal je trapeznog poprečnog presjeka s širinom dna od 0,5.
Plato je prostorno definiran površinom rezerviranom za smještaj UPOV-a. U svrhu zaštite lokacije od djelovanja visokih voda 1000 godišnjeg povratnog perioda, odnosno kao priprema za izvođenje radova na samom UPOV-u izvodi se niveliranje i nasipavanje platoa na visinsku kotu 87,60 m n.m. Na Slici 4 prikazana je izgradnja obaloutvrde (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017).

**Slika 4.** Izgradnja obaloutvrde (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017)
**Fig. 4.** The coastal defense construction (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017)

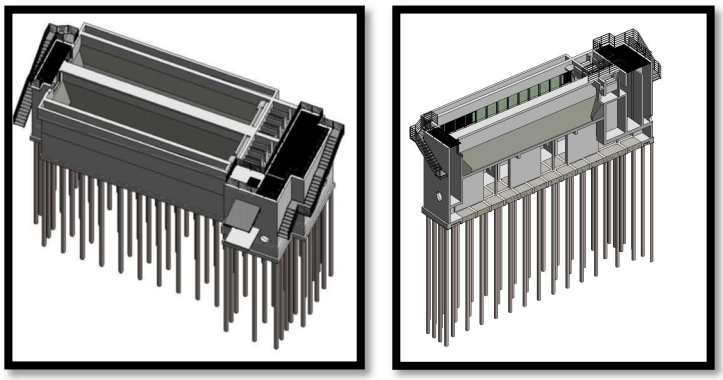
## 2. Faza – Izgradnja dijela uređaja za mehaničko pročišćavanje otpadnih s izljevom u rijeku Dravu.

Druga faza postrojenja sastoji se u izvođenju AB objekata koji su namijenjeni za mehaničko pročišćavanje otpadne vode te je potrebno izvesti spoj postrojenja na postojeći kolektor. Gotovo svi objekti zahtijevali su duboko temeljenje, kako bi se slijeganja zadržala u prihvatljivim granicama što je izuzetno bitno zbog međusobnog povezivanja objekata i praćenja hidrauličke linije. Zbog visinske razlike postojećeg trena i projektiranog platoa (cca 4 m) tehničko rješenje uključuje i izvođenje tehničkih, (lažnih) podruma sa ciljem poboljšanja izvođenja dubokog temeljenja. Projektom je predviđeno izvođenje cca 2500 kom pilota, ukupne duljine cca 39 km.
Objekti koji se izvode u sklopu druge faze izgradnje Postrojenja su: objekt grube rešetke i prihvat septičkog mulja (1), ulazna crpna stanica s preljevom i građevina fine rešetke (2), mjerna komora protoka (3), komora za uklanjanje pijeska i masti (4), građevina s komorama za uklanjanje pijeska i masti – pjeskolov i mastolov (4a), primarni taložnici (5), biološka razdjelna komora (6), kemijska obrada zraka (22), radionica (23), upravna zgrada (24), izlazni mjerač protoka (11), jedinica za tehnološke vode s protupožarnom crpnom stanicom (12), ispust u rijeku Dravu (29) te dizel agregat, ograda, pripadajuće instalacije te interne prometnice i parkirališta. Prilikom pozicioniranja objekata rezerviran je i potreban prostor za buduće proširenje.




**Slika 5.** Druga faza izgradnje UPOV-a grada Osijeka (Sirrah projekt d.o.o., 2015a)
**Fig. 5.** Second phase of wastewater treatment plant construction in town of Osijek (Sirrah projekt d.o.o., 2015a)

Postrojenje je projektirano na način da, nakon ulazne crpne stanice, voda se gravitacijski odvodi na daljnju obradu.
U objektu grube rešetke i prihvata septičkog mulja se vrši prikupljanje otpada iz otpadne vode čiji je promjer veći od 30 mm te se prikuplja septički mulj koji se kamionima dovozi na Postrojenje.
Preko ulazne crpne stanice, koja ima mogućnost pumpanja 1.350 l/s, otpadna voda se dovodi na Postrojenje, tj. na građevinu fine rešetke gdje se uklanja materijal promjera većeg od 3mm. Prikupljeni materijal se ispire prije deponiranja u kontejnere. Dotok preko projektiranih 1.350 l/s se putem preljeva i postojeće crpne stanice odvodi direktno u rijeku Dravu.
Gravitacijskim tečenjem, otpadna voda dolazi do pjeskolova i mastolova gdje se izdvaja pijesak i masti. Pijesak se pere te deponira sukladno važećoj zakonskoj regulativi dok se masti pumpaju u proces obrade mulja (III. faza).

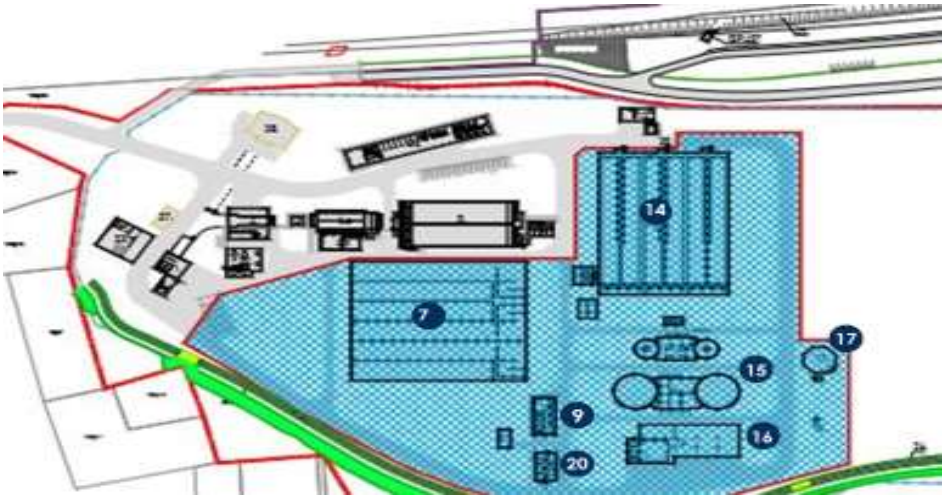


**Slika 6.** Konstrukcija pjeskolova i mastolova (Sirrah projekt d.o.o., 2015b)
**Fig. 6.** Construction of girt removal and grease skimmer systems (Sirrah projekt d.o.o., 2015b)

U objektu primarnog taložnika otpadna voda se aerira te dolazi do flokulanja otpadne vode, tj. nastajanje primarnog mulja koji se sustavom pumpi crpi te odvodi na daljnju obradu mulja dok se otpadna voda dalje usmjerava u biološke bazene.
Uređaj posjeduje jedinicu za tehnološke vode s protupožarnom crpnom stanicom (izlazna komara) koja osigurava potrebnu količinu vode u slučaju požara na postrojenju te vodu koja će se koristiti na postrojenju za razne potrebe kao što su čišćenje i pranje opreme.

**3. faza – Izgradnja objekata za biološko pročišćavanje otpadnih voda s postrojem za obradu mulja i bioplinskim postrojenjem.**

Treća faza postrojenja obuhvaća dio izgradnju postrojenja u kojem se odvija biološko pročišćavanje otpadne vode te obrada mulja i bioplinsko postrojenje.
Objekti koji su dio 3 faze su: Biološki bazeni (7), Razdjelna komora sekundarnih taložnika (8), Sekundarni taložnici (14), Spremište i doziranje $FeCl_3$ (10), RAS i SAS crpna stanica (13) Primarno uguščavanje mulja (14), Anaerobni digestor i CHP generator (15), Građevina obrade i skladištenja mulja (16), Spremnik plina 17), Plinska baklja (18), Građevina kompresorske stanice (19), Nova trafostanica (20), Dizel agregat (21), interne prometnice i parkirališta te sustav automatizacije.




**Slika 7.** Treća faza izgradnje UPOV-a grada Osijeka (Sirrah projekt d.o.o., 2016)
**Fig. 7.** Third phase of wastewater treatment plant construction in town of Osijek (Sirrah projekt d.o.o., 2016)

Nakon što se primarni mulj i otpadna voda odvoje u primarnom taložniku otpadna voda ulazi u biološki bazen (površine cca 5.000 $m^2$). Sam bazen se sastoji od 3 neovisna bazen, a svaki od njih ima zonu nitrifikacije i denitrifikacije. Unutar biološkog bazena se koriste bakterije koje iz otpadne vode izdvajaju nutriente (dušik i fosfor). Sekundarni taložnik se također sastoji od 3 neovisna bazena u kojemu se odvija taloženje preostalog mulja. Mulj koji se istaloži se pumpa nazad u postrojenje te prolazi obradu mulja dok se pročišćena voda odvodi prema ispustu u recipijent.

Mulj prikupljen u primarnom i sekundarnom taložniku potrebno je ugustitit i egalizirati prije daljnje obrade. U objektu se nalaze mikseri koji postižu optimalnu gustoću mulja prije nego se mulj može poslati u daljnju obradu.

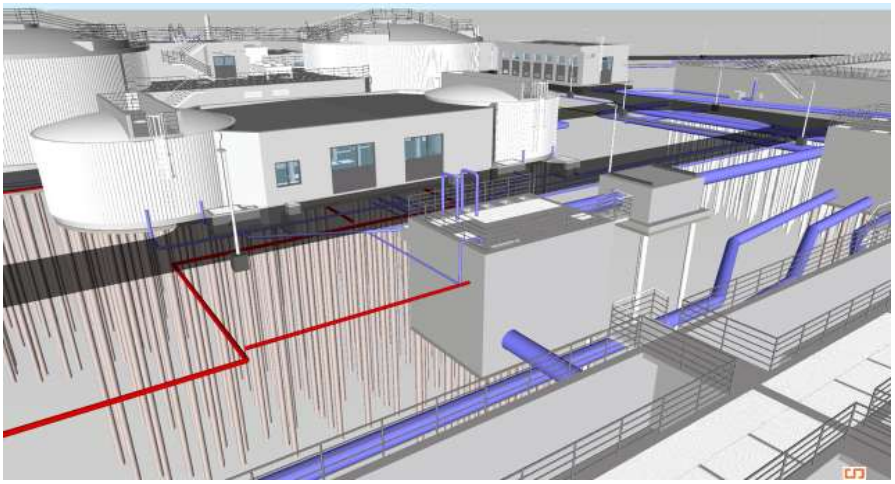
U anaerobnom digestoru se odvija digestija mulja. Digestija mulja se događa zbog prisutnosti bakterija koje razgrađuju mulj te je potrebno održavanje stalne temperature u digestoru. Nusproizvod bakterija koje digestiraju mulj je plin metan.

S obzirom da plin ima vrlo visoku kalorijsku vrijednost predviđena je kogenaracijska jedinica u sklopu objekta koja će koristiti proizveden plin te generirati električnu energiju koju Investitor namjerava vraćati u elektroenergetsku mrežu i toplinu koja će se koristiti za održavanje topline u digestoru.

Proizveden plin se skladišti u spremniku plina zapremine 8000 $m^3$, a u slučaju da se proizvede više plina nego što se može iskoristiti plin se može spaljivati na plinskoj baklji.

Digestirani mulj je potrebno dehidrirati ($\geq$ 23 % suhe tvari) kako bi se olakšao transport te je isti potrebno uskladištiti. Za potrebe skladištenja predviđena su 34 kontejnera volumena 5 $m^3$.

Definiranim rasporedom objekata, na uskom raspoloživom prostoru potrebno je smjestit veliki broj instalacija, kako bi se objekti međusobno tehnološki povezali te kako bi se osigurala sva prateća infrastruktura (vodoopskrba, odvodnja, opskrba plinom, el. energijom, obrada neugodnih mirisa i ostalo).
Prilikom projektiranja infrastrukture korišten je softver Navis works s ciljem usklađivanja kolizija pojedinih instalacija.



**Slika 8.** Prikaz uređaja za pročišćavanje otpadne vode u programu „Nevis works“ (Sirrah projekt d.o.o., 2016)
**Fig. 8.** Projection of wastewater treatment plant in program "Nevis works" (Sirrah projekt d.o.o., 2016)

U tijeku su radovi na izgradnji platoa, obaloutvrde kao i betonski radovi II. Faze (Slike 8 i 9), dok su na III. fazi u tijeku radovi na dubokom temeljenju.

**Slika 9.** Druga faza izgradnje UPOV-a grada Osijeka (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017)
**Fig. 9.** Second phase of wastewater treatment plant construction in town of Osijek (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017)

**Slika 10.** Izgradnja primarnog taložnika u drugoj fazi izgradnje UPOV-a grada Osijeka (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017)
**Fig. 10.** Construction of primary tank in the **s**econd phase of wastewater treatment plant construction in town of Osijek (Vodovod-Osijek d.o.o., 2017)

## Zaključci

Izgradnja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Osijeka dio je „Projekta Osijek“ koji se provodi u cilju poboljšanja vodoopskrbe i upravljanja otpadnim vodama grada Osijeka i okolnih naselja. U radu je prikazan pregled projektne dokumentacije i potrebnih akata do ishođenih građevinskih dozvola, a realizacija projekta odvija se u tri faze: (i) izgradnja obaloutvrde, kanala za odvodnju oborinskih voda i uređenje parcele – platoa; (ii) izgradnja dijela uređaja za mehaničko pročišćavanje otpadnih voda s izljevom u rijeku Dravu te (iii) izgradnja objekata za biološko pročišćavanje otpadnih voda s postrojem za obradu mulja i bioplinskim postrojenjem. Ishođenjem građevinskih dozvola, stekli su se uvjeti za samu izgradnju predmetnog zahvata u prostoru te su trenutno u fazi realizacije sve tri faze projekta po čijem će završetku osigurati ispuštanje pročišćenih otpadnih voda s područja grada Osijeka okolice u rijeku Dravu.

## Literatura

Sirrah projekt d.o.o. (2015a): Glavni projekt - FAZA I Građevinski projekt obaloutvrde, kanala za odvodnju oborinskih voda i uređenje platoa, 34-I/2015, Sirrah projekt d.o.o., 2015.

Sirrah projekt d.o.o. (2015b): FAZA II – Izgradnja mehaničkog dijela uređaja za pročišćavanje otpadnih voda s izljevom u rijelu Dravu - glavni projekt, 34-II/2015, Sirrah projekt d.o.o., 2015.

Sirrah projekt d.o.o. (2016): FAZA III - Izgradnja objekata za biološko pročišćavanje otpadnoh voda s podtrojenjem za obradu mulja i bioplinskim postrojenjem, 34-III/2015, Sirrah projekt d.o.o., 2016.

Dokumentacija za nadmetanje za projekt sufinanciran od EU, Projekt poboljšanja vodokomunalne infrastrukture grada Osijeka, Izgradanja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, Evidencijski broj javne nabave:40-13.

Vodovod-Osijek d.o.o. (2017): Fotodokumentacija gradilišta UPOV-a; Gradnja d.o.o Osijek; Vodovod-Osijek d.o.o.

# WASTEWATER TREATMENT PLANT IN THE CITY OF OSIJEK

**Marija Leko-Kos[1], Denis Vrabec[1], Edon Novoselić[2]**

[1]*Sirrah projekt d.o.o. Osijek, Ribarska 4, 31000 Osijek, Croatia*
[2]*Gradnja d.o.o. Osijek, Ribarska 1, 31000 Osijek, Croatia*

*professional paper*

## Summary

The construction of the Wastewater Treatment Plant of Osijek is part of the "Project Osijek" which is co-financed by EU funds under the Operational Programme “Environment” 2007-2013. The aim of the project is to improve water supply and wastewater management in Osijek and the surrounding settlements in accordance with national and EU directives. The capacity of the Wastewater Treatment Plant of Osijek and the surrounding settlements is 170,000 EC, conventional wastewater treatment technology – tertiary treatment level. The paper will give an overview of the project documentation and the documents necessary to obtain building permits. The project is divided into three phases: the construction of embankments, drainage canals and landscaping plot - plateau; the construction of a mehanical wastewater treatment plant with effluent discharge into the River Drava and the construction of facilities for biological wastewater treatment with a sludge treatment plant and a biogas plant. The emphasis of the paper is on documentation, i.e. the technical solution done in the main project, the presentation of the WWTP objects at individual stages as well as of the entire plant.

*Keywords:* wastewater, waste water treatment plant, Osijek, tehnical solution, project

# PRIPREMA TEHNOLOŠKE VODE ZA INDUSTRIJSKU PROIZVODNJU PIVA

UDK: 663.63:663.4

**Ante Lončarić*, Tihomir Kovač, Marija Nujić, Mirna Habuda-Stanić**

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

*stručni rad*

## Sažetak

Voda je vrlo važna sirovina za proizvodnju piva jer pivo sadrži 85 – 95 % vode. Prema Pravilniku o temeljnim zahtjevima za pivo i pivu slične proizvode (NN 6/98), tehnološka voda koja se koristi za proizvodnju piva mora u fizikalnom, kemijskom i mikrobiološkom smislu odgovarati kvaliteti vode za piće, čije karakteristike su propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13). Kako bi pivovare bile neovisne o gradskim vodovodima često imaju svoje vlastite izvore - bunare. U prirodnim vodama uvijek postoje određene količine raznih otopljenih tvari. Ovisno o otopljenim mineralnim tvarima, vode se dijele na meke, srednje tvrde i tvrde. Tehnologija obrade voda u pivarstvu je vrlo važna jer kvaliteta, odnosno vrsta piva značajno ovisi o njoj, stoga u većini slučajeva pivovare provode obradu vode u svrhu dobivanja tehnološke vode za proizvodnju piva određenih karakteristika. Kada govorimo o obradi vode u pivovarama s vlastitim izvorima vode koje sadržavaju veće količine željeza, mangana i arsena, tada bi obrada vode svakako uključivala uklanjanje manganovih odnosno feratnih bikarbonata putem pješčanih filtera i aeracije; uništavanje mikroorganizama doziranjem klora, uklanjanje slobodnog klora i ostalih primjesa adsorpcijom na aktivnom ugljenu te pročišćavanje vode putem membranskih metoda odnosno mikrofiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze. Navedenom obradom vode može se dobiti voda s optimalnim vrijednostima koja je spremna za proizvodnju piva.

*Ključne riječi:* pivarstvo, tehnološka voda, obrada vode

## Uvod

Pivo je pjenušavo piće s malim udjelom alkohola i specifičnom aromom hmelja, dobiveno je alkoholnim vrenjem pivske sladovine pomoću pivskog kvasca. Jedna od najvažnijih sirovina za proizvodnju piva jest voda, jer najveći udio (85 - 95) u pivu predstavlja upravo voda. Prema Pravilniku o temeljnim zahtjevima za pivo i pivu slične proizvode (NN 6/98), tehnološka voda koja se koristi za proizvodnju piva mora u fizikalnom, kemijskom i mikrobiološkom smislu odgovarati kvaliteti vode za piće, čije karakteristike su propisane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13). Kemijski sastav vode za proizvodnju piva je različit, jer se vode razlikuju prema ukupnoj, stalnoj i prolaznoj tvrdoći, alkalitetu i sadržaju pojedinih soli (Štefančić i Marić,

*aloncaric@ptfos.hr

1989). Otopljene soli koje se kao sastavni dio nalaze u vodi uvelike utječu na okus piva, što nije rezultat neposrednog već posrednog djelovanja na enzimske i koloidno kemijske reakcije koje se događaju tijekom proizvodnje piva (Janson, 1996). Kvaliteta pivarske vode je jedan od najvažnijih čimbenika dobre kvalitete piva. U pivarstvu se obično koristi voda iz gradskog vodovoda ili voda iz obližnjih izvora odnosno bunara.

*Tipovi voda s obzirom na tvrdoću vode*

Uobičajene vrijednosti tvrdoće vode za svijetla odnosno tamna piva prikazane su u Tablici 1. Detaljnija podjela vode prema tvrdoći prikazana je u Tablica 2, prema čemu je Plzenski tip vode mekan s malim sadržajem neutralnih soli, što omogućava proizvodnju svijetlog piva s jakom, ali ugodnom gorčinom po hmelju. Münchenska voda ima srednje izraženu karbonatnu tvrdoću s niskom nekarbonatnom tvrdoćom pogodnom za proizvodnju manje prevrelih tamnih piva slatkastog okusa. Dortmunski tip vode je voda izrazite tvrdoće s izraženom nekarbonatnom tvrdoćom koje daje pivo crvenkaste boje i oštre gorčine s visokim sadržajem alkohola. Bečki tip vode ima podjednaku karbonatnu i ukupnu tvrdoću, ali ima izrazit ukupni alkalitet (Focke i sur., 2007).

**Tablica 1.** Vrijednosti tvrdoće vode za svijetla odnosno tamna piva
**Table 1.** Water hardness values for light and dark beer

| | |
|---|---|
| **Svijetlo pivo** | |
| Karbonatna tvrdoća | 2 - 5 °nj |
| Nekarbonatna tvrdoća | 1 °nj |
| **Tamno pivo** | |
| Karbonatna tvrdoća | 12 - 18 °nj |
| Nekarbonatna tvrdoća | 1 °nj |

**Tablica 2.** Tipovi voda za proizvodnju piva (Focke i sur., 2007)
**Table 2.** Water types for beer production

| Parametri | Plzen | München | Dortmund | Vienna |
|---|---|---|---|---|
| Ukupna tvrdoća, °nj | 1,6 | 14,8 | 41,3 | 38,6 |
| Karbonatna tvrdoća, °nj | 1,3 | 14,2 | 16,8 | 30,9 |
| Nekarbonatna tvrdoća, °nj | 0,3 | 0,6 | 24,5 | 7,7 |
| Ca tvrdoća, °nj | 1 | 10,6 | 36,7 | 22,8 |
| Mg tvrdoća, °nj | 0,6 | 4,2 | 4,6 | 15,8 |
| Sulfati, mg/L | 5,2 | 9,0 | 290 | 216 |
| Kloridi, mg/L | 5 | 1,6 | 107 | 39 |
| Alkalitet, mmol/L | 0,9 | 10,6 | 5,7 | 22,1 |

*Utjecaj iona u vodi*

Na kvalitetu piva također značajno utječe i sadržaj pojedinih iona u vodi. Prilikom prolaza kroz zemljinu koru voda otapa različite soli koje mogu kasnije u procesu proizvodnje piva stupati u reakcije sa sastojcima slada ili biti neutralne (Kunze, 1994). Sulfatni ion daje karakterističan „suh" okus piva i utječe na nastajanje hlapivih sumpornih spojeva, pa se zato količina sulfatnih iona ograničava na 500 mg/L. Kloridni ioni daju pivu punoću i slatkast okus pa je poželjno da voda sadrži od 50 - 200 mg/L. Silikatni ioni u većoj količini nepovoljno utječu na tijek vrenja jer se apsorbiraju na površini kvasca, a mogu uzrokovati i koloidno zamućenje piva zbog koagulacije bjelančevina i tako prouzročiti probleme sa stabilnošću piva. Magnezijev klorid ($MgCl_2$), magnezijev sulfat ($MgSO_4$) i natrijev sulfat ($Na_2SO_4$) uzrokuju grubu i neprijatnu gorčinu piva pa je gornja granica oko 100 mg/L. Nitrati pri višim koncentracijama daju pivo lošeg okusa, koji podsjeća na bijeli luk. U toku vrenja se reduciraju do nitrita koji štetno djeluju na kvasac, zato je gornja granica 50 mg/L. Željezni ioni u koncentraciji većoj od 1 mg/L djeluju degenerativno na kvasac. Navedeni ioni u toku sladovanja ječma stvaraju obojene spojeve s taninskim tvarima iz pljevice. Magnezijev ion važan je koenzim i mora biti prisutan bar u količini od 10 mg/L (Kunze, 1994; Focke i sur., 2007).

*Priprema vode za proizvodnju piva*

Voda je vrlo važna sirovina za proizvodnju piva i mnoge pivovare imaju svoje vlastite izvore-bunare kako bi bile neovisne o gradskom vodovodu. U prirodnoj vodi uvijek postoji manja ili veća količina raznih otopljenih mineralnih tvari. Mineralne tvari iz vode predstavljaju tek neznatan dio ekstrakta piva (0,3-0,5 g/l) ali one izrazito utiču na ukus piva. Mineralne tvari vode ne utječu toliko neposredno na ukus piva, koliko posredno, svojim utjecajem na enzimske i koloidno-kemijske reakcije, do kojih dolazi u toku procesa proizvodnje piva. Kvaliteta pivarske vode je jedan od najvažnijih čimbenika dobre kvalitete piva. Priprema vode za proizvodnju piva uključuje procese kao što su deferizacija i demanganizacija aeracijom na pješčanim filterima, adsorpcija na aktivnom ugljenu, dekarbonizacija, demineralizacija vode ionskim izmjenjivačem, neutralizacija bikarbonata kiselinama, membranski postupci, uklanjanje arsena iz vode, otplinjavanje i dezinfekcija vode.

*Deferizacija i demanganizacija aeracijom na pješčanim filterima*

Željezo i mangan se ubrajaju u 15 najrasprostranjenijih elemenata u zemljinoj kori. Željezo u vodu može dospjeti na razne načine, redukcijom iz tla, iz mineralnih naslaga, iz organskih tvari te iz željeznih cijevi uslijed korozivnog djelovanja kiselina u vodi. Povećana koncentracija željeza u vodi ne predstavlja zdravstveni, već organoleptički problem, ali uzrokuje i inhibiranje kvasaca što može biti problem u industriji piva (Pohl i sur. 2010;

Sancho i sur. 2011). Povećane koncentracije željeza u podzemnim vodama često su popraćene i povećanim koncentracijama mangana. Vode s povećanom koncentracijom željeza i mangana nisu pogodne za piće, kao ni za uporabu u tehnološkim procesima (Mijatović i Matošić, 2007).
Tehnologija uklanjanja željeza i mangana iz vode najčešće uključuje: oksidaciju, filtraciju ili biološku redukciju. Vrstu deferizacije vode određuje koncentracija i oblik željeza u vodi. Željezo u vodi može biti prisutno u obliku: bikarbonata ($Fe(HCO_3)_2$), sulfata ($FeSO_4$) i organski vezano na huminske kiseline. Mangan u vodi također može biti prisutan u obliku: bikarbonata ($Mn(HCO_3)_2$), sulfata ($MnSO_4$) i organski vezan na huminske kiseline. Kod pješčanih filtara autokatalitičko djelovanje se postiže miješanjem kvarcnog pijeska s 2 - 3%-nim kalijevim permanganatom ($KMnO_4$) nekoliko dana. Oksidacija mangana se značajno poboljšava doziranjem jakog kemijskog oksidansa, $KMnO_4$. Mangan također ostaje na pješčanom filtru u obliku taloga.
Aeracija je postupak propuhivanja vode sa zrakom odnosno raspršivanjem vode u struji zraka koji se najčešće odvija prije filtracije. Ciljevi aeracije su povećanje količine otopljenog kisika u vodi, smanjivanje okusa i mirisa vode uslijed otopljenih plinova, smanjenje količine $CO_2$ u vodi, oksidacija željeza i mangana odnosno uklanjanje nekih organskih sastojaka. U industriji se postupak odvija na sljedeći način: mješač propuhuje vodu sa zrakom uz primjenu tlaka prilikom čega se željezo oksidira i nastaje talog $Fe(OH)_3$ koji se taloži na pješčanom filtru. Nastali $Fe(OH)_3$ djeluje autokatalitički te pospješuje stvaranje novih molekula $Fe(OH)_3$.

Dvije su osnovne faze deferizacije vode:

1. oksidacija otopljenog Fe(II) u teško topljive oksihidrate Fe(III)
2. filtracija nastalih flokula Fe(III)-oksihidrata

Oksidacija Fe(II) i Mn(II) u teško topljive oksihidrate Fe(III) i Mn(III) se najčešće provodi postupkom aeracije.
Osnova tehnološkog postupka uklanjanja Fe i Mn:

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + 5/2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\ (s) + 2H^+$$
$$Mn^{2+} + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2\ (s) + 2H^+$$

*Adsorpcija na aktivnom ugljenu*

Adsorpcija na aktivnom ugljenu s fizikalnog ili kemijskog aspekta podrazumijeva sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže - adsorbira molekule plina ili otopljene tvari iz otopina - adsorbante. Uspješnost adsorpcijskog procesa ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa. Ukoliko je adsorbens porozne strukture, adsorpcijski proces odvija se u četiri faze:

1. Tvar koja se adsorbira difuzijom ili turbulentnim miješanjem dospijeva do graničnog sloja koji okružuje adsorbens.
2. Tvar difuzijom prolazi kroz granični sloj do površine adsorbensa koja ovisi o udaljenosti, debljini i površini graničnog sloja.
3. Nakon prolaska kroz granični sloj tvar kroz pore dolazi do adsorpcijskih mjesta.
4. Adsorbant se veže na površini za slobodna adsorpcijska mjesta.

Aktivni ugljen je porozni materijal s vrlo velikom unutarnjom površinom. Proizvodi se fizikalno-kemijskom postupkom aktiviranja, djelovanjem pare i ugljičnog dioksida na visokim temperaturama (700 – 900 °C) pri čemu nastaju brojne pore različite veličine. Aktivni ugljen koji se koristi za adsorpciju može biti u obliku praha ili u obliku granula. Granulirani aktivni ugljen ima veći kapacitet adsorpcije, a njegova veća cijena može biti neutralizirana boljom učinkovitosti. Aktivni ugljen se može koristiti za adsorpciju specifičnih organskih prirodnih i sintetskih molekula, ali i određenih anorganskih tvari (Mijatović i Matošić, 2007).

*Dekarbonizacija*

Dekarbonizacija se primjenjuje kada se žele ukloniti soli karbonatne tvrdoće i tada se govori o djelomičnom mekšanju vode ili dekarbonizaciji. Kemijska priprema vode za proizvodnju piva najčešće se upravo odnosi na korekciju tvrdoće vode različitim postupcima.
Iako mekšanje vode taloženjem pomoću kemikalija ima čitav niz loših strana, dekarbonizacija vode kemijskim taložnim putem (pomoću vapna, natrijeva karbonata, natrijeva fosfata, tehničkom dekarbonizacijom i dekarbonizacijom sa slabo kiselim ionskim izmjenjivačima) ima izuzetno važan značaj jer se provodi u cilju dobivanja vode koja služi u rashladne svrhe, kao sirovina u tehnološkom procesu (primjerice, prehrambena industrija) te kao I. stupanj pripreme vode za piće (Mijatović i Matošić, 2007).

*Dekarbonizacija vode vapnom*

Dekarbonizacija vapnom još poznatija i kao Clarks-ov proces temelji se na reakciji (Mellor, 1941):

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Reakcija se izvodi u reaktorima, a količina vapna može se izračunati iz izraza:

$$CaO = 10\ (KT + MgT) + 20\ mg/L$$

gdje je:
KT - karbonatna tvrdoća (°nj)
MgT – magnezijeva tvrdoća (°nj)

*Demineralizacija vode ionskim izmjenjivačem*

Propuštanjem vode kroz kationski izmjenjivač dolazi do zamjene kationa iz vode s ionom vodika koji reagira s bikarbonatima u vodi tvoreći ugljičnu kiselinu koja se dalje raspada na vodu i ugljični dioksid (Naushad i sur 2015).
Ovisno o sastavu vode najčešće se primjenjuju:

- Slabo kiseli izmjenjivači kationa, tj. takve smole koje svoj ion vodika mijenjaju samo za katione koji su u ravnoteži sa slabim mineralnim kiselinama (bikarbonatnim ionima). U praksi se za slabo kisele izmjenjivače regeneracija izvodi sa 1 – 4 % otopinom kiseline.
- Jako kiseli izmjenjivači kationa, tj. takve smole koji svoj vodikov ion mijenjaju za sve katione iz vode. Za regeneraciju jako kiselih izmjenjivača koristi se klorovodična kiselina i to najčešće 5 – 7 % otopina kiseline (Skipton i Dvorak, 2014).

*Neutralizacija bikarbonata kiselinama*

Neutralizacija bikarbonata kiselinama temelji se na dodatku organskih (mliječna) ili anorganskih (kloridna, sumporna) kiselina u kominu, odnosno vodu pri čemu se bikarbonati prevode u ugljičnu kiselinu i odgovarajuće soli. Za svaki stupanj smanjenja tvrdoće (°nj) količina kiseline koju treba dodati iznosi:

$$KHCl\ (100\%) = 13 \times PA\ (g/L)$$
$$KH_2SO_4\ (100\%) = 13 \times KT\ (g/L)$$
$$Kmliječna\ (100\%) = 32{,}5 \times PA\ (g/L)$$

gdje je:
KT- karbonatna tvrdoća (°nj)
PA - željeno smanjenje tvrdoće vode (°nj)

*Bartonizacija vode*

Bartonizacija vode zasnovana je na reakciji iona kalcija s primarnim, odnosno sekundarnim fosfatima, sastojcima usipka. Pri tome se oslobađaju vodikovi ioni, koji neutraliziraju prisutne bikarbonate iz vode i tako smanjuju njenu tvrdoću.

*Membranski postupci*

U praksi se sve više susreće primjena membranskih procesa; elektrodijalize, reverzne osmoze i elektrodijareze.
Elektrodijaliza je postupak u kojem se uz pomoć električnog polja i niza izmjenično postavljenih membrana koje selektivno propuštaju katione i anione, voda razdvaja na dva toka; eluat osiromašen solima i koncentrat obogaćen solima.

Reverzna osmoza je postupak kod kojeg se uz primjenu tlakova većih od osmotskih, putem membrana, voda razdvaja na permeat osiromašen solima i koncentrat obogaćen solima.
Elektrodijareza je postupak ionske izmjene kod kojeg se odvija djelomična demineralizacija vode njenim provođenjem kroz slojeve izmjenjivača kationa i aniona koji se nalaze u električnom polju u neposrednoj blizini anode odnosno katode. Propuštanjem električne struje, na anodi dolazi do proizvodnje vodikovih iona koji putuju na katodu prolazeći unakrsno kroz sloj izmjenjivača kationa, pri čemu obavljaju njegovu regeneraciju. Slično se događa s anionima potisnutim s katode. Na ovaj način uređaj smanjuje koncentraciju soli u sirovoj vodi ionskom izmjenom, a slojevi izmjenjivača se regeneriraju bez primjene kemikalija (Štefančić i Marić, 1989).
U tehnologiji obrade vode u pivovarama najjednostavniji način dobivanja demineralizirane vode je obrada reverznom osmozom i miješanjem s profiltriranom vodom do određene tvrdoće. Zahtjev za ukupnu tvrdoću vode za proizvodnju piva ovisi o tipu piva a može se kretati od 4 do 40 °nj.

*Pročišćavanje vode reverznom osmozom*

Reverzna osmoza smanjuje tvrdoću vode bez primjene kemikalija uz pomoć membranske tehnologije. Demineralizirana voda nalazi primjenu kod većine postrojenja. Kao primjer navode se kotlovnice, toplane, bolnice (dijaliza), laboratorija i postrojenja za klimatizaciju, a osim toga u proizvodnji procesne vode u svrhu industrije kozmetike i drugih grana kemijske industrije. Reverzno osmozni sustavi zadržavaju sve viruse i bakterije. Reverzno osmozni sustavi zadržavaju 90 % organske tvari i do 98 – 99 % otopljene soli. Učinak standardnih modula je od 30 L/h do 60 L/h. Reverzno osmozni sustavi postoje kao standardni moduli, ali je moguća i posebna izvedba. Sve komponente su visoke kvalitete i u režimu rada kao i kontrole produkta su potpuno automatizirane. U kombinaciji predtretmana sirove vode te nastavnom tretmanu su vrlo ekonomične za proizvodnju visoko kvalitetne demineralizirane vode.

*Uklanjanje arsena iz vode*

Arsen je kemijski element koji se u prirodnim vodama pojavljuje u obliku organskih ili anorganskih spojeva As(III) ili As(V). Pojava arsena u prirodnim vodama posljedica je geološkog sastava tla ili antropološkog djelovanja. Najčešći oblici anorganskog arsena u prirodnim vodama: As(V) - arsenatna kiselina i As(III) - arsenitna kiselina. Toksičnost arsena ovisi o valencijskom naboju i obliku u kojem se arsen unosi u ljudski organizam (Mijatović i Matošić, 2007). Budući da se arsen iz vode može ukloniti upotrebom reverzne osmoze, prilikom korekcije tvrdoće vode istovremeno se može ukloniti i arsen (Abejón i sur., 2015).

*Otplinjavanje*

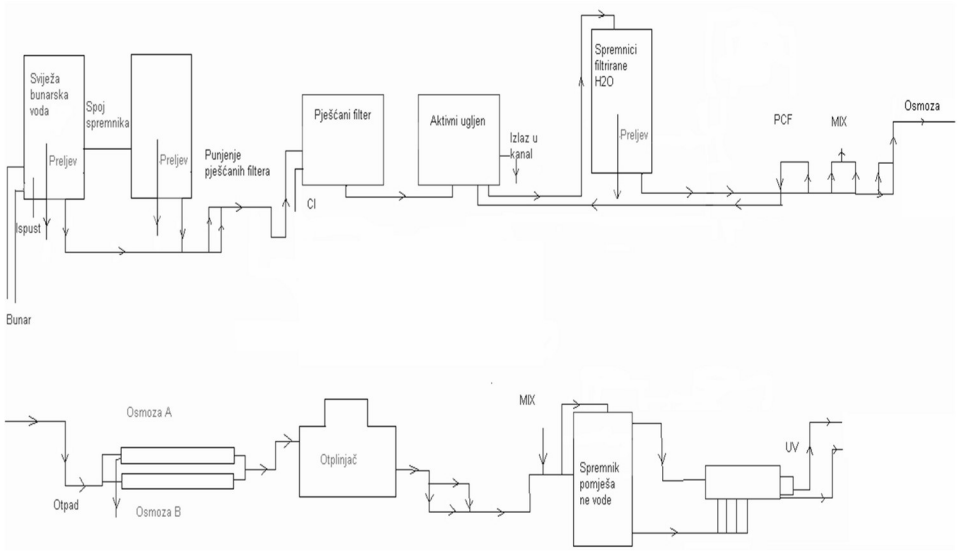
Otplinjavanje vode se obavlja putem otplinjača koji reducira u vodi otopljene plinove kisika, ugljikovog dioksida i drugih plinovitih sastojka. Primjenjuje se kod pripreme vode u kotlovnicama, vode za dopunjavanje toplinskih sustava i slično. Postoje tri tipa otplinjača:

termički otplinjač, vakumski otplinjač i $CO_2$-otplinjač. U pivovarama se najčešće, zbog jednostavnosti primjene koriste $CO_2$-otplinjači. To su spremnici vertikalnog položaja s dodatkom posebnog punjenja, ventilatora i u podnožju sa sabirnim spremnikom koji služi za redukciju $CO_2$ u vodi nakon membranskog filtriranja.

*Dezinfekcija vode*

Za proizvodnju piva potrebna je konstantna kontrola mikrobiološkog sastava vode koja se koristi za pranje unutarnjih površina tehnološkog postrojenja. Mikrobiološka kontrola se kod proizvodnje piva ograničava na određivanje mikroorganizama koji se mogu razmnožavati u sladovini i pivu, i utvrđivanje količine vode koja u određenom periodu može izazvati zamućenje sladovine ili piva. Osim toga se provode i probne fermentacije s vodom koja se ispituje, čime se dokazuje eventualno postojanje uzročnika smetnje fermentacije. Prisutnost mikroorganizama koji mogu direktno kontaminirati pivo utvrđuje se nacjepljivanjem vode na pasterizirano pivo. Ukoliko se utvrdi da voda sadrži štetne mikroorganizme (divlji kvasci, bakterije mliječne kiseline i pediokoki) ona se ne može dalje koristiti dalje za proizvodnju piva. Vodu koja je u mikrobiološkom smislu neadekvatna za upotrebu, potrebno je obraditi, odnosno ukloniti mikroorganizme prisutne u njoj. Za poboljšanje mikrobiološke čistoće vode koriste se fizikalni i kemijski postupci. Od fizikalnih postupaka koristi se filtracija preko bioloških filtera s odgovarajućim filtarskim pločama. Biološki se filteri koriste samo za pročišćavanje malih količina vode što je slučaj s vodom koja se koristi za pranje kvasaca. Od kemijskih postupaka za dezinfekciju vode koriste se kloriranje, ozoniziranje, te dodatak iona srebra u vodu (Zyara i sur., 2016).
Za kloriranje vode koristi se plinoviti klor ili natrijev hipoklorit. Utrošak klora iznosi 0,2 - 0,3 g/L vode. Mehanizam djelovanja klora temelji se na tome što se uvođenjem klora u vodu stvara hipokloritna kiselina (HClO), od koje se zatim odcjepljuje atom kisika uz nastajanje klorovodične kiseline. Hipokloritna kiselina djeluje baktericidno zbog izdvojenog kisika.
Količina klora potrebna za dezinfekciju ovisi o pH, tvrdoći vode i sadržaju organskih tvari u vodi. Rezidualni klor 30 minuta po završetku kloriranja treba biti u granicama 0,1 - 0,15 mg/L klora.
Pri uobičajenim uvjetima kloriranja, klor djeluje baktericidno samo na vegetativne oblike mikroorganizama, a ne na njihove spore (Zyara i sur., 2016). Da bi se postiglo uništenje i sporuliranih oblika, potrebne su vrlo velike doze klora i duži kontakt klora s vodom koja se dezinficira. Klorirana voda se može uvesti u očišćene cjevovode za sladovinu i pivo i ostaviti u njima preko noći kako bi se i oni dezinficirali. Nedostatak kloriranja je taj što klor u reakciji s organskim tvarima daje klorfenole, a voda s fenolnim mirisom nije pogodna za proizvodnju piva. Preporuka je da se klorirana voda profiltrira kroz aktivni ugljen kako ne bi negativno utjecala na kvalitetu piva.
Danas je sve više zastupljeno dezinficiranje ozonom. Ozon djeluje samo na vegetativne nesporogene oblike bakterija, a njegovo djelovanje nije trenutno, nego je za postizanje dezinfekcijskog djelovanja potrebno određeno vrijeme kontakta vode i ozona. Ozon je dobro dezinfekcijsko sredstvo, a njegova prednost je u tome što osim dezinfekcije doprinosi uklanjanju stranih mirisa (Mehrjouei i sur., 2015). Nedostatak je relativno visoka cijena ovog postupka, jer se

ozon dobiva u ozonizatorima pod utjecajem visokonaponske struje. Dodatni utrošak energije kod ozoniziranja je potreban za ubacivanje vode u emulgatore ili komore.
Dezinfekcijski efekt može se postići solima srebra jer srebro čak i u neznatnim koncentracijama uništava mikroorganizme.
U zadnje vrijeme se sve veća pažnja poklanja postupcima dezinfekcije vode pomoću ultraljubičastih zraka (Zyara i sur., 2016). U tu svrhu se rabe specijalne lampe, a dezinfekcijski učinak je intenzivniji nego kod kemijskih postupaka, pri čemu se uništavaju vegetativni i sporogeni oblici bakterija. Kod ovog postupka ne dolazi do promjene okusa vode (Kunze, 1998).
U pivovarama se dezinfekcija najčešće provodi u dva navrata. U prvom slučaju radi se o doziranju Na-hipoklorita pri aeraciji što inhibira djelovanje mikroorganizama u vodi koja se kasnije koristi u tehnologiji proizvodnje piva. Zaostali slobodan klor se uklanja adsorpcijom na aktivnom ugljenu. U drugom slučaju dezinfekcija vode se provodi upotrebom ultraljubičastih zraka na samom kraju obrade vode prije nego što se pusti u sustav na daljnje korištenje.
Cjelokupni shematski prikaz pripreme vode u industriji proizvodnje piva je prikazan na Slici 1.




**Slika 1.** Shematski prikaz pripreme tehnološke vode za proizvodnju piva
Cl – dodavanje klora za dezinfekciju vode; PCF– povratni tok vode za uklanjanje suviška slobodnog klora; MIX – tok filtrirane vode za miješanje s vodom obrađenom reverznom osmozom; OSMOZA A i B – uređaji za filtriranje vode reverznom osmozom; UV – uređaj za tretiranje vode ultraljubičastim zrakama

**Fig. 1.** Scheme of water preparation for beer production
Cl - addition of chlorine for water disinfection; PCF - backflow for removal of excess free chlorine; MIX – water-inlet for preparation of water mixture with reverse osmosis treated water; OSMOZA A and B - reverse osmosis filters; UV – UV treatment device

## Literatura

Abejón A., Garea A., Irabien A. (2015): Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption. *Separ. Purif. Technol.* 144, 46-53.

Focke, K., Brandt, D., Jentsch, M., Paich, C. C., Romeis, P., Schmittnagel, I., Sies, A. (2007): Brewing liquor and its relevance for beer production. *Brauwelt International* 25(1), 20-22.

Janson, L. W. (1996): Brew Chem 101: The basics of homebrewing chemistry. *Storey Pub.*, 32-44.

Kunze, W. (1994): Technologie Brauer und Mälzer, Berlin: Westkreux-Druckerei Ahrens KG Berlin/Bonn, pp 87.

Kunze, W. (1998.): Tehnologija sladarstva i pivarstva, Beograd: Jugoslovensko udruženje pivara, pp. 49.

Mehrjouei M., Müller S., Möller D. (2015): A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem. Eng. J.* 263, 209-219.

Mellor, J. W. (1941): Intermediate Inorganic Chemistry, London: Longmans, Green & Co, pp. 202.

Mijatović I., Matošić M. (2007): Tehnologija vode interna skripta, Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet sveučilišta u Zagrebu.

Naushad M., Mittal A., Rathore M., Gupta V. (2015) Ion-exchange kinetic studies for Cd(II), Co(II), Cu(II), and Pb(II) metal ions over a composite cation exchanger. *Des. Water Treat.* 54(10) 2883-2890.

Pravilnik o temeljnim zahtjevima za pivo i pivu slične proizvode, Narodne novine, br. 6/98, (NN 6/98)

Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).

Pohl, P., Prusisz, B. (2010): Chemical fractionation of Cu, Fe and Mn in Canned Polish beers. *J. Food Compos. Anal.* 23(1), 86-94.

Sancho, D., Blanco, C. A., Caballero, I., Pascual, A. (2011): Free Iron in Pale, Dark and Alcohol-free Commercial Lager Beers. *J. Sci. Food Agric.* 91, 1142 – 1147.

Skipton, S. O., Dvorak, B. I. (2004): Drinking water treatment: Water softening (Ion Exchange). *Water Res. Manag.* 1491-1499.

Štefančić, K., Marić, V. (1990): Pivarski priručnik, Zagreb.

Zyara A. M., Torvinen E., Veijalainen A., Heinonen-Tanski H. (2016): The effect of chlorine and combined chlorine/UV treatment on coliphages in drinking water disinfection. *J. Water Health* 14 (4), 640-649.

# WATER PREPARATION FOR INDUSTRIAL BREWING

**Ante Lončarić, Tihomir Kovač, Marija Nujić, Mirna Habuda-Stanić**

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

*professional paper*

## Summary

Water quality for beer production is very important, because beer contains 85-95% of water. Water for beer production due to physical, chemical and microbiological characteristics must comply with the Regulations on the basic requirements for beer and beer like products (NN 6/98) and the Regulations on the parameters of assessment and methods of analysis of water for human consumption (NN 125/13). Breweries often use water from their own wells. In natural water certain amount of dissolved matter are present. Depending on dissolved minerals, water can be divided into soft, medium hard and hard water, respectively. Water treatment for beer production is very important because the quality or type of beer depend on it. Water treatment for beer production with elevated concentrations of iron, manganese and arsenic in water, certainly would include removal of manganese and ferric bicarbonate by sand filter and aeration, removal of microorganisms with chlorine, removal of free chlorine and other impurities by adsorption on activated carbon and water treatment with membrane processes such as reverse osmosis. This technologies for water treatment are promising for production of high quality beer products.

*Ključne riječi:* brewing, industrial water, water treatment

# SEZONSKA PROMJENA NEKIH PARAMETARA KVALITETE VODE U RIJECI RADOBOLJI

UDK: 627.152 : (282.24 Radobolja) (497.6)

**Munir Mehović*, Sejit Bobar**

*Univerzitet "Džemal Bijedić" u Mostaru, Nastavnički fakultet, Odsjek za hemiju, Sjeverni logor bb, 88104 Mostar, Bosna i Hercegovina*

*stručni rad*

## Sažetak

Rijeka Radobolja izvire iz kraškog izvora u podnožju Mikuljače i svojim tokom od oko 5 km protiče kroz prigradsko i gradsko područje grada Mostara do ušća u rijeku Neretvu. Zbog svog geografskog položaja, interakcija rijeke i naselja kroz koja protiče je značajna. Jedna od bitnih osobina vodotoka rijeke Radobolje jeste velika fluktuacija vodostaja u zavisnosti od sezone. U ovom radu praćena je kvaliteta vode na pet mjernih mjesta od izvora do ušća u razdoblju visokog vodostaja (svibanj) i u razdoblju niskog vodostaja (srpanj) u cilju utvrđivanja utjecaja zagađenja na kvalitetu vode rijeke Radobolje. Uočeno je da se pH vrijednost i sadržaj otopljenog kisika ne mijenjaju bitno bez obzira na vodostaj rijeke (vrijednosti od 7,43 do 8,30 za pH i od 10,45 do 13,12 mg/l za otopljeni kisik). S druge strane, utrošak $KMnO_4$ varira od 0,38 do 3,20 i KPK od 3,72 do 20,38 u ovisnosti o dijelu godine. Uprkos utvrđenom onečišćenju, rijeka Radobolja ima dobar kapacitet samopročišćavanja u oba radoblja jer vrijednosti parametara zagađenja imaju trend opadanja nakon izmjerenih viših vrijednosti tj. ubrzo nakon emisije polutanta.

*Ključne riječi:* rijeka Radobolja, kvaliteta vode, fizikalno-kemijski parametri

## Uvod

U suvremenom postindustrijskom dobu, slatka voda postaje sve važniji strateški resurs bitan za razvoj društvenih zajednica. Zemlje u regiji se mogu, sveukupno, smatrati dobro opskrbljenim resursom prirodne slatke vode uz određene varijacije za neka područja – centralni planinski pojas sa znatnim udjelom šuma i režimom padalina koji smanjuje ujednačen hidrološki režim rijeka i jezera u toku cijele godine; mediteranski i submediteranski aridni pojas s manje vegetacije, suhim ljetnim periodom i najčešće kišnim zimama sa sezonskom smjenom perioda sa deficitom vode i perioda sa redovnim plavljenjem određenih područja; ravničarski pojas rijeke Dunava sa velikim pritokama, plovnim rijekama, sistemima kanala i ostacima neisušenih močvara (Aranđelović, 1990; Vučijak i sur., 2011). Hercegovinu karakterizira kraška hidrologija s pojavom kraških vrela i rijeka ponornica koje u ljetnim razdobljima na pojedinim dijelovima gotovo presuše, a veći

*munir.mehovic@unmo.ba

vodene mase se nalazi ispod zemlje te sezonski plave kraška polja (Vodoprivreda BiH, 1998; Grujić, 2002).
Značaj rijeke Radobolje jeste u tome što cijelim svojim tokom od oko 5 km protječe kroz naseljeno područje i kao takva ima veliki utjecaj na život stanovništva koje gravitira njenom vodotoku. Također, antropogeni utjecaj na Radobolju je značajan i s obzirom na sezonske varijacije vodostaja rijeke Radobolje te utječe na kvalitetu vode rijeke Radobolje u različitim periodima.

## Materijali i metode

Za potrebe istraživanja, izlaskom na teren i vizualnim pregledom cijelog vodotoka, broj lokaliteta i njihov položaj određen je prostornim položajem i karakterom onečišćivača od izvora Radobolje do njenog ušća u Neretvu kako je predstavljeno na Slici 1. Uzorkovanje vode provedeno je na pet lokaliteta i to: u razdoblju visokog vodostaja (svibanj) i u razdoblju niskog vodostaja (srpanj) 2016. godine.

**Slika 1.** Mjesta uzorkovanja: 1 – Vrelo Radobolje; 2- Ilići; 3 – Balinovac; 4 – Zahum; 5 – Ušće Radobolje u Neretvu
**Fig. 1.** Places of sampling: 1 – Source of Radobolja; 2- Ilići; 3 – Balinovac; 4 – Zahum; 5 – Mouth of Radobolja in Neretva river

## Uzorkovanje

Uzorkovanje vode iz rijeke Radobolje je obavljeno čistim i suhim staklenim bocama volumena jedne litre (Dalmacija, 2002; BAS ISO 5667-6:2007). Uzorci vode su uzeti ispod površine rijeke 30 cm, udaljenost od obale je 3 m počevši od izvora - nizvodno, prilikom uzimanja uzoraka vodilo se računa da se ne zahvati sediment ili nečistoća. Uzorci su uzeti tako što se boca držala za dno, u obrnutom položaju, potapajući je potpuno i okrećući otvor boce u smjeru suprotnom smjeru rijeke. Uzorci su, u odgovarajućem vremenu, dopremljeni u laboratoriju i po pravilu odmah se pristupilo analizi odabranih parametara.

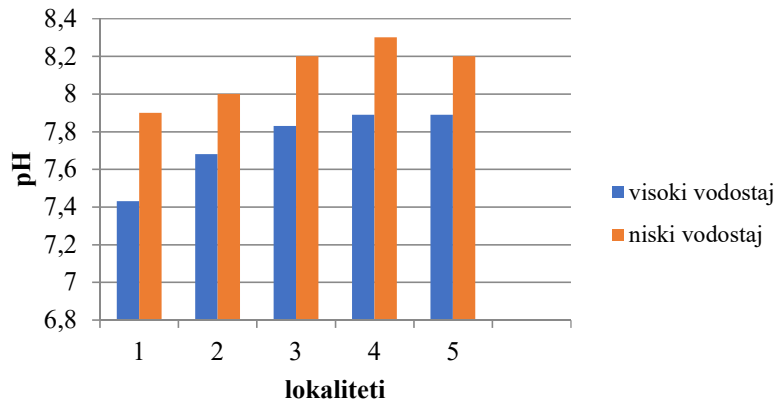
## Laboratorijska određivanja

Sve laboratorijske analize su provedene prema Uredba o uslovima ispitivanja otpadnih voda u okoliš i sistem javne kanalizacije (Službene novine Federacije BiH", br. 70/06, 1/16) (Popović, 2001).
Za potrebe određivanja vrijednosti KPK uzorak je pripremljen neposredno nakon uzimanja. Uzorcima u staklenim bocama s gumenim čepovima je dodan 1 ml otopine manganova(II) sulfata i 2 ml alkalne otopine kalijeva jodida u svrhu fiksacije kisika. Boca se pažljivo zatvori uz izbjegavanje stvaranja mjehurića zraka te se sadržaj izjednači blagim okretima.
Kiselost vode (pH vrijednost) određena je elektrokemijskom metodom pomoću pH-metra s temperaturnom korekcijom.
Utrošak $KMnO_4$ je određen zagrijavanjem uzorka vode do vrenja u vodenoj kupelji s poznatom količinom kalij permanganata ($KMnO_4$) i sulfatne kiseline u trajanju od 10 minuta. Reducirani permanganat nakon oksidacije u uzorku se određuje titracijom s $KMnO_4$ do postojane ružičaste boje nakon dodatka oksalne kiseline.
Kemijska potrošnja kisika (KPK) je određena standardnom metodom BAS ISO 6060: 2000 titracijom pomoću dikromata. Nakon dodatka kalij dikromata i otopine srebro sulfata u sulfatnoj kiselini, reakcijska mješavina lagano ključa narednih 120 minuta. Nakon hlađenja dikromat u suvišku se titrira s amonijevim željezo (II) sulfatom uz 1 do 2 kapi feroina kao indikator.
Sadržaj otopljenog kisika je određen Winklerovom jodometrijskom metodom. Za proceduru su korištene pažljivo zatvorene Winklerove posude. Nakon dodatka otopine $MnSO_4$ i alkalne otopine kalijeva jodida i stajanja od 10 minuta, oslobođeni jod se titrira sa standardnom otopinom natrij tiosulfatom do pojave svijetložute boje. Zatim se doda otopina škroba i titrira do obezbojenja.

## Rezultati i rasprava

Za površinske vode pH vrijednost predstavlja veoma važan parametar. Ona ima značajnu ulogu u odigravanju kemijskih i bioloških procesa u vodi. Pored pH vrijednosti, temperatura i otopljeni kisik imaju važnu ulogu za rast i razvoj akvatične flore i faune (Gujuć, 2002;

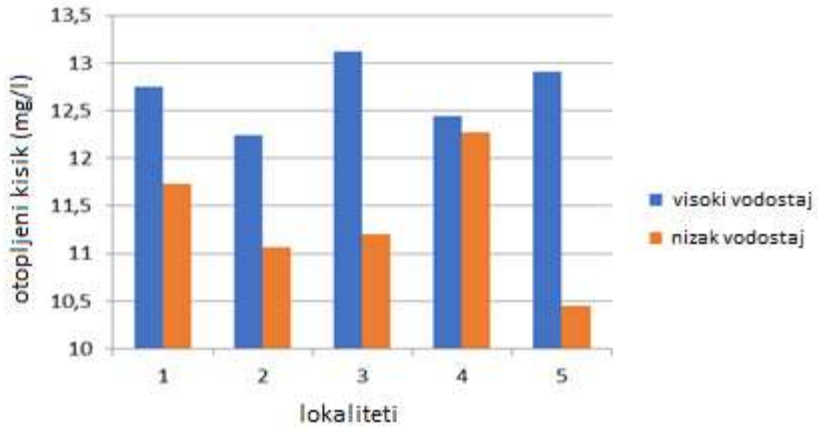
Bobar i Bajramović, 2011). Prisustvo slabih kiselina ili soli koje hidroliziraju može biti indicirano određivanjem pH vrijednosti. pH vrijednost također utiče i na pojavni oblik, topivost i mobilnost teških metala u vodi. Uslijed toksičnosti pojedinih pojavnih oblika metala, pH vrijednost može u značajnoj mjeri uzrokovati unos, akumulaciju i trovanje metalima u živim organizmima (Đukić i Ristanović, 2005).
Prema pH vrijednostima, voda iz rijeke Radobolje pripada klasi blago alkalnih voda s malim promjenama od 7,43-7,89 u sezoni visokog vodostaja i od 7,90-8,30 u vrijeme niskog vodostaja duž cijelog toka od izvorišta do ušća. Blago alkalna reakcija najvećim dijelom potiče od karbonatne podloge kroz koju protječe rijeka Radobolja svojim podzemnim tokom kao i nakon izvorišta. Nisu primijećene značajne promjene pH vrijednost u rijeci Radobolji. Izmjerene vrijednosti pH su prikazane grafički na Slici 2.




**Slika 2.** pH vrijednosti uzroaka rijeke Radobolje tijekom 2016. godine
**Fig. 2.** pH values of water samples taken from Radobolja river during 2016

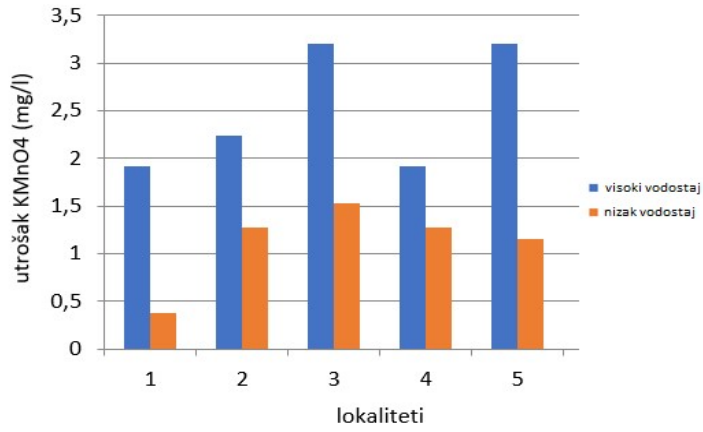
Kisik u površinske vode dospijeva apsorpcijom iz atmosfere, ali dio nastaje u vodi kao produkt fotosinteze algi i vodenih biljaka. Topivost kisika u površinskim vodama se smanjuje s povećanjem temperature. Pored živih organizama koji koriste kisik za disanje, otopljeni kisik se troši i u procesu oksidacije organskih i anorganskih tvari koje su prisutne u vodi. Smanjena količina otopljenog kisika može biti pokazatelj značajnog opterećenja vode polutantima.
Za vodu rijeke Radobolje je karakteristično da sadrži visoke koncentracije otopljenog kisika tijekom cijele godine. Nivo otopljenog kisika se kreće od 10,45 – 13,12 mg/l. Mogući razlog za visoke vrijednosti ovog parametra su relativno široko i plitko riječno korito s brzim tokom i kamenim kaskadama što za posljedicu ima značajnu dodirnu površinu rijeke s atmosferom i miješanje vode koje povoljno utječe na otapanje atmosferskog kisika. Navedena svojstva riječnog toka dovode do toga da se voda značajno ne zagrijava ni u periodu malog vodostaja i visokih

temperatura zraka, pa utjecaj povišene temperature na količinu otopljenog kisika nije značajan. Tokom istraživanja uočeno je i značajno prisustvo vodene flore, posebno u gornjem toku, što također daje doprinos vrijednostima otopljenog kisika. Koncentracije otopljenog kisika su prikazane na Slici 3.



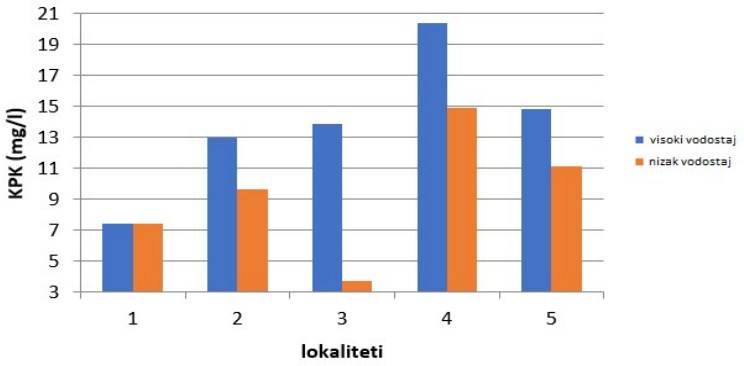

**Slika 3.** Količina otopljenog kisika u uzorcima rijeke Radobolja tijekom 2016. godine
**Fig. 3.** Dissolved oxygen of water samples taken from Radobolja river during 2016

Potrošnja kalijeva permanganata pri standardnim uvjetima predstavlja mjerilo sadržaja organskih tvari u vodi. Voda koja sadrži organske tvari troši određenu količinu $KMnO_4$ za njihovu oksidaciju. Količina utrošenog $KMnO_4$ ovisi o količini organskih tvari u vodi, ali i njihove kemijske strukture. I neke anorganske tvari, na primjer nitriti, $Fe^{2+}$ ioni i $H_2S$, mogu se pod određenim uvjetima oksidirati sa $KMnO_4$ i zato se potrošnja $KMnO_4$ može se uvjetno smatrati mjerilom sadržaja organskih tvari u vodi. Grafički prikaz potrošnje $KMnO_4$ u vodi rijeke Radobolje prikazan je na Slici 4.
Iz Slike 4 je uočljivo da utrošak $KMnO_4$ značajno varira u razdoblju visokog vodostaja. Najveće vrijednosti utroška $KMnO_4$ u obje sezone su na mjernom mjestu 3 jer se to mjerno mjesto nalazi neposredno ispod ugostiteljskih objekata. Promjene vrijednosti potrošnje $KMnO_4$ pokazuju da zagađenja ima, ali i da rijeka Radobolja pokazuje značajan kapacitet samopročišćavanja. Tako se u toku visokog vodostaja vrijednosti potrošnje $KMnO_4$ gotovo periodično smjenjuju s najnižim vrijednostima na lokalitetima 1 i 4 i najvišim na lokalitetima 3 i 5. U razdoblju niskog vodostaja potrošnja $KMnO_4$ raste do mjernog mjesta 3, a onda ravnomjerno opada do ušća u rijeku Neretvu.




**Slika 4.** Utrošak $KMnO_4$ uzoraka rijeke Radobolje tijekom 2016. godine
**Fig. 4.** $KMnO_4$ consumption of water samples taken from Radobolja river during the year 2016

Kemijska potrošnja kisika (KPK) se koristi za određivanje svih oksidativnih spojeva u vodi. U oba razdoblja, vrijednost KPK na izvoru je gotovo identična i iznosi 7,41 odnosno 7,44 mg/l. U razdoblju niskog vodostaja KPK varira i najvišu vrijednost doseže nakon lokaliteta 3, gdje ima vrijednost 3,72 mg/l i onda naglo raste do maksimalne vrijednosti od 14,88 mg/l na mjernom mjestu 4. Najvišu vrijednost KPK ima na lokalitetu 4 u razdoblju visokog vodostaja, s tim da uzvodno i nizvodno od tog mjernog mjesta pokazuje pravilan trend opadanja. Između mjernog mjesta 3 i 4 Radobolja protječe kroz gusto naseljeno urbano područje, što je vjerojatno i uzrok visokih vrijednosti na lokalitetu 4 i pokazatelj značajnog zagađenja rijeke u tom dijelu toka. Vrijednosti KPK su predstavljene na Slici 5.




**Slika 5.** Vrijednosti KPK uzoraka rijeke Radobolja tijekom 2016. godine
**Fig. 4.** COD values of water samples taken from Radobolja river during 2016

Svi rezultati dobiveni ovim istraživanjem prikazani su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Vrijednosti parametara kvalitete vode rijeke Radobolja tijekom 2016. godine
**Table 1.** Values of water quality parameters of of water samples taken from Radobolja river during 2016

| **lokalitet** *location* | **1** | | **2** | | **3** | | **4** | | **5** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **vodostaj** *water level* | **visoki** *high* | **niski** *low* | **visoki** *high* | **niski** *low* | **visoki** *high* | **niski** *low* | **visoki** *high* | **niski** *low* | **visoki** *high* | **niski** *low* |
| **pH** | 7,43 | 7,90 | 7,68 | 8,00 | 7,83 | 8,20 | 7,89 | 8,30 | 7,89 | 8,20 |
| **Otopljeni kisik (mg/l)** ***Dissolved Oxygen (mg/l)*** | 12,75 | 11,73 | 12,24 | 11,07 | 13,12 | 11,20 | 12,44 | 12,27 | 12,91 | 10,45 |
| **Utrošak $KMnO_4$ (mg/l)** ***$KMnO_4$ consumption (mg/l)*** | 1,92 | 0,38 | 2,24 | 1,28 | 3,20 | 1,53 | 1,92 | 1,28 | 3,20 | 1,15 |
| **KPK (mg/l)** ***COD (mg/l)*** | 7,41 | 7,44 | 12,97 | 9,67 | 13,89 | 3,72 | 20,38 | 14,88 | 14,82 | 11,16 |

## Zaključci

Na osnovu rezultata istraživanja ože se doći do slijedećih zaključaka:

- Vrijednosti pH se ne mijenjaju značajno s izmjenom razdoblja visokog i niskog vodostaja
- Vrijednosti otopljenog kisika ukazuju da rijeka Radobolja tijekom cijele godine ima vrlo dobru aeraciju na cijelom svom toku od izvora do ušća, što ima vrlo povoljne uvjete za razvoj akvatičnih organizama.
- U razdoblju visokog vodostaja, prema potrošnji $KMnO_4$, rijeka je više opterećena organskim zagađenjem nego u razdoblju niskog vodostaja, što nam ukazuje na činjenicu da pored konstantno prisutnih zagađivača tokom cijele godine u proljetnom razdoblju imamo i dodatna zagađenja koja potječu od antropogenih aktivnosti na poljoprivrednim površinama kroz koja protječe rijeka Radobolja.
- Prema utvrđenim vrijednostima KPK, kvaliteta rijeke Radobolje varira od voda I klase do voda III klase u obije sezone.
- Značajne varijacije KPK od izvora do ušća ukazuju velika lokalna onečišćenja.
- Usprkos utvrđenom zagađenju, rijeka Radobolja ima dobar kapacitet samopročišćavanja u oba razdoblja jer vrijednosti parametara zagađenja imaju trend pada nakon izmjerenih viših vrijednosti tj. ubrzo nakon emisije polutanta.
- Potrebno je poduzeti radnje i postupke u cilju smanjenja emisije polutanata i antropogenog utjecaja na rijeku Radobolju.

## Literatura

Aranđelović, M. (1990): Geomorfologija, Vojnogeografski Institut, Beograd.
BAS ISO 5667-6:2007 Kvalitet vode - Uzorkovanje - Dio 6: Smjernice za uzorkovanje vode iz rijeka i potoka.
Bobar, S., Bajramović, Đ. (2011): Hemija voda, Tuzla
Dalmacija, B. (2002): Analiza količina i osobine otpadnih voda sa katastrom industrijksih zagađivača, Prirodno-matematički fakultet Novi Sad.
Đukić, D.A., Ristanović, V.M. (2005): Hemija i mikrobiologija voda, Novi Sad.
L. Grujić (2002): Okoliš u Bosni i Hercegovini, Centar za promociju civilnih društava; Sarajevo.
Uredba o uslovima ispitivanja otpadnih voda u okoliš i sistem javne kanalizacije (Službene novine Federacije BiH, br. 70/06, 1/16).
Popović, Z.(2001): Hemija i tehnologija vode, Tehnološki fakultet, Tuzla.
Vučijak, B.; Ćerić, A.; Silajdžić, I.; Kurtagić, S. (2011): Voda za život: Osnove integralnog upravljanja vodnim resursima, Sarajevo.
Vodoprivreda BiH (1998): Osnovne metode kontrole kvaliteta vode za piće u javnim komunalnim preduzećima, Vodoprivreda BiH, Sarajevo.

# SEASONAL CHANGES OF SOME WATER QUALITY PARAMETERS IN THE RADOBOLJA RIVER

**Munir Mehović, Sejit Bobar**

*University Dzemal Bijedic Mostar, Department of chemistry, Sjeverni logor bb, 88104 Mostar, Bosnia and Herzegovina*

*professional paper*

## Summary

The Radobolja River originates from the karst spring at the foothill of Mikuljača and flows through the suburban and urban areas of Mostar to the mouth of the Neretva river in the length of about 5 km. Because of its geographic position, the interactions between the river and the settlement through which it flows is important. One of the important features of the Radobolja River watercourse is a large fluctuation of water level depending on the season. Water quality was monitored at five sites from its source to the mouth during high water-level (May) and during low water-level (July), to determine the impacts of pollution to Radobolja river water quality. It has been observed that the pH value and the dissolved oxygen content do not change significantly with their values being from 7.43 to 8.30 for pH and from 10.45 to 13.12 mg/l for dissolved oxygen, regardless of the water value On the other hand, $KMnO_4$ consumption varies from 0.38 to 3.20 and COD from 3.72 to 20.38 depending on the season. Despite the confirmed pollution, the Radobolja River has got a good self-purification capacity in both periods since the values of parameters decrease shortly after the pollutant emissions.

*Keywords:* river Radonja, water quality, physical and chemical characteristics

# UČINKOVITOST RADA UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA SLAVONSKI BROD

UDK: 628.32 (497.542)

**Korana Nikšić*, Ana Pavelić**

*Vodovod d.o.o. Slavonski Brod, N. Zrinskog 25, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Sustav javne odvodnje grada Slavonskog Broda obuhvaća područje aglomeracije Slavonski Brod koja obuhvaća uz grad Slavonski Brod s katastarskim općinama Slavonski Brod, Podvinje, Brodski Varoš i Brodsko Vinogorje te velik dio naselja. Ukupna dužina kanalizacijske mreže kojom upravlja Vodovod društvo s ograničenom odgovornošću za vodoopskrbu i odvodnju Slavonski Brod na području grada Slavonskog Broda iznosi cca 215 km, a u ostalim naseljima na području aglomeracije cca 35 km. Sredinom 2014. godine počeo je s radom novosagrađeni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), smješten uz rijeku Savu nizvodno od središta grada i gradskog kupališta te je zaštićen nasipom protiv poplava uzduž rijeke. Kapacitet UPOV-a je 80.000 ES, obuhvaća 3. stupanj pročišćavanja, tj. strožu obradu otpadnih voda. Uz drugi stupanj pročišćavanja postižu se i zahtjevi za uklanjanje ukupnog fosfora i dušika iz Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Specifičnost UPOV-a Slavonski Brod zasniva se na C-Tech tehnologiji (eng. Cyclic Activated Sludge Technology - ciklička tehnologija aktivnog mulja). U ovom radu prikazat će se učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda grada Slavonskog Broda u 2015. g. i 2016. g. kroz ulazne i izlazne koncentracije parametara zadanih Vodopravnom dozvolom.

*Ključne riječi:* uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, C-Tech tehnologija, Slavonski Brod

## Uvod

Sustav javne odvodnje Grada Slavonskog Broda obuhvaća područje aglomeracije Slavonski Brod koja obuhvaća uz grad Slavonski Brod s katastarskim općinama Slavonski Brod, Podvinje, Brodski Varoš i Brodsko Vinogorje te naselja Tomica, Podcrkavlje, Grabarje, Rastušje, Gromačnik, Slobodnica, Bartolovci, Završje, Sibinj, Gornji Andrijevci, Bukovlje, Vranovci, Gornja Vrba, Donja Vrba i Ruščica (www.vodovod-sb.hr).
Aglomeracija Slavonski Brod pripada srednje nizinskom području odvodnje koje leži na nadmorskim visinama od 90 do 200 m.n.m.. Područje ima male uzdužne padove terena prema rijeci Savi u smjeru od sjevera prema jugu, s neznatnim nagibom od istoka prema zapadu.
Ukupna dužina kanalizacijske mreže kojom upravlja Vodovod društvo s ograničenom odgovornošću za vodoopskrbu i odvodnju Slavonski Brod (u daljnjem tekstu Vodovod d.o.o.) na području grada Slavonskog Broda iznosi cca 215 km, a u ostalim naseljima na području aglomeracije cca 35 km.

*laboratorij-upov@vodovod-sb.hr

Glavni smjerovi odvodnje su od sjevera i zapada prema jugoistoku, tako da se u cijelosti ne može ostvarivati gravitacijsko tečenje u kanalizacijskom sustavu. U tom slučaju odvodnja se regulira putem precrpnih stanica, od čega su četiri precrpne stanice za odvodnju oborinskih voda s podvožnjaka na lokaciji grada, a ostale za odvodnju mješovite otpadne vode.
Prekomjerni dotoci, uslijed povećanih oborina, se putem preljevnih građevina rasterećuju u otvorene tokove lateralnih kanala, kanala Mrsunje, potoka Glogovice i drugih manjih kanala koji su u slivu rijeke Save. Kanalizacijska mreža grada Slavonskog Broda je u najvećem dijelu mješovitog tipa izuzev prigradskog područja (naselja Rimac, Katarina Kotromanić te brdski dijelovi grada) gdje je izveden razdjelni sustav odvodnje. Kroz daljnje projekte u kojima sudjeluje Vodovod d.o.o. grade se novi kilometri kanalizacije i sveukupno će biti 62 precrpne stanice, a trenutno ih ima 23.
Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Slavonskog Broda obuhvaća 3 stupnja pročišćavanja i projektiran je na 80.000 ES. Ukoliko u budućnosti bude potrebno postoji mogućnost nadogradnje do 100.000 ES. Prvi stupanj (I) pročišćavanja je obrada komunalnih otpadnih voda fizikalnim i/ili kemijskim postupkom koji obuhvaća taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u kojima se $BPK_5$ ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20 % prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50 % (NN 80/2013). Drugi stupanj (II) pročišćavanja je obrada komunalnih otpadnih voda postupkom koji općenito obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem i/ili druge postupke. Treći stupanj (III) pročišćavanja je stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu zahtjevi za i/ili fosfor i/ili dušik iz, i/ili mikrobiološke pokazatelje i/ili druge onečišćujuće tvari u cilju zaštite osjetljivih područja, odnosno postizanja ciljeva kakvoće voda prijemnika.
U ovom radu prikazat će se put otpadne vode (*linija vode*) kroz UPOV u Slavonskom Brodu, na koji način se pročišćava i koji su konačni rezultati ulazne otpadne vode i pročišćene otpadne vode za prve 2 godine rada UPOV-a.

## UPOV SLAVONSKI BROD – LINIJA VODE

### *MEHANIČKI PREDTRETMAN*

Otpadna voda dovodi se na UPOV starim glavnim kolektorom. Ukupni protok iz ovog kolektora obrađuje se grubom rešetkom. Maksimalni projektirani protok otpadnih voda kroz kolektor je 4500 L/s.[3] Kapacitet UPOV-a određen je s ukupnim protokom od 625 L/s, te ukoliko bude potrebna nadogradnja do 100.000 ES postizat će se kapacitet od 857 L/s. Za povećani protok otpadnih voda, koji premašuje 625 l/s, rešetka je opremljena za preljev (bypass). Taj preljev dopušta da višak otpadnih voda bude izravno doveden na postrojenje za bypass koje vodi do recipijenta.
Pomoću grube rešetke promjera otvora 22 mm uklanja se krupni otpad kao što su krpe, komadi drveta, komadi plastike i itd., te štite uronjive crpke. Te crpke podižu otpadnu vodu na razinu finih rešetki. Nakon grube rešetke otpadna voda protječe do 2 fine rešetke promjera

otvora 6 mm. Otpad s fine i grube rešetke se pomoću tehnološke vode ispire te se pomoću pužnih transportera dehidrira i transportira u odgovarajuće kontejnere.

**Slika 1.** Sustav grube rešetke
**Fig. 1.** Grid's sewer line

U ulaznoj građevini u kojoj se nalazi sustav grube rešetke, 2 fine rešetke i klasirer pijeska, nalazi se i prihvat septičkog mulja koji se sastoji od rešetke sastoji od rešetke, pužnog transportera i spremnika za otpad.

**Slika 2.** Crpne komore
**Fig. 2.** Pump tanks

Nakon finih rešetki otpadna voda protječe do 2 paralelna aerirana pjeskolova/mastolova koji imaju zajednički pokretni most s zgrtačem na dnu za pijesak i površinskog zgrtača masnoća.

Nataloženi pijesak se skuplja pomoću zgrtača i transportira u klasirer pijeska, gdje se ispire tehnološkom vodom i odvodi u kontejner. Otpad s grube i fine rešetke, te pijesak i mast zbrinjavaju se od strane ovlaštenog sakupljača otpada.

**Slika 3.** Dvije fine rešetke
**Fig. 3.** Two lines with fine grids

Prema projektnoj dokumentaciji nakon aeriranog pjeskolova/mastolova otpadna voda protječe u 2 linije primarnih taložnika. S obzirom na nisko organsko ulazno opterećenje, napravljen je bypass te otpadna voda ide direktno na biološku obradu u SBR (eng. Sequential Batch Reactors) reaktore.

*BIOLOŠKI TRETMAN*

*BIOLOŠKO UKLANJANJE FOSFORA I DUŠIKA*

- **Biološko uklanjanje fosfora** temelji se na unosu fosfata u stanice fosfat akumulirajućih organizama u suvišku metaboličkih potreba. Biološko uklanjanje fosfora iz otpadne vode provodi se anoksičnim i aerobnim postupkom uz pomoć fosfor akumulirajućih mikroorganizama koje imaju sposobnost akumulirati veće koncentracije fosfora. U anoksičnoj fazi, fosfor akumulirajući mikroorganizmi akumuliraju hlapive masne kiseline uz razgradnju glikogena čime se dobiva ATP, NADH, acetil-Co-A ili propionil-Co-A koji se pohranjuju u obliku poli-β-hidroksialkanoata te se iz stanica fosfor akumulirajućih organizama, na račun energije dobivene razgradnjom glikogena, ispušta fosfor u obliku ortofosfata.

U aerobnoj fazi, fosfor akumulirajući mikroorganizmi koriste pohranjene poli-β-hidroksialkanoate kao izvore ugljika i energije potrebne za rast novih stanica. Pohranjeni

poli-β-hidroksialkanoati se koriste i kao izvor energije za akumuliranje fosfora iz vode te nastajanje polifosfata. U aerobnoj fazi se unosi više fosfora za stvaranje polifosfata, nego što je otpušteno u anaerobnoj fazi pa se na taj način fosfor uklanja iz vode. Fosfor akumulirajući mikroorganizmi s akumuliranim fosforom u obliku polifosfata, uklanjanju se iz reaktora izbacivanjem „viška mulja".

- **Biološko uklanjanje dušika**

Nitrifikacija je dvostupanjski aerobni postupak obrade u kojem se odvija oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Ugljikov dioksid i amonijak nastaju u otpadnoj vodi hidrolizom složenih organskih sastojaka, kao što su bjelančevine ili aminokiseline otopljene u vodi ili je amonijak nastao endogenom respiracijom stanične biomase.

1. **Nitrifikacija** je proces koji uključuje dvije grupe bakterija;

*Nitrosomonas* – amonijak oksidirajuće bakterije koje energiju potrebnu za rast dobivaju oksidacijom amonijaka do nitrata.
Amonijak oksidirajuće bakterije oksidiraju amonijak do nitrita prema reakciji:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \longrightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O$$

I *Nitrobacter* – nitrit oksidirajuće bakterije koje energiju potrebnu za rast i razmnožavanje dobivaju oksidacijom nitrita do nitrata.
Nitrit oksidirajuće bakterije oksidiraju nitrite do nitrata:

$$2NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2NO_3^-$$

Ukupna reakcija oksidacije amonijaka do nitrata:

$$NH_4^+ + O_2 \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

2. **Denitrifikacija** je biološka redukcija nitrata u dušik.

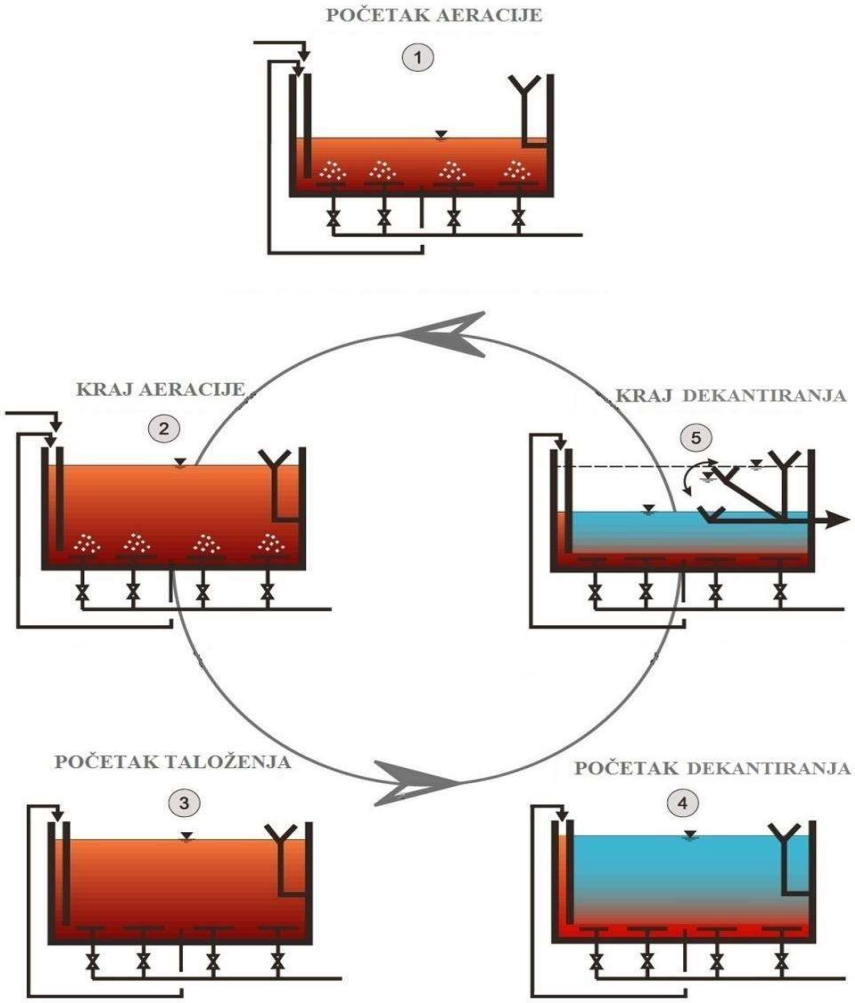
Ona je sastavni dio biološkog uklanjanja dušika koji obuhvaća nitrifikaciju i denitrifikaciju. Glavni cilj denitrifikacije je uklanjanje nitrata biološkim putem.
Reakcija denitrifikacije

$$4NO_3^- + 5C_{org.} + 4H^+ \longrightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 2H_2O$$

Denitrifikacija se provodi pri anaerobnim ili anoksičnim uvjetima kada su prisutni nitrati. Ovaj proces provodi veliki broj bakterija iz rodova: *Pseudomonas, Alcaligenes* i dr.
Izvori ugljika su organske tvari otopljene u otpadnoj vodi i organske tvari nastale tijekom raspada mikroorganizama.

*SBR REAKTOR*

Otpadna voda ne ide gravitacijski u reaktore, već se podiže pomoću 5 crpki. Podizna stanica opremljena je sa 5 uronjivih, centrifugalnih crpki (4 radne, 1 stand by) s inverterom frekvencije koji daje mogućnost da se prilagodi kapacitet crpki prema stvarnom dolaznom protoku. Iz podizne stanice, voda se crpi u kanal, odakle se distribuira do pojedinih SBR bazena. Distribucija se obavlja automatski, zapornicom koja je smještena uzvodno do svakog bazena.
Biološki tretman pročišćavanja zasniva se na C-TECH sustavu. Sastoji se od 4 SBR reaktora i u svakom reaktoru odvijaju se naizmjenično sva 4 ciklusa: punjenje, punjenje/aeracija, taloženje i dekantiranje. Znači da se sve faze obrade otpadne vode, aerobne, anaerobne i anoksične odvijaju se u jednom reaktoru. Na taj način moguće je u jednom reaktoru voditi uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom, te je moguće biološki ukloniti i fosfor.Unutar svakog SBR reaktora nalaze se selektori u kojima su naizmjenični anoksični i aerobni uvjeti, te se po tome ovakva izvedba SBR reaktora razlikuje od ostalih.
U prvom ciklusu *punjenja*, ulazna otpadna voda (influent) se dovodi u SBR reaktor. S obzirom da imamo 4 reaktora, uvijek su dva reaktora u ciklusu punjenja. Influent sadrži organske tvari koji služe kao hrana mikroorganizmima koji se nalaze u aktivnom mulju te stvara povoljne uvjete za odvijanje reakcija. Influent prije ulaska u sam reaktor, ulazi u selektore, gdje su anoksični/aerobni uvjeti, te se miješa s aktivnim muljem iz reaktora koji se crpi pomoću crpke „povratnog mulja“.
U drugom ciklusu *punjenje/aeracija*, influent i dalje ulazi u selektor i reaktor, ali se provodi aeracija pomoću kompresora. U ciklusu punjenje/aeracija odvija se reakcija nitrifikacije.
Treći ciklus je ciklus *taloženja*, u kojem nema dotoka influenta niti aeracije. Aktivni mulj se taloži na dno reaktora određeni vremenski period, a iznad mulja odvaja se pročišćena otpadna voda.
Četvrti ciklus je ciklus *dekantiranja* u kojem se pročišćena otpadna voda dekantira pomoću pokretnog dekantera u izlazni kanal i protječe do recipijenta. U određenom vremenskom periodu pred kraj dekantiranja izdvaja se „višak mulja“ iz reaktora pomoću crpke i odlazi na daljnju obradu.




**Slika 4.** Shema ciklusa rada SBR reaktora
**Fig. 4.** Scheme of SBR reactor working system

Ovaj sustav osobito je povoljan kod promjenjivog opterećenja uređaja, jer se promjenom vremena trajanja ciklusa adaptira na novonastalu situaciju.
Zahvaljujući kisiku iz zraka i mikroorganizmima iz aktivnog mulja uklanjaju se organski sastojci (ugljik) i hranjive tvari (dušik i fosfor).U izlaznoj pročišćenoj otpadnoj vodi koja odlazi u rijeku Savu postiže se smanjenje koncentracije pokazatelja kakvoće otpadne vode do onih propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

Kontrola sustava je automatska, što je glavni čimbenik u smanjenju radnih troškova. Ciklus svakog procesa i regulacija svakog intervala podržana je s Programmable Logic Control (PLC - programiranom logičkom kontrolom). Također je uključena kontrola za rad svake crpke mulja (viška i povratnog mulja), svakog dekantera, zapornice, vremenski period aeracije itd.

**Slika 5.** SBR reaktor u ciklusu *aeracije*
**Fig. 5.** SBR reactor in aeration-phase

**Slika 6.** Izlaz pročišćene otpadne vode iz SBR bazena
**Fig. 6.** Efluenf of SBR tank

*CRPLJENJE EFLUENTA I RECIPIJENT*

Nakon biološkog tretmana pročišćena otpadna voda se gravitacijom odvodi preko Glavnog kolektora u recipijent rijeku Savu. U izlaznom kanalu nalazi se mjerač protoka - Venturijev kanal i sonda za mjerenje koncentracije ukupnog fosfora.

U slučaju velike količine oborina, nivo vode u rijeci Savi raste preko 4 m efluent se mora crpiti. Razina u kanalu efluenta mjeri se jedinicom za mjerenje razina. U slučaju prelaska određene razine, automatska zaštitna vrata u kanalu efluenta crpne stanice se zatvaraju, da bi se izbjegla povratna voda iz rijeke Save, te započinje s radom crpna stanica visokih voda koja podiže vodu i odvodi u kanal efluenta nizvodno od zatvorenih zaštitnih vrata. Crpke imaju inverter frekvencije kako bi se prilagodio podizni kapacitet do stvarnog dolaznog protoka. Kapacitet crpne stanice je projektiran na puni protok, 4500 l/s (Process Operation Manual for the WWTP Slavonski Brod).

**Slika 7.** Crpljenje efluenta u recipijent
**Fig. 7.** Point of the effluent embarking into the recipient

**Slika 8.** Izlaz pročišćene otpadne vode iz kanala u recipijent, rijeku Savu
**Fig. 8.** Exit of purified wastewater from the canal to the recipient, the Sava river

*ZAKONSKA REGULATIVA*

Otpadne vode koje se ispuštaju u recipijent, rijeku Savu, moraju se kontrolirati u skladu s važećom zakonskom regulativom i propisima.

Ispitivanja se provode u skladu s Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 40/99) i Pravilnikom o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 06/01).
Cilj zaštite voda je utvrđen Zakonom o vodama, gdje u članku 68. piše: „Zaštita voda od onečišćavanja provodi se radi očuvanja života i zdravlja ljudi i zaštite okoliša, te omogućavanja neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene (Vodopravna dozvola). Zaštita voda ostvaruje se nadzorom nad stanjem kakvoće voda i izvorima onečišćavanja, sprečavanjem, ograničavanjem i zabranjivanjem radnji i ponašanja koja mogu utjecati na onečišćenje voda i stanje okoliša u cjelini, te drugim djelovanjima usmjerenim očuvanju i poboljšavanju kakvoće i namjenske uporabljivosti voda."
Hrvatske vode na temelju članka 152. Zakona o vodama (NN 153/09,63/11, 130/11, 56/13 i 14/14), 15.01.2015.godine izdaju Vodopravnu dozvolu za ispuštanje otpadnih voda iz sustava javne odvodnje grada Slavonskog Broda.
Pročišćene komunalne otpadne vode trebaju zadovoljiti sljedeće granične vrijednosti, koje su navedene u Tablici 1.

**Tablica 1.** Granične vrijednosti emisija otpadnih voda
**Table 1.** Maximum permissible level of some parameters

| Parametri<br>*Parameter* | Granična vrijednost<br>*Maximum permissible level* | Najmanji (%) smanjenja opterećenja<br>*Minimum (%) reduction in load* |
|---|---|---|
| Suspendirane tvari | 35 mg/L | 90 |
| $BPK_5$ (20˚C) | 25 $mgO_2$/L | 70 |
| $KPK_{Cr}$ | 125 $mgO_2$/L | 75 |
| Ukupni fosfor | 2 mgP/L | 80 |
| Ukupni dušik | 15 mgN/L | 70 |

*ANALIZA UZORKA NA ULAZU I IZLAZU S UPOV-A*

Na izlazu iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Slavonskog Broda, ispitivanje se treba obavljati na uzorcima razmjernim protoku ili vremenu, prikupljenim tijekom 24-satnog razdoblja na stalno obilježenom mjestu na izlazu iz uređaja (kompozitno uzorkovanje). Uzorkovanje se obavlja svakih sat vremena. Radi utvrđivanje efikasnosti rada uređaja na isti način se treba obavljati uzorkovanje i na ulazu u uređaj. Uzorkovanje i ispitivanje vrijednosti parametara iz Tablice 1 potrebno je provoditi dvadesetčetiri (24) puta godišnje propisanim referentnim metodama. Koje provodi pravna osoba s posebnim ovlaštenjem (ovlašteni laboratorij). Odredba je definirana Vodopravnom dozvolom.

## Materijali i metode

*UZORKOVANJE*

U internom laboratoriju za analizu otpadne vode u sklopu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Slavonskog Broda, vrši se uzorkovanje ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene otpadne vode na automatskim uzorkivačima dva (2) puta tjedno. Lokacija ulaznog automatskog uzorkivača na UPOV-u je nakon mehaničkog predtretmana, a lokacija izlaznog automatskog uzorkivača je u izlaznom kanalu prije samo protjecanja u recipijent. Dobiveni rezultati prikazani su u poglavlju br. 5 rezultati.

**Slika 9.** Automatski uzorkivač (Hach Lange) za uzorkovanje otpadne vode na ulazu u UPOV
**Fig. 9.** Automatic sampler (Hach Lange) for wastewater sampling at the entrance to wastewater treatment plant

*ANALITIČKE METODE*

*FIZIKALNI POKAZATELJI KAKVOĆE OTPADNIH VODA*

- Suspendirana tvar (SS)

Suspendirana tvar određuje se pomoću Büchnerovog lijevka. Membranski filter (90 mm, veličina pore 0,45 μm) stavi se u lijevak, namoći se se demineraliziranom vodom i upali se vakuum. Nakon čega se filter stavi u analizator vlage i mjeri se masa filter papira. Nakon

izmjerene mase filter papira stavi se u lijevak i prelije se s 100 ml uzorka. Upali se vakuum i nakon određenog vremena filter papir stavi se u analizator vlage i odredi se masa.

*KEMIJSKI POKAZATELJI KAKVOĆE OTPADNIH VODA*

- Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Prije provođenja analize uzorak je potrebno homogenizirati na način da se otprilike 500mL uzorka stavi u laboratorijsku čašu te se potom stavi u mješalicu. Za analizu parametra KPK na uzorku ulazne otpadne vode koristi se LCK 114 kivetni test (150-1000 mg/l O2) dok se za analizu parametra KPK na uzorku izlazne pročišćene otpadne vode koristi LCK 314 kivetni test (15-150 mg/l O2). Priprema uzorka se sastoji od zagrijavanja u trajanju od 15 minuta na 100 °C u Termostatu HT 200S, Hach Lange. Nakon što se kivetni test ohladi, otprilike 15 minuta, uzorak se analizira pomoću VIS spektrofotometra DR 3900, Hach Lange.

- Biološka potrošnja kisika kroz 5 dana ($BPK_5$)

$BPK_5$ se određuje pomoću respirometrijskog elektronickog uređaja "OxiTop" (proizvođač Hach Lange) na temperaturi od 20 °C. U OxiTop bocu stavi se magnet, zatim uzorak (količina uzorka se određuje ovisno o izmjerenoj vrijednosti KPK za isti uzorak) te inhibitor nitrifikacije u kapima (broj kapi ovisi o količini uzorka). Nakon toga se stavlja gumeni umetak na otvor boce i u njega se kapaljkom nanosi 3-4 kapi 12M standardne otopine KOH nakon čega se OxiTop boca zatvori i stavi u uređaj koji se nalazi u termostatu na temperaturi od 20 °C. Nakon pet dana se očitava vrijednost $BPK_5$.

- Određivanje ukupnog dušika

Prije provođenja analize uzorak je potrebno homogenizirati na način da se otprilike 500 mL uzorka stavi u laboratorijsku čašu te se potom stavi u mješalicu. Za analizu parametra ukupni dušik na uzorku ulazne otpadne vode koristi se LCK 338 kivetni test (20 - 100 mg/l TNb) dok se za analizu parametra ukupni dušik na uzorku izlane pročišćene otpadne vode koristi se LCK 238 kivetni test (5-40 mg/l TNb). Priprema uzorka se sastoji od zagrijavanja u trajanju od 15 minuta na 100 °C u Termostatu HT 200S, Hach Lange. Nakon 15 minuta uzorak se analizira pomoću VIS spektrofotometra DR 3900, Hach Lange.

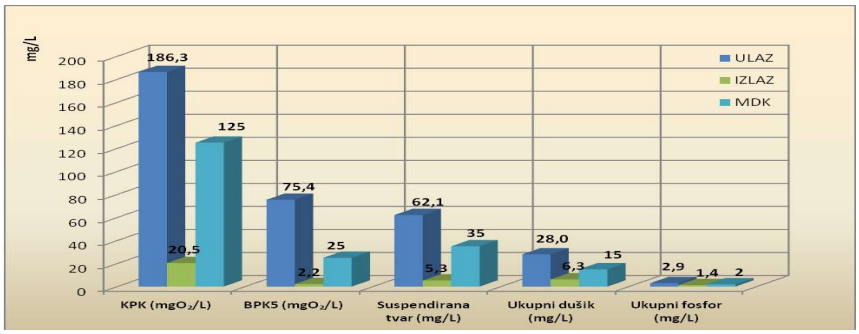
- Određivanje ukupnog fosfora

Prije provođenja analize uzorak je potrebno homogenizirati na način da se otprilike 500mL uzorka stavi u laboratorijsku čašu te se potom stavi u mješalicu.Za analizu parametra fosfati na uzorku ulazne otpadne vode koristi se LCK 350 kivetni test (2-20 mg/l PO4 - P) dok se za analizu parametra fosfati na uzorku izlazne otpadne vode koristi se LCK 348 kivetni test (0,5-5,0 mg/l PO4 – P). Priprema uzorka se sastoji od zagrijavanja u trajanju od 15 minuta na 100 °C u Termostatu HT 200S, Hach Lange. Nakon 10 minuta se analizira pomoću VIS spektrofotometra DR 3900, Hach Lange.

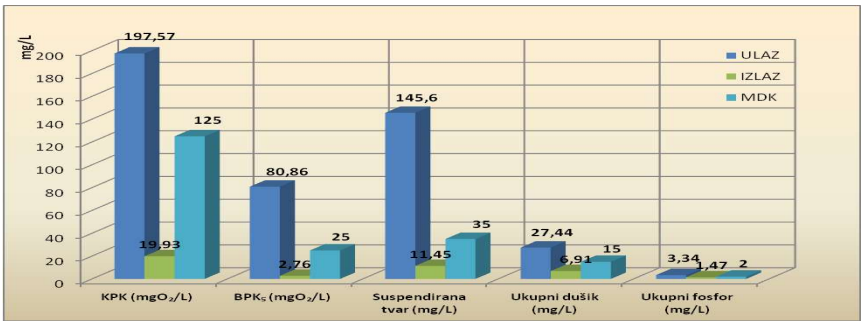
Navedene metode su korištene za dobivanje rezultata koji su prikazani u ovom radu.

## Rezultati

U sljedećim grafovima (Slike 10-13) prikazane su koncentracije parametara izmjerene u uzorcima ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene otpadne vode u 2015. i 2016. godini. Prikazani su rezultati za parametre $BPK_5$, KPK, ukupni dušik, ukupni fosfor i suspendiranu tvar koji su navedeni u Vodopravnoj dozvolom od strane Hrvatskih voda.
Iz priloženih tablica, Slika 10 i 11, jasno se vidi da su svi zadani parametri iz Vodopravne dozvole u uzorku izlazne pročišćene otpadne vode ispod MDK (maksimalne dopuštene koncentracije). Vrijednosti su srednje vrijednosti svih dobivenih rezultata za pojedini parametar u 2015. i 2016. godini.



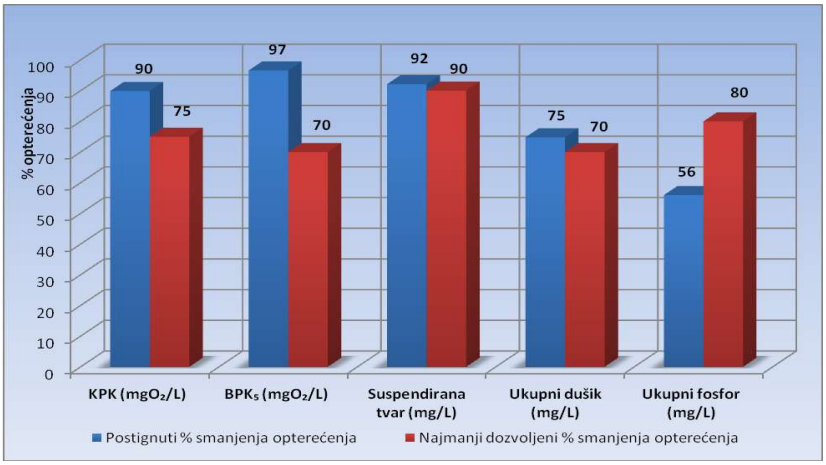

**Slika 10.** Vrijednosti parametara uzoraka ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene otpadne vode s UPOV-a u 2015. godini
**Fig. 10.** The influents and effluents quality on wastewater treatment plant during the year 2015



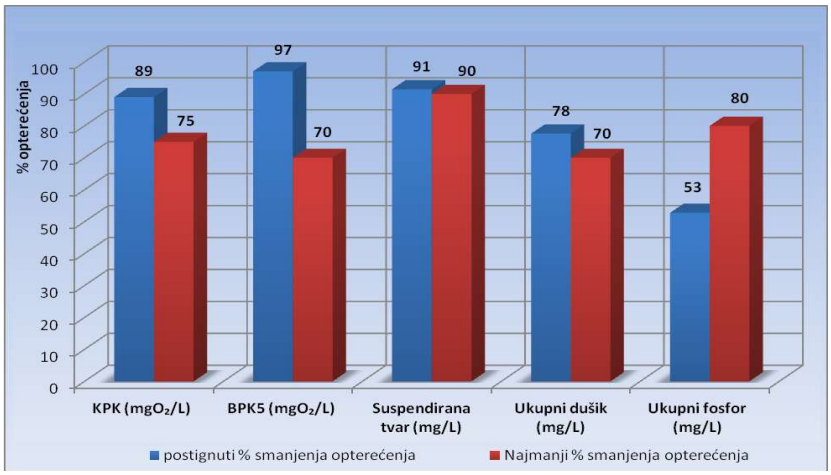

**Slika 11.** Vrijednosti parametara uzoraka ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene otpadne vode s UPOV-a u 2016. godini
**Fig. 11.** The influents and effluents quality on wastewater treatment plant during the year 2016

Iz priloženih tablica, Slika 12 i 13, jasno se vidi da su zadani parametri KPK, $BPK_5$, suspendirana tvar i ukupni dušik postigli visoke vrijednosti smanjenja opterećenja u 2015. i

2016. godini. Ukupni fosfor nije postigao najmanji dozvoljeni % smanjenja opterećenja od 80 %, a razlozi su nisko ulazno opterećenje istog, a na izlazu se postižu vrijednosti ispod MDK tj. ispod 2 mg/L.




**Slika 13.** Postignuti udjeli (%) smanjenja opterećenja u 2015. godini
**Fig. 13.** Removal (%) of COD, BOD, suspended solids, total nitrogen and phosphates in 2015




**Slika 14.** Postignuti udjeli (%) smanjenja opterećenja u 2016. godini
**Fig. 14.** Removal (%) of COD, BOD, suspended solids, total nitrogen and phosphates in 2016

## Zaključci

Do sredine 2014. godine otpadna voda grada Slavonskog Broda i okolnih naselja, nakon protjecanja kroz grubu rešetku odlazila je direktno u rijeku Savu. Izgradnjom uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, pročišćena otpadna voda protječe u rijeku Savu. Kao najpovoljnija tehnologija obrade otpadne vode izabrana je SBR (eng. Sequential Batch Reactors) tehnologija i postižu se visoke vrijednosti % smanjenja opterećenja za pojedine parametre. Specifičnost SBR tehnologije je u odvijanju sve 4 faze (punjenje, punjenje/aeracija, taloženje i dekantiranje) u jednom reaktoru i zahvaljujući tome potrebno je puno manje građevinskog zemljišta i UPOV je kompaktnije strukture u odnosu na konvencionalne uređaje.
U 2015. i 2016. g. nisu se još spojili na sustav javne odvodnje veliki industrijski zagađivači, te se očekuje prilikom njihovog spajanja i veće ulazno organsko opterećenje na UPOV-u. Trenutno nisko ulazno organsko opterećenje je rezultat pretežno mješovitog sustava kanalizacije, tj. velikog utjecaja oborinske otpadne vode na opterećenje. Također postoji mogućnost i prodora podzemnih voda u kanalizacijsku mrežu s obzirom na starost mreže na pojedinim dijelovima. S obzirom na nisko ulazno organsko opterećenje trenutno nije pušten u rad primarni taložnik, već otpadna voda nakon mehaničkog predtretmana protječe direktno u SBR reaktore. Uzorkovanje na ulazu u UPOV odvija se na automatskom uzorkivaču koji se nalazi tek nakon mehaničkog predtretmana, te sama lokacija predstavlja nedostatak uzorkovanja. Mehaničkim predtretmanom ukloni se oko 30 % opterećenja. U budućnosti se planira postaviti automatski uzorkivač na lokaciji nakon fine rešetke.
Zahvaljujući selektorima koji se nalaze u sklopu SBR reaktora i crpke povratnog mulja u samom reaktoru, uspješno se uklanja fosfor biološkim putem. Postiže se koncentracija fosfora ispod MDK, te se ne koriste kemijski dodaci za uklanjanje istog.
Prilikom vođenja uređaja za pročišćavanje bitno je postići vrijednosti ispod MDK, ali isto tako i nastojati smanjiti troškove rada uređaja. UPOV u Sl. Brodu nije imao u 2015. i 2016. godini niti jedan nesukladan uzorak na izlazu.

## Literatura

Vodovod d.o.o. Slavonski Brod, www.vodovod-sb.hr/index.php/voda/odvodnja/odvodnja (pristup 29.04.2017.)
Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/2013.
Process Operation Manual for the WWTP Slavonski Brod";Version 1 (Interni radni priručnik).
Vodopravna dozvola; Hrvatske vode, Vodnogospodarski odjel za srednju i donju Savu.
Zakon o vodama NN 153/09, 63/11, 130/11,56/13,14/14.

# THE WORK EFFICIENCY OF WASTEWATER TREATMENT PLANT SLAVONSKI BROD

**Korana Nikšić, Ana Pavelić**

*Vodovod d.o.o. Slavonski Brod, N. Zrinskog 25, 35000 Slavonski Brod, Croatia*

*professional paper*

## Summary

The public sewage system in the City of Slavonski Brod includes aglomeration area of Slavonski Brod which also includes its cadastral district, Brodski Varoš and Brodsko Vinogorje. Vodovod d.o.o. manages the total of 215 km of sewage network in Slavonski Brod and 35 km in other aglomeration area. Newly built Wastewater Treatment Plant started with its work in the middle of 2014. It is located by the Sava river, downstream of the city center and town's swimming centre, and it is protected with mound by the Sava river. The capacity of WWTP is 80,000 PE and it takes three stages stage of treatment, which means successful removal of total nitrogen and total phosphor defined in The Ordinance on Limit Values of Hazardous and Other Substances in Wastewater. WWTP Slavonski Brod is specific because of C-Tech technology (Cyclic Activated Sludge Technology). In this work, we will represent efficiency of wastewater treatment in the City of Slavonski Brod during the last two years, 2015 and 2016, through concentrations of COD, BOD, total nitrogen, total phosphor and suspended solids defined in the Water Permit.

*Keywords:* wastewater treatment plant, Cyclic Activated Sludge Technology, Slavonski Brod

# PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA NAVODNJAVANJEM ZEMLJIŠTA

UDK: 631.92

**Dino Obradović*, Marija Šperac**

*Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet Osijek, Vladimira Preloga 3, 31000 Osijek, Hrvatska*

*pregledni rad*

## Sažetak

Pročišćavanje otpadne vode navodnjavanjem zemljišta je kontrolirano nanošenje vode na površinu tla prekrivenu vegetacijom, gdje fizikalni, kemijski i biološki procesi pročišćavaju otpadnu vodu kako ona prolazi kroz tlo. Uloga biljnog pokrova je smanjenje sadržaja hranjivih tvari u otpadnoj vodi, kontrola erozije i održavanje potrebnog stupnja infiltracije. To je najstariji i najviše upotrebljavan način pročišćavanja, a daje najbolju kvalitetu obrađene otpadne vode. Također, navodnjavanje se smatra najpouzdanijim i najboljim načinom pročišćavanja otpadne vode zemljištem, a jednostavno je za primjenu. Nedostatak ove vrste pročišćavanja vode zemljištem je potreba za velikim površinama zemljišta te nemogućnost upotrebe za vrijeme zime i kišnog doba godine. Ovisno o izvedbi sustava navodnjavanja, dio ili sva pročišćena voda se može koristiti za navodnjavanje vegetacije, za obnavljanje podzemnih voda ili za ponovnu upotrebu. Voda za ponovnu upotrebu može se dobivati crpljenjem iz bunara ili drenažnih cijevi. Obzirom na klimatske promjene sve veća je potreba za navodnjavanjem zemljišta što otvara i veće mogućnosti pročišćavanja otpadne vode procesom navodnjavanja. Navodnjavanje otpadnom vodom je često jedini raspoloživi izvor vode za navodnjavanje. Obično se navodnjava obradivo zemljište na kojemu se uzgajaju usjevi, neke druge povrtne kulture ili voćke, čijom prodajom se nadoknađuje dio troškova.

*Ključne riječi:* infiltracija, navodnjavanje zemljišta, otpadne vode, pročišćavanje

## Uvod

Intenzivan rast stanovništva zahtjeva visoku proizvodnju hrane i na taj način potiče masovnu modernu poljoprivredu (Kattakulov i sur., 2017). Iz navedenog razloga, navodnjavanje poprima sve značajniju ulogu u proizvodnji hrane. Također, obzirom na sve veće klimatske promjene i sve učestalije suše, vidljivo je da navodnjavanje sve više dobiva na važnosti. Navodnjavanje doprinosi ostvarivanju visokih i stabilnih prinosa uzgajanih biljaka kao temelja za opskrbljivanje čovječanstva i domaćih životinja odgovarajućim količinama biljnih proizvoda (Belić i sur., 2003). Navodnjavanje je ključan faktor u osiguranju zaliha hrane u mnogo zemalja (Jiménez, 2006) i ima veoma značajnu ekološku ulogu (Belić i sur., 2003).

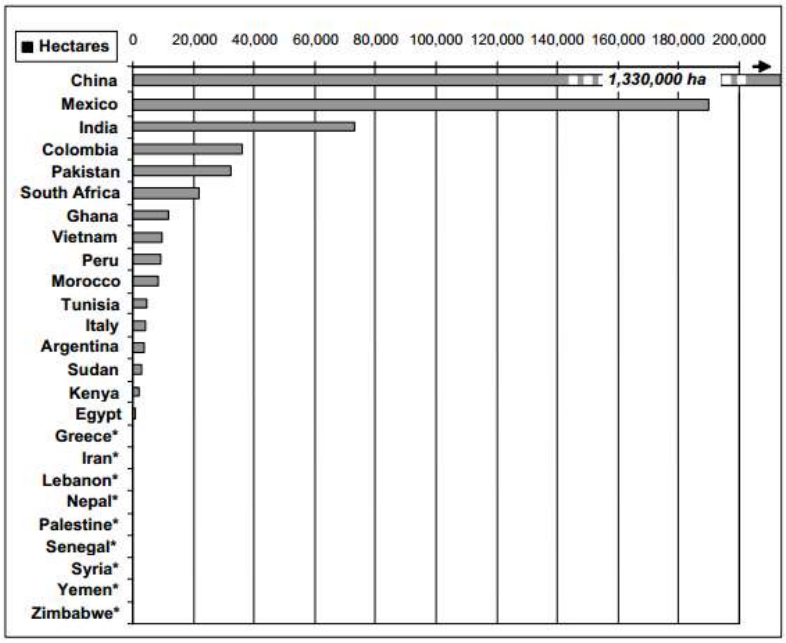
*dobradovic@gfos.hr

Industrijalizacija i urbanizacija vrše ogroman pritisak na postojeće zalihe vode. Kako bi se održao stupanj razvoja i očuvale potrebne količine vode, potrebno je pronaći alternativne izvore vode (Thawale i sur., 2006). Budući da su izvori vode za navodnjavanje ograničeni (Dragović i sur., 2007), tu se pojavljuje prilika da se zemljište koristi u procesu pročišćavanja otpadne vode i na taj način navodnjava, odnosno da se otpadna voda koristi za navodnjavanje zemljišta. Na taj način se može iskoristiti otpadna voda koja bi inače završila u kanalizaciji, na uređaju za pročišćavanje i na kraju u nekom recipijentu.
Kada se govori o korištenju vode na Zemlji, utvrđeno je da najveći udio ima navodnjavanje. Za ovu namjenu koristi se oko ¾ raspoloživih količina vode na kopnu (Belić i sur., 2003). Oko 97,5 % sve vode na Zemlji je slana voda, a manje od 1 % slatke vode je dostupno za uporabu (Corcoran i sur., 2010). Iz tog razloga je važno pitku vodu čuvati za ljudsku upotrebu, a otpadnu vodu koristiti u što više slučajeva. Otpadna voda se povećano koristi za navodnjavanje u poljoprivredi i to u zemljama u razvoju, a također i u industrijaliziranim zemljama. U Africi i Aziji, oko 85 do 90 % ukupne količine vode se koristi u poljoprivredi (Mateo-Sagasta i sur., 2013). Upotreba otpadnih voda u poljoprivredi je praksa stara stoljećima (Scott i sur., 2004).

*Navodnjavanje kao agrotehnička mjera*

Strogo formalno, definicija pojma navodnjavanje dana je u Zakonu o vodama, članku 3., stavku 45., koja glasi: Navodnjavanje je djelatnost zahvaćanja podzemnih i površinskih voda i njihova isporuka radi natapanja poljoprivrednog zemljišta, sportskih terena ili drugoga zemljišta (NN 153/09). Uloga vode u životu biljaka je da otapa i prenosi mineralne tvari iz zemljišta u sve organe, ima važnu fiziološku ulogu u procesu fotosinteze (Matotan, 2004), kao i da prenosi organske tvari u obliku otopina, održava turgor lišća i tkiva, pruža najpogodniju sredinu za odvijanje biokemijskih procesa (Šoškić, 2008).
Navodnjavanje poljoprivrednih kultura je vrlo stara melioracijska mjera (Tomić, 2012) i praksa koju su izvodile mnoge civilizacije u prošlosti. Početci navodnjavanja vjerojatno su bili u Kini i Indiji, a poznati su sustavi u dolinama rijeka Eufrata i Tigrisa (današnji Irak). Procvat i značajni napredak navodnjavanja nastaje iz Drugog svjetskog rata razvitkom suvremenih tehnologija, sustava i opreme za navodnjavanje (crpke, novi materijali i sl.) (Madjar i Šoštarić, 2009).
Navodnjavanje je agrotehnička mjera u biljnoj proizvodnji kojom se tlu dodaju potrebne količine vode za optimalan rast i razvoj biljke s ciljem ostvarenja što većeg uroda (Josipović et al., 2013; Šperac i Obradović 2016). U suvremenoj biljnoj proizvodnji ova mjera je vrlo važna, posebno na uređenim površinama s reguliranom odvodnjom. Pri njezinoj pravilnoj primjeni moguće je ostvariti napredniji uzgoj sa sigurnim visokim i kvalitetnim prinosima poljoprivrednih kultura (Jakolić, 1985; Kantoci, 2012). Izvor vode za navodnjavanje može biti iz raznih vodnih tokova, umjetnih jezera, izvora, podzemlja ili iz pročišćenih otpadnih voda. Navodnjavanje može trajati jednim dijelom vegetacije ili tokom cijelog vegetacijskog razdoblja (Prskalo, 2013). U svijetu se navodnjava 18,0 %, u Europi 13,0 % obradivih

površina (Tomić, 2012). Površina zemljišta u nekim državama koja se navodnjava otpadnom vodom je prikazana na Slici 1.




**Slika 1.** Površina [ha] koja se navodnjava otpadnom vodom (Jiménez, 2006)
**Fig. 1.** Area [in hectares] irrigated with wastewater (Jiménez, 2006)

Poljoprivredne kulture koje se navodnjavaju zauzimaju 13 % obradivog zemljišta u svijetu, ali vrijednost usjeva dobivenih s tako navodnjavanog zemljišta iznosi 34 % ukupne vrijednosti (Hamdy, 1992; Jiménez, 2006). U Republici Hrvatskoj navodnjava se oko 12.000 ha poljoprivrednih površina što je tek oko 1 % obradivih površina i nalazi se na jednom od posljednjih mjesta u Europi (Šimunić i sur., 2006; Tomić, 2012).

*Načini navodnjavanja*

Način navodnjavanja treba izabrati na temelju klimatskih i pedoloških prilika, vrste uzgajane kulture, veličine i oblika proizvodne površine, položaja izvora vode, količine i kvalitete vode u izvoru, te ciljeva biljne proizvodnje (Jakolić, 1985; Pescod, 1992; Kantoci, 2012).

Brojni načini navodnjavanja koji su se razvili tijekom vremena mogu se svrstati u četiri metode:

- površinsko navodnjavanje,
- podzemno navodnjavanje (subirigacija),
- navodnjavanje kišenjem (umjetna kiša),
- lokalizirano navodnjavanje (Josipović i sur., 2013).

*Površinsko navodnjavanje*

Površinsko navodnjavanje najčešće je primjenjivana metoda navodnjavanja u svjetskim razmjerima. Na gotovo 60 % navodnjavanih površina koristi se ova metoda. Glavna karakteristika ovog načina navodnjavanja je da voda u tankom sloju stoji ili teče po površini tla (Madjar i Šoštarić 2009; Josipović i sur., 2013; Romić, 2017) te infiltrirajući se u tlo do dubine razvoja korjenovog sustava osigurava vodu za njen normalan rast i razvoj.

*Podzemno navodnjavanje*

Ovim se načinom voda podzemnim putom (otvorenim kanalima i/ili podzemnim cijevima) dovodi neposredno u zonu korjenovog sustava kulturnih biljaka. Na taj se način voda dodaje i raspoređuje samo unutar rizosfernog sloja tla, a ne i po površini (Madjar i Šoštarić, 2009; Josipović i sur., 2013), tako da površina tla nije vlažna (Rozkošný i sur., 2014). Površina navodnjavanih parcela je slobodna i suha, nema zapreka za kretanje ljudi i strojeva tijekom proizvodnog procesa uzgoja kulturnih biljaka. Zemljište za podzemno navodnjavanje mora biti ravno, lakšeg mehaničkog sastava i dobre vertikalne vodopropusnosti te povoljnoga kapilarnog uspona vode (Madjar i Šoštarić, 2009; Josipović i sur., 2013).

*Navodnjavanje kišenjem*

Pri navodnjavanju kišenjem voda se raspodjeljuje po površini tla u obliku kapljica kao umjetna kiša pomoću rasprskivača (Jakolić, 1985). Navodnjavanje kišenjem je metoda koja se počela uvoditi s razvojem učinkovitih strojeva i crpki, te rasprskivača, početkom dvadesetoga stoljeća. Umjetno kišenje danas zauzima velike površine u poljoprivrednoj proizvodnji i po zastupljenosti je odmah iza površinskog sustava navodnjavanja (Madjar i Šoštarić, 2009). Navodnjavanje kišenjem se može koristi i kao zaštita od mraza (Brčić, 1985).

*Lokalizirano navodnjavanje*

Lokalizirano navodnjavanje čini vrlo moderna i sofisticirana oprema kojom se voda dovodi i raspodjeljuje do svake biljke „lokalno“, vrlo precizno i štedljivo, pomoću posebnih hidrauličnih naprava. Sustavima lokaliziranog navodnjavanja se vlažnost tla može održavati prema zahtjevima uzgajanih kultura i u granicama optimalne vlažnosti što pogoduje biljkama (Madjar i Šoštarić, 2009; Josipović i sur., 2013).

## Pročišćavanje navodnjavanjem zemljišta

Zemljišni načini pročišćavanja se povećano upotrebljavaju za pročišćavanje otpadnih voda (Laurenson i sur., 2007).

Najzastupljeniji načini pročišćivanja zemljištem su:
- navodnjavanje zemljišta otpadnom vodom (eng. Irrigation, poznato kao i Slow rate – SR),
- infiltracija (brza) otpadne vode kroz zemljište (eng. Rapid infiltration – RI, Soil aquifer treatment - SAT),
- prelijevanje zemljišta otpadnom vodom (eng. Overland flow – OF)

(Kemp i sur., 1978; EPA, 2003; Crites i sur., 2006; Šperac i Obradović, 2016)

Pročišćavanje navodnjavanjem zemljišta (eng. Irrigation, Slow rate land treatment, SR) je najstariji i najčešće korišten način (EPA, 2004; Crites i sur., 2006), a smatra se najpouzdanijim i najboljim pročišćivanja otpadne vode zemljištem, odnosno daje najbolju kvalitetu obrađene otpadne vode (EPA, 2002; Nikolić i sur., 2012; Šperac i Obradović, 2016). Voda koja se raspršı po površini tla se pročišćava filtracijom kroz tlo, kao i biljkama koje su posađene na zemljištu (EPA, 2004). Količina vode koja se može pročisti otprilike iznosi nekoliko centimetara vode na tjedan (Mousavinezhad i sur., 2015). Postoje i sustavi takozvanih nebiljnih (pješčanih i šljunčanih) filtera koji istovremeno omogućuju kontroliranu odvodnju otpadne vode i irigaciju, odnosno fertigaciju poljoprivrednog zemljišta. Ovim sustavima je moguće smanjiti ovisnost poljoprivredne proizvodnje o oborinskim vodama do količina koje ne utječu na uspješnost uroda. Sustav se sastoji od sanduka ispunjenih pijeskom i šljunkom kroz koje otpadna voda protječe i infiltrira se (Slika 2). Takva pročišćena voda se skuplja u drenažnoj mreži ili se infiltrira u zemljište. Navodnjavanje otpadnom vodom je u puno slučajeva jedini izvor vode za navodnjavanje (Rozkošný i sur., 2014).

**Slika 2.** Presjek sustava za infiltraciju otpadnih voda kroz zemljište
**Fig. 2.** Cross-section of wastewater infiltration system through land

**Tablica 1.** Karakteristike pročišćavanja otpadnih voda navodnjavanjem zemljišta (prema Kemp et al., 1978; EPA, 2002; Crites i sur., 2006)
**Table 1.** Characteristics of wastewater treatment with land irrigation (according to Kemp et al., 1978; EPA, 2002; Crites et al., 2006)

| Karakteristika | Vrijednost |
|---|---|
| Stupanj opterećenja vodom | 1,3 – 10,2 cm/tj. |
| Godišnja aplikacija vode | 0,6 – 2,4 m/god |
| Zemljište potrebno za protok 1 MGD[1] | 25 – 263 ha + tampon zona |
| Mogući načini primjene | Sprinkler, površinska ili kap na kap |
| Vjerojatnost utjecaja na podzemnu vodu | Umjerena |
| Vrste tla | Umjereno propusna tla |
| Potreba za vegetacijom | Da |
| Raspodjela vode za navodnjavanje | Evapotranspiracija i procjeđivanje |
| Potrebna dubina tla | 0,6 - 1,5 m |
| Svrha vegetacije | Korištenje nutrijenata i prihod od usjeva |
| Vrsta prethodnog pročišćavanja | Taloženje ili sekundarno |

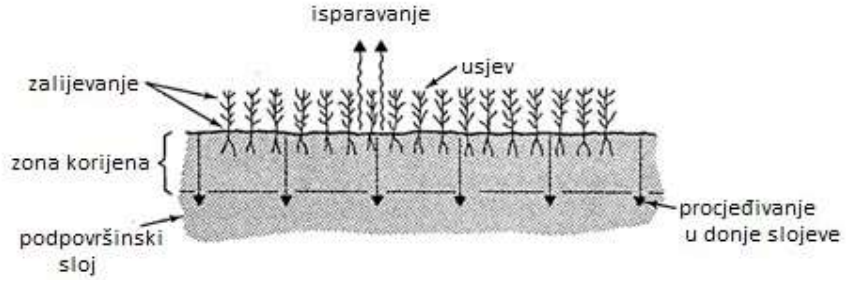
Poznato je da se više od 99 % vode koju biljke apsorbiraju gubi transpiracijom i evapotranspiracijom s površine biljaka (Pescod, 1992). Vegetacija je ključna komponenta kod ovog načina pročišćavanja zemljištem (Mousavinezhad i sur., 2015) te je njezin odabir veoma važan. Vegetacija mora moći izdržati ekstremno vlažne uvjete, smanjiti eroziju, biti otporna na različite koncentracije tvari u otpadnoj vodi i osigurati željeni nivo korištenja nutrijenata (DEP, 2009). Kod odabira usjeva (vegetacije) mora se uzeti u obzir ekonomska isplativost, sezona vegetacije, karakteristike i nagib zemljišta, karakteristike otpadne vode koju pročišćavamo (Crites i sur., 2006), kapacitet apsorpcije dušika, količinu vode koje mogu apsorbirati, toleranciju na povećanu vlagu zemljišta, otpornost na zagađenje iz otpadnih voda te su iz tih razloga pogodne različite vrste trava (Nikolić i sur., 2012; Šperac i Obradović, 2016). Većinu vode i nutrijenata iskoriste biljke (EPA, 2004).

**Tablica 2.** Preporučeno smanjenje količine vode obzirom na nagib zemljišta (DEP, 2009)
**Table 2.** Recommended reductions in application rate due to slope (DEP, 2009)

| Nagib [%] | Postotak smanjenja |
|---|---|
| 0 - 5 | 0 |
| 6 - 8 | 20 |
| 9 – 12 | 40 |
| 13 – 20 | 60 |
| Preko 20 | 75 |

[1]MGD (od eng. million gallon per day – milijun galona na dan) = 3785,41 m³/dan

Nagibi zemljišta na kojima se primjenjuje ovaj način pročišćavanja treba biti najviše 15 % kako bi se spriječilo površinsko otjecanje, odnosno kako bi se voda infiltrirala kroz zemljište (EPA, 2002). Također, kod navodnjavanja prskanjem bitno je imati tampon zone kako bi se smanjio potencijalni rizik od patogena iz otpadne vode.
Ovisno o načinu izvedbe sustava navodnjavanja, dio ili ukupnu količinu vode može iskoristiti vegetacija, dio se može procijediti u podzemne vode ili dio može biti ponovno iskorišten za druge potrebe (Mousavinezhad i sur., 2015). Otpadna voda može biti upotrjebljena za navodnjavanje parkova, pojaseva uz cestu, groblja, usjeva, drveća, šuma i sl. (NSFC, 1999). Potrebno je minimalno primarno pročišćavanje (ili njegov ekvivalent) kako bi se spriječilo začepljenje mlaznica i uklonio neugodan miris. U slučaju kada se koristi sprinkler sustav, potrebno je da promjer čestica u otpadnoj vodi bude manji od 1/3 promjera dizne na sprinkleru kako bi se spriječilo njezino začepljenje (Crites i sur., 2006).
Na Slici 3 je prikazana općenita shema kako se otpadna voda pročišćava navodnjavanjem zemljišta (dio pročiste biljke, a dio procjeđivanjem kroz zemljište).



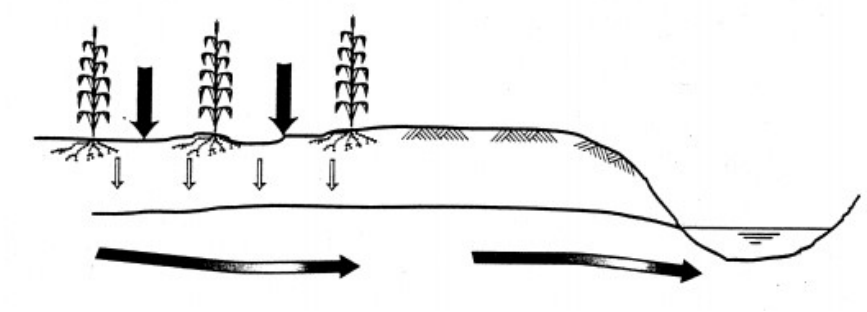

**Slika 3.** Navodnjavanje zemljišta (prema Kemp i sur., 1978)
**Fig. 3.** Land irrigation (according to Kemp et al., 1978)

Površina zemljišta koja je potrebna za pročišćavanje određene količine otpadne vode može se izračunati pomoću jednadžbe 1 (Crites i sur., 2006).

$$A = \frac{Q}{0{,}027 * L_w} \quad (1)$$

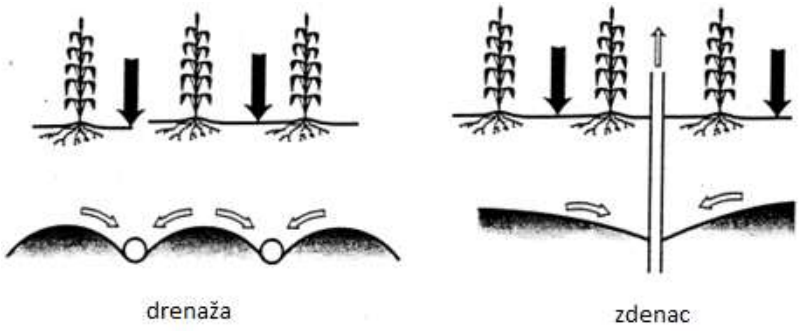
gdje su: A - površina zemljišta [ha]
Q - godišnji protok [m³/god]
0,027 - konstanta
$L_w$ - projektirano hidrauličko opterećenje [mm/god]

Ostatak vode koja se pročisti i procijedi u podzemne slojeve, može doći u površinske vode te ih na taj način prihranjivati (Slika 4).



**Slika 4.** Procjeđivanje u podzemne vode (EPA, 2002)
**Fig. 4.** Subsurface pathway (EPA, 2002)

U slučaju da pročišćenu vodu želimo ponovno koristiti, možemo to učiniti na dva načina, i to pomoću drenaža ili crpljenjem iz zdenaca (Slika 5) (EPA, 2002).




**Slika 5.** Načini ponovne upotrebe (EPA, 2002)
**Fig. 5.** Recovery pathways (EPA, 2002)

Prednosti ovog načina pročišćavanja su visoka učinkovitost pročišćavanja, potencijalno obogaćivanje podzemnih voda, ekonomski povrat kroz prodaju usjeva (Kemp i sur., 1978), znatno smanjena potreba za radnom snagom i energijom, malo ili nikakvo stvaranje efluenta (EPA, 2002), zamjena pitke vode koja se koristila za navodnjavanje s otpadnom vodom (Mousavinezhad i sur., 2015), odnosno dodatni izvor vode za navodnjavanje, upotreba nutrijenata kao što su dušik i fosfor za rast biljaka, može smanjiti potrebu za umjetnim gnojenjem (SAI, 2010) i primjenjiv je kod većine usjeva.
Neki od nedostataka su mogući utjecaj na povećanje koncentracije soli u tlu (Kemp i sur., 1978), što je općenito i nedostatak navodnjavanja ili velike količine padalina (Dragović i sur., 2007), povećano otjecanje ili erozija na površinama s velikim nagibom ili neodgovarajućom zaštitom

od erozije, osjetljivost na niske temperature i smanjena mogućnost pročišćavanja za vrijeme kišnog vremena (EPA, 2002), stvaranje patogenih aerosola (EPA, 2002; SAI, 2010), potencijalno onečišćenje podzemnih voda, velike koncentracije dušika mogu dovesti do prekomjerne gnojidbe te prevelikog rasta biljaka (SAI, 2010). Također, ovaj način zahtjeva najveće površine zemljišta (Asaj, 1974; EPA, 2002).
Primjena ovakvog sustava navodnjavanja – upotreba otpadnih voda za navodnjavanje tla u svrhu pročišćavanja se treba koristiti na područjima koja nemaju dovoljno vode povoljne kvalitete za navodnjavanje. Kod korištenja takve otpadne, onečišćene vode, treba voditi brigu o vrsti vode (otpadne voda iz kuća, industrijskih postrojenja, mješovita voda iz kanalizacije, itd.), zatim o fizikalno-kemijskim parametrima tla koje navodnjavamo takvom otpadnom vodom, kulturi koju uzgajamo na zemljištu, cilju proizvodnje (uzgoj za stoku ili ljudsku upotrebu), itd.
Odabir kulture koju uzgajamo ovisi o nivou prethodnog pročišćavanja vode, načinu nanošenja vode na tlo te hidrauličkom opterećenju – količini vode koju biljka može iskoristiti bez štetnih posljedica.

## Zaključci

Navodnjavanje je stara agrotehnička mjera koja se koristi već stoljećima, međutim i dalje je aktualna, a potreba za njezinim korištenjem je sve veća u doba velikih klimatskih promjena. Kako je količina voda na Zemlji ograničena, otpadna voda postaje važan izvor vode za navodnjavanje i nutrijenata za rast biljaka. Navodnjavanje je najčešće korišten sustav pročišćavanja zemljištem od moguća tri načina. Pročišćavanje otpadne vode navodnjavanjem zemljišta daje najbolju kvalitetu pročišćene vode, ali zahtjeva najveću površinu zemljišta. U slučaju ovog načina pročišćavanja klima i odabir vegetacije je važan čimbenik. Način pročišćavanja otpadne vode navodnjavanjem zemljišta se posebno treba koristiti gdje nedostaje vode povoljne kakvoće za navodnjavanje.
U današnje doba velikih suša, navodnjavanje postaje jako važna i potrebna agrotehnička mjera koja se još ne koristi dovoljno, ali njezine mogućnosti se tek otkrivaju. Kako se povećava broj stanovnika, tako raste i količina otpadne vode koja se proizvede, ali i potreba za hranom. Baš u toj povećanoj količini otpadne vode postoji mogućnost za njezino korištenje i pročišćavanje kroz postupak navodnjavanja, a tako i proizvodnja usjeva, odnosno čovječanstvu potrebne hrane.

## Literatura

Asaj, A. (1974): Zoohigijena u praksi, Školska knjiga, Zagreb, pp. 121.
Belić, S., Savić, R., Belić, A. (2003): Upotrebljivost voda za navodnjavanje, *Vodoprivreda*, 35, pp. 37-49.
Brčić, J. (1985): Mehanizacija u biljnoj proizvodnji, Školska knjiga, Zagreb, pp. 96-97.
Corcoran, E., Nellemann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D., Savelli, H. (ur) (2010): Sick Water? The Central Role of Wastewater Managment in Sustinable Development. A Rapid Response Assessment, United Nations Environment Programme (UNEP), UN-HABITAT, GRID-Arendal, pp. 16.

Crites, R. W., Middlebrooks, J., Reed, S. C. (2006): Natural Wastewater Treatment Systems, Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp. 379-395.

Dragović, S., Božić, M., Stević, D. (2007): Vodno-soni režim zemljišta u navodnjavanju sa aspekta problema zaslanjivanja u surčinskom Donjem Polju, *Vodoprivreda*, 39, pp. 376-390.

Hamdy, A. (1992): Irrigation with treated municipal wastewater, MEDIT No 1/92, pp. 50-54.

Jakolić, V. (ur.) (1985): Poljoprivredni savjetnik, Nakladni zavod znanje, Zagreb, pp. 38-40.

Jiménez, B. (2006): Irrigation in Developing Countries Using Wastewater, *International Review for Environmental Strategies*, 6(2) 229-250.

Josipović, M., Kovačević, V., Rastija, D., Tadić, L., Šoštarić, J., Plavšić, H., Tadić, Z., Dugalić, K., Marković, M., Dadić, T., Šreng, Ž., Ljikar Ž. (2013): Priručnik o navodnjavanju, Poljoprivredni institut Osijek, Osijek, pp. 1-8.

Kantoci, D. (2012): Navodnjavanje, *Glasnik zaštite bilja*, 3, 66-72.

Kattakulov, F., Špoljar, M., Razakov, R. (2017): Advantages and disadvantages of irrigation: Focus on semi-arid regions, *The Holistic Approach to Environment*, 7(1) 29-38.

Kemp, M. C., Filip, D. S., George, D. B. (1978): Evaluation and Comparison of Overland Flow and Slow Rate Systems to Upgrade Secondary Wastewater Lagoon Effluent, Reports, Paper 275, Logan, Utah.

Laurenson, S., Bolan, N., Horne, D., Vogeler, I., Lowe, H. (2007): The sustainable management of sewage wastewater irrigation to pasture, New Zealand Land Treatment Collective: Proceedings for the 2007 Annual Conference, pp. 89-96.

Madjar, S., Šoštarić, J. (2009): Navodnjavanje poljoprivrednih kultura, priručnik, Osječko-baranjska županija, Osijek, pp. 24-38.

Mateo-Sagasta, J., Medlicot, K., Quadir, M., Raschid-Sally, L., Drechsel, P., Liebe, J. (2013): Safe Use of Wastewater in Agriculture, UNW-DPC Proceedings No. 11, Bonn, Germany, pp. 11-15.

Matotan, Z. (2004): Suvremena proizvodnja povrća, Nakladni zavod Globus, Zagreb, pp. 25.

Mousavinezhad, M., Rezazadeh, M., Golbabayee, F., Sadati, E. (2015): Land Treatment Methods: A review on available methods and its ability to remove pollutants, *Oriental Journal of Chem*istry, 31 (2).

Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske (2009): Zakon o vodama, NN 153/09, Zagreb.

National Small Flows Clearinghouse (NSFC), West Virginia University (1999): Spray and drip irrigation for wastewater reuse, disposal, *Pipeline*, 10, 1, Morgantown.

Nikolić, D., Skrelić, J., Šušteršič, V. (2012): Sistemi za prečišćavanje otpadnih voda u velikim i malim naseljima, *Vodoprivreda*, 44, 251-252.

Pennsylvania Department of Environmental Protection (DEP) (2009): Manual for Land Treatment of Wastewater, 362-2000-009, 31, 29-35.

Pescod, M. B. (1992): Watewater treatment and use in agriculture – FAO irrigation and drainage paper 47, Rome, Italy.

Prskalo, G. (2013): Potrebe poljoprivrednih kultura za vodom i pogodnost tala za navodnjavanje na području Hercegovačko – neretvanske županije, 5, pp. 109-130., dostupno na: http://gf.sve-mo.ba/e-zbornik/e_zbornik_05_07.pdf (25.3.2017).

Romić, D.: Navodnjavanje, skripta, pp. 3., dostupno na: http://www.filbis.hr/prilozi/files/navodnjavanje_skripta.pdf (30.3.2017.).

Rozkošný, M., Kriška, M., Šálek, J., Bodík, I, Istenič, D. (2014): Natural Technologies of Wastewater Treatment, GWP CEE, pp. 64, 70.

SAI Platform (2010): Water conservation technical briefs, TB7-Wastewater use in agriculture, pp. 6-7.

Scott, C. A., Faruqui, N. I., Raschid-Sally, L. (2004): Wastewater Use in Irrigated Agriculture: Management Challenges in Developing Countries, Wastewater Use in Irrigated Agriculture, CABI, USA, pp. 1-10.

Šimunić, I., Senta, A., Tomić, F. (2006): Potreba i mogućnosti navodnjavanja poljoprivrednih kultura u sjevernom dijelu Republike Hrvatske, *Agronomski glasnik*, 1, 13-29.
Šoškić, M. M. (2008): Savremeno voćarstvo, drugo, izmjenjeno izdanje, Partenon, Beograd, pp. 20.
Šperac, M., Obradović, D. (2016): Prirodni načini pročišćavanja otpadnih voda, Zbornik radova GEO-EXPO 2016, Banja Luka, pp. 114-121.
Thawale, P. R., Juwarkar, A. A., Singh, S. K. (2006): Resource conservation through land treatment of municipal wastewater, *Curr. Sci.* 90(5) 704-711.
Tomić, F. (2012): Razvoj poljoprivrede primjenom navodnjavanja u Bjelovarsko-bilgorskoj županiji, Radovi Zavoda za znanstvenoistraživački i umjetnički rad u Bjelovaru, 6, pp. 1-15.
U. S. EPA (2002): Wastewater Technology Fact Sheet, Slow Rate Land Treatment, EPA 832-F-02-012, US Environmental Protection Agency, Washington.
U. S. EPA (2003): Wastewater Technology Fact Sheet, Rapid Infiltration land Treatment, EPA 832-F-03-025, US Environmental Protection Agency, Washington.
U. S. EPA (2004): Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems, EPA 832-R-04-001, US Environmental Protection Agency, Washington, pp. 14.

# WASTEWATER TREATMENT WITH LAND IRRIGATION

**Dino Obradović, Marija Šperac**

*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Civil Engineering, Vladimira Preloga 3, 31000 Osijek, Croatia*

*review*

## Summary

The slow rate land treatment (irrigation) of wastewater is the controlled application of water on a vegetated land surface, where physical, chemical, and biological processes purify wastewater as it passes through the soil. The role of a vegetated land surface is to reduce the amount of nutrients in the wastewater, to control erosion, and to maintain the necessary infiltration rates. It is the oldest and most widely used method of purification and provides the best quality of treated wastewater. Also, irrigation is considered to be the most reliable and the best land wastewater treatment system, and it is easy to apply. The disadvantage of this type of land wastewater treatment is the need for large land areas and the inability to use those areas during winter and periods of wet weather. Depending on the irrigation system design, some or all of the purified water may be used for irrigation of vegetation, groundwater recharge, or for reuse. Water for reuse can be produced by pumping from wells or underdrains. Due to climate changes, the need for land irrigation increases, which creates more opportunities for wastewater treatment using the process of irrigation. Wastewater irrigation is often the only available source of irrigation water. Arable land for growing crops, vegetables, and fruit trees is usually irrigated and the products are sold to reimburse a part of the costs.

*Keywords:* infiltration, land irrigation, wastewater, treatment

# SENZORSKE TEHNOLOGIJE ZA MONITORING VODENIH MEDIJA

UDK: 543.3-047.36

**Boris Obrovski[1]*, Jovan Bajić[2], Ivana Mihajlović[1], Mirjana Vojinović Miloradov[1], Branislav Batinić[2], Dragan Adamović[1], Vladimir Rajs[2]**

*[1]Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Departaman za inženjerstvo zaštite životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija*
*[2]Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Departman za energetiku, elektrotehniku i telekomunikacije, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija*

*pregledni rad*

## Sažetak

Onečišćenje okoliša prirodnim i antropogenim aktivnostima zahtjeva kontinuirani monitoring. Laboratorijske metode karakteriziraju određena ograničenja koja se odnose na nemogućnost dobivanja pravovremenih podataka o trenutnom stanju kakvoće vodnog tijela. Navedeni limitirajući čimbenici usmjeravaju istraživanja na razvoj novih tehnologija i metoda za brze odgovore i realne podatke u okviru monitoring programa vodnog tijela. Pri tome je važno redovito pratiti kakvoću promatranog vodnog tijela i u slučaju kontaminacije poduzeti brze i pouzdane mjere radi sprječavanja širenja kontaminacije. Fiber-optički senzori (FOS) predstavljaju pogodnu tehnologiju za određivanje ključnih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće vodenih medija s mogućnošću njihove upotrebe umjesto standardne laboratorijske opreme. U ovom radu su prikazani razvijeni FOS za mjerenje odabranih organskih i anorganskih parametara u vodnim tijelima. Prikazan je princip rada, limit detekcije i dinamički opseg različitih senzora. Na osnovu komparativnih analiza fizikalno-kemijskih parametara standardnih laboratorijskih metoda i FOS, utvrđeno je da senzori predstavljaju uspješnu i učinkovitu tehnologiju za praćenje kakvoće vodenih medija.

*Ključne riječi:* Fiber-optički senzori, vodeni mediji, monitoring

## Uvod

Monitoring kakvoće vodenih medija se provodi standardnim laboratorijskim metodama, međutim postoje određeni nedostatci koji se odnose na laboratorijske analize. Uslijed nemogućnosti da se dobiju trenutni i *in-situ* podaci o stanju promatranog vodnog tijela, upotrebe skupih kemikalija i kompliciranih kemijskih analiza, kao i mogućnosti gubitka analita od interesa u procesu uzorkovanja, transporta, ekstrakcije i skladištenja uzorka, intenzivno se radi na razvoju novih metoda za ispitivanje vodnog tijela. Senzorske tehnologije predstavljaju inovativnu i ekonomski opravdanu metodu koja može zamijeniti postojeće standardne laboratorijske metode. Potreba za dobivanjem pouzdanih, trenutnih i kontinuiranih podataka o stanju okoliša omogućila je razvoj fiber-optičkih senzora (FOS). FOS nastali 80.-ih i početkom 90.-ih godina su pokazali dobru učinkovitost rada u laboratorijskim ispitivanjima, međutim mali broj uređaja je komercijaliziran,

*borisobrovski88@gmail.com

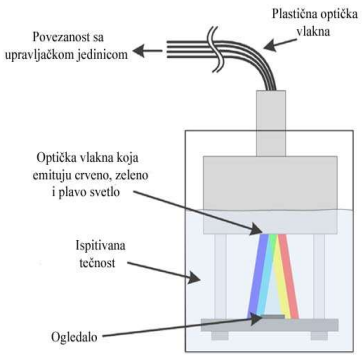
zato što su terenska ispitivanja i komponente za izradu uređaja bile vrlo skupe, a analiza određenih parametara u realnim uvjetima zahtjeva dug vremenski period prilagodljivosti eksternim uvjetima. FOS su se u početnoj fazi razvoja upotrebljavali na dva načina: kao zamjena za postojeće senzore i tradicionalne metode (pružaju bolje rezultate, selektivnost, veću pouzdanost, sigurnost, manje troškove, kontinuirana i *in-situ* mjerenja) i u potpuno novim područjima gdje ne postoje instrumentalni uređaji s kojima bi se obavljalo mjerenje i detektiranje zagađujućih tvari. Prednosti FOS-a koje predstavljaju pogodnu tehniku za mjerenje i detektiranje su: jednostavnost za upotrebu, male dimenzije, stabilnost i otpornost na koroziju, visoko kisele agresivne medije i elektromagnetne utjecaje, sigurnost, niski troškovi izrade uređaja, mogućnost daljinske detekcije i višeparametarskog multifunkcionalnog mjerenja. Posebna prednost FOS-a je mogućnost povećanja broja različitih senzora preko jednog optičkog vlakna multipleksiranjem, odnosno detektiranjem velikog broja parametara. Optička vlakna mogu biti do nekoliko kilometara dugi čime se proširuje površina terenskog ispitivanja vodnog medija.
Cilj rada je dati pregled postojećih FOS-a koji se mogu koristiti za detektiranje i kvantificiranje organskih i anorganskih tvari u vodenim medijima. Predstavit će se mogućnost upotrebe postojećih FOS-a, kao i njihov limit detekcije i dinamički opseg.

## *Pregled fiber-optičkih senzora*

FOS se mogu koristiti za određivanje jednog ili više parametara. Princip rada se razlikuje od uređaja do uređaja. U radu Reichert i sur. (1991) prikazan je laboratorijski FOS za detektiranje amonijaka u podzemnim i pitkim vodama. Izrada uređaja je ekonomski opravdana, dok su karakteristike jednake kao kod postojećih metoda. Upotreba uređaja je jednostavna, a vrijeme odziva zavisi od koncentracije amonijaka i varira u rasponu od 1 do 10 minuta.
U radu (Buchholz i Buschmann, 1992) prikazan je FOS koji sadrži ionski-osjetljiv sloj koji je nanesen na reverzno-faznom gelu na kojem dolazi do promjene boje u slučaju prisustva natrija u uzorku vode. Prednosti ovog tipa FOS-a su jednostavna upotreba, nizak nivo detekcije, visoka selektivnost, ponovljivost i mogućnost kontinuiranog mjerenja. Vrijeme odziva je u rasponu od 5 do 15 minuta i ovisi o pH vrijednosti uzorka. Uređaj je potrebno kalibrirati svaka tri dana da bi se osigurala potrebna preciznost i točnost.
Klainer i sur. (1993) razvili su FOS za detektiranje ugljikovodika, trikloretilena, ugljikovog dioksida, ugljikovog monoksida, kisika i amonijaka u zraku, kao i cijanida, fosfata, sulfata, nitrata i nitrita u vodenim uzorcima. Prednosti FOS-a su sposobnost prepoznavanja medija (zrak ili voda) u kojoj se mjeri, veliki dinamički opseg koji omogućava mjerenje pri niskim ppb i ppm koncentracijama. Uređaj posjeduje alarmni sustav koji se uključuje u slučaju prekoračenja dozvoljenih granica koncentracije ispitivanih parametara koje mogu dovesti do kontaminacije okoliša.
U radu Li i sur. (1994) prikazan je FOS koji kao jedan od malobrojnih ukazuje na mogućnost određivanja otopljenog kisika i BPK, u koncentracijskom rasponu od 0 do 110 mg/l s vremenom odziva od 5 do 10 minuta. Skenirajući optički senzor može se upotrijebiti za *in-situ* monitoring.

Wells i Johnson (1994) prikazali su rad komercijaliziranog FOS-a za on-line monitoring trikloretilena i kloroforma u okolišu. Princip rada uređaja je apsorpcija svjetlosti, a dobivena boja u uzorku je proporcionalna koncentraciji analiziranog kemijskog parametra. Detekcijski limit uređaja je 5 ppm u uzorku vode, što omogućava mjerenje niskih koncentracija trikloretilena i kloroforma u vodenim uzorcima.
U radu Dybko i sur. (1998) prikazan je rad multiparametarskog FOS-a za mjerenje pH vrijednosti, temperature i koncentracije kalcija u vodi za piće. Princip rada uređaja je apsorpcija svjetlosti i nakon promjene boje u uzorku mjeri se koncentracija parametara. Multiparametarski FOS je konstruiran na način da priprema uzorka nije potrebna, što je od velikog značaja za dobivanje pravovremenih rezultata.
Kumar i sur. (2002a) prikazali su rad FOS-a za praćenje koncentracije nitrita u vodenim medijima. Senzor detektira vrlo niske koncentracije nitrita od 1 ppb, što omogućava upotrebu za mjerenje koncentracije nitrita u vodi za piće s relativno niskim koncentracijama i ukazuje na visok nivo osjetljivosti senzora. Koncentracija nitrita se određuje na neobloženom dijelu plastičnog optičkog vlakna koji je područje očitavanja koncentracije onečišćivala. Primijenjeni senzor posjeduje veliki koncentracijski dinamički opseg (1-1000 ppb). Analit ispitivanih uzoraka vode uz odabrani reagens daje ljubičasto obojenje uzorka čiji je intenzitet ovisi o koncentraciji analita.
Kumar i sur. (2002b) su prikazali i rad multiparametarskog FOS-a za detektiranje niskih koncentracija kroma i nitrita u površinskoj vodi. Prednosti FOS su jednostavna upotreba, niska cijena izrade uređaja te visoka osjetljivost. Uređaj je prenosiv što mu omogućava *in-situ* mjerenja na terenu. Dinamički opseg uređaja za krom je od 10 ppb do 2000 ppb, dok je za nitrite u području od 1 ppb do 1000 ppb. Princip rada uređaja je apsorpcija svjetlosti te se na temelju intenziteta boje uzorka određuje koncentracija parametara.
U radu Steiner i sur. (2003) opisan je prototip FOS-a koji ispituje kvantitativno i kvalitativno prisustvo isparljivih organskih onečišćivača u podzemnim vodama. Provedeno je probno *in-situ* ispitivanje gdje je injektirana poznata koncentracija analita. Ispitivani analiti su identificirani, a da bi se ispitala učinkovitost primijenjenog senzora provedena su komparativna ispitivanja upotrebom FOS-a i standardnih analitičkih metoda. Dobiveni rezultati istraživanja pokazuju da se ispitivani FOS može koristiti u svrhu kvantifikacije organskih onečišćivača u podzemnim vodama.
Kumar (2003) je opisao rad laboratorijskog FOS-a za određivanje amonijaka, nitrata i kroma u modelnim otopinama. Princip rada uređaja bazira se na apsorpciji svjetlosti, a dinamički opseg se razlikuje za svaki parametar. Dinamički opseg FOS-a za amonijak iznosio je od 0,01 ppm do 3,5 ppm, za nitrate od 1 do 1000 ppb, dok je za krom bio u rasponu od 10 ppb do 2000 ppb. Multiparametarski uređaj prikazan u ovom radu posjeduje visoku osjetljivost i nizak limit detekcije što mu pruža mogućnost upotrebe kod određivanja kakvoće različitih vodnih tijela gdje su koncentracije promatranih parametra izuzetno niske i vrlo ih je teško odrediti drugim metodama.
Yusof i Ahmad (2003) prikazali su rad FOS-a koji spektrofotometrijski mjeri niske koncentracije kationa olova u vodnom mediju. Dinamički opseg uređaja bio je u rasponu od

0,1 do 1000 ppm, dok je limit detekcije 0,06 ppm. Vrijeme odziva uređaja je 5 minuta. Ispitivani FOS se može koristiti za kontinuirani monitoring u periodu od 7 sati jer je tijekom navedenog razdoblja reagensna faza stabilna.
Leelasattarathkul i sur. (2007) prikazali su rad FOS-a za mjerenje koncentracije kationa bakra ($Cu^{2+}$) u industrijskoj otpadnoj vodi. Prisutnost bakra u otpadnoj vodi uzrokovala je promjenu boje uzorka, a dinamički opseg uređaja bio je od 0,1 ppb do 3 ppb, uz prag detekcije od 0,1 ppb.
Lin i Chung (2009) prikazali su rad FOS-a za određivanje kadmija ($Cd^{2+}$). Uređaj se koristi u eksperimentalno kontroliranim uvjetima i posjeduje visoku osjetljivost i nizak limit detekcije od 0,16 ppb.
Mjerenje fluorida u različitim vodenim medijima FOS-om prikazali su Pillai i sur. (2012.), a dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim primjenom standardnih laboratorijskih metoda. Usporedba je potvrdila učinkovitost i ponovljivost senzora. Ispitivani FOS posjeduje širok dinamički opseg mjerenja koncentracije fluorida, od 250 ppb do 3000 ppb. Senzor predstavlja uređaj niske cijene koji je jednostavan za upotrebu, prenosiv, posjeduje visoku osjetljivost i širok opseg mjerenja te može se koristiti za *in-situ* mjerenja.
Moo i sur. (2016) prikazali su FOS za mjerenje nitrita i nitrata u vodi. Uređaj radi na principu apsorpcije svjetlosti i može se koristiti za mjerenje nitrata i nitrita u površinskim, podzemnim i otpadnim vodama. Dinamički opseg je isti za oba parametra i u rasponu je od 0 ppm do 50 ppm. Limit detekcije za nitrite je 0,0017 ppm, dok je 0,0014 ppm za nitrate. FOS predstavlja brzu i ekonomski isplativu tehnologiju koja se može koristiti u velikom broju laboratorija. Prednosti ispitanog FOS-a su brza analiza te visoka osjetljivost i selektivnost, a dodatni reagensi nisu potrebni za analizu ispitivanim senzorom.
Obrovski i sur. (2016) prikazali su rad multiparametarskog uređaja koji je osposobljen za mjerenje koncentracije ortofosfata, sulfata, ukupnog klora, kroma ($Cr^{6+}$) i nitrita u površinskoj vodi (Slika 1). Ispitani senzor je niske cijene i može se koristiti u kao zamjena za skupu standardnu laboratorijsku opremu.




**Slika 1.** Prikaz rada multiparametarskog fiber-optičkog senzora
**Fig. 1.** Illustration of a multiparametric fiber-optic sensor

## Zaključci

Fiber-optički senzori predstavljaju inovativnu tehnologiju za određivanje pojedinih parametara kakvoće vode koja može zamijeniti postojeće komercijalne analitičke tehnike. Njihova upotreba omogućuje kontinuirani monitoring te točne, pravovremene i pouzdane podatke o stanju vodenog okoliša što omogućuje i pravovremenu reakciju u slučaju kontaminacije vodnog tijela. Glavne prednosti FOS su ekonomska isplativost, jednostavna upotreba i pouzdani podaci zbog čega njihova primjena predstavlja budućnost u monitoringu vodnih medija.

*Zahvala*

Istraživanje prikazano u radu je financirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, evidencioni broj projekta III46008.

## Literatura

Buchholz, F., Buschmann, N. (1992): A fibre-optical sensor for the determination of sodium with areversible response*, Sensors Actuator. B* 9, 41-47.

Dybko, A., Wroblewski, W., Rozniecka, E., Pozniakb, K., Maciejewski, J., Romaniuk, R., Brzozka, Z. (1998): Assessment of water quality based on multiparameter fiber optic probe, *Sensors Actuator. B* 51, 208-213.

Klainer, M.S., Thomas, R.J., Francis, C.J. (1993): Fiber-optic chemical sensors offer a realistic solution to environmental monitoring needs, *Sensors Actuator. B* 11, 81-86.

Kumar, P.S., Vallabhan, C.P.G., Nampoori, V.P.N., Pillai, V.N.S., Radhakrishnan, P. (2002a): A fibre optic evanescent wave sensor used for detection of trace nitrites in water, *Journal of Optics: Pure and applied optics* 4, 247-250.

Kumar, P.S., Lee, S.T., Vallabhan, C.P.G., Nampoori, V.P.N., Radhakrishnan, P. (2002b): Design and development of an LED based fiber optic evanescent wave sensor for simultaneous detectionof chromium and nitrite traces in water, *Optics Communications* 214, 25-30.

Kumar, P.S. (2003): Doctoral thesis, Design and development of fiber optic sensors for trace detection of certain environmental pollutants, International School of Photonics, Cochin University of Science and Technology.

Leelasattarathkul, T., Liawruangrath, S., Rayanakorn, M., Liawruangrath, B., Oungpipat, W., Youngvises, N. (2007): Greener analytical method for the determination of copper(II) in wastewater by micro flow system with optical sensor, *Talanta* 72, 126-131.

Li, X., Ruan, F., Ng, W., Wong, K. (1994): Scanning optical sensor for the measurement of dissolved oxygen and BOD*, Sensors and Actuators B* 21, 143-149.

Lin, T., Chung, M. (2009): Detection of cadmium by a fiber-optic biosensor based on localized surface plasmon resonance, *Biosensors and Bioelectronics* 24, 1213-1218.

Moo, Y.C., Matjafri, M.Z., Lim, H.S., Tan, C.H. (2016): New development of optical fibre sensor for determination of nitrate and nitrite in water, *Optic* 127, 1312-1319.

Obrovski, B., Bajić, J., Mihajlović, I., Miloradov Vojinović, M., Batinić, B., Živanov, M. (2016): Colorimetric fiber optic probe for measurement of chemical parameters in surface water, *Sensors and Actuators B: Chemical* 228, 168-173.

Pillai, A.B., Varghese, B., Madhussoodanan, K.N. (2012): Design and Development of Novel Sensors for the Determination of Fluoride in Water, *Environmental Science and Technology* 46, 404-409.

Reichert, J., Sellien, W., Ache, H., J. (1991): Development of Fiber-optic Sensor for the Detection of Ammonium in Environmental Waters, Sensors and Actuators A 25-27, 481-482.

Steiner, H., Jakusch, M., Kraft, M., Karlowatz, M., Mizaikoff, B., Baumann, T., Niessner, R., Konz, W., Brandenburg, A., Michel, K., Boussard-Pledel, C., Bureau, B., Lucas, J., Reichlin, Y., Katzir, A., Fleischmann, N., Staubmann, K., Allabashi, R., Bayona, J.M. (2003): *In situ* Sensing of Volatile Organic Compounds in Groundwater: First Field Tests of a Mid-Infrared Fiber-Optic Sensing System, *Applied Spectroscopy* 57, 124-130.

Wells, J.C., Johnson, M.D. (1994): A commercialized, continuous flow fiber optic sensor for trichloroethylene and haloforms, *The Fourth National Technology Transfer Conference and Exposition* 1, 188-195.

Yusof, N.A., Ahmad, M. (2003): A flow-through optical fibre reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilised gallocynine, *Sensors and Actuators B* 94, 201-209.

# SENSOR TECHNOLOGY FOR MONITORING OF AQUATIC MEDIUM

**Boris Obrovski[1], Jovan Bajić[2], Ivana Mihajlović[1], Mirjana Vojinović Miloradov[1], Branislav Batinić[2], Dragan Adamović[1], Vladimir Rajs[2]**

*[1]University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Health, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*
*[2]University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Power, Electronic and Telecommunication Engineering, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*

*review*

## Summary

Environmental pollution by natural and anthropogenic activities requires a quality monitoring programme. Standard laboratory methods have limitations relating to the incompetence to obtain current and appropriate data on the current state of analyzed quality of water bodies. Due to these limiting factors, this research has focused on developing new technologies to provide a quality monitoring programme and ensure real-time data on the status of the examined water bodies. It is extremely important to monitor quality of the studied water bodies and in the incident of pollution to take appropriate rapid and reliable measures to avoid the spreading of contamination. Fiber optic sensor (FOS) represents convenient technology for examination of physico-chemical parameters of aquatic medium and has got the possibility to replace the standard laboratory instrumentation. In this paper, developed FOS for measurement of organic and inorganic pollutants in water bodies were presented. Operating principles, limits of detection and dynamic range of different sensors were discussed. Based on comparative analysis, the physico-chemical parameters with standard laboratory analysis and FOS, it was established that the sensors are convenient and effective technology for monitoring of water media.

*Keywords:* fiber optic sensor, aqatic media, monitoring

# MOGUĆNOST PRIMJENE PEPELA IZ BIOMASE NA KISELIM I HRANIVIMA OSIROMAŠENIM POLJOPRIVREDNIM TLIMA

UDK: 631.831

**Gabrijel Ondrašek[1]*, Monika Zovko[1], Filip Kranjčec[1], Marina Bubalo[1], Davor Romić[1], Radovan Savić[2], Lana Filipović[1], Vilim Filipović[1]**

*[1]Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za melioracije, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Hrvatska*
*[2]Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Trg. D. Obradovica 8, 21101 Novi Sad, Srbija*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

Ulaskom u EU RH je temeljem Direktive 2009/28/EC o poticanju uporabe obnovljivih izvora energije (OIE) preuzela obvezu povećanja uporabe energije iz obnovljivih izvora do 2020. na 20 % u bruto potrošnji, u skladu s čime je usvojen Nacionalni akcijski plan za OIE. U sklopu navedenog plana, RH financijski podupire izgradnju elektrana/toplana na agro/šumsku biomasu, kao jednog od značajnih OIE. Godišnje se u RH otvori nekoliko postrojenja na biomasu, a njihov značajan nusproizvod je pepeo kojega je potrebno na odgovarajući način zbrinuti (iskoristiti). Po svome kemijskom sastavu pepeo biomase je izuzetno alkalan (pH >12), ali i bogat određenim fito-nutrijentima (P, K, Ca, Mg). Veliki udio poljoprivrednih tala u svijetu i RH je prilično kiseo (pH <6) i siromašan hranivima, te je pretpostavka da bi se primjena pepela iz biomase mogla vrlo uspješno iskoristiti za kemijsko kondicioniranje tala u pogledu pH i određenih hraniva. U tu svrhu je provedeno istraživanje u kontroliranim uvjetima plastenika sa test kulturom kukuruzom (*Zea mays* L.), gdje su u određenim omjerima miješani tlo (iz Ap horizonta) i pepeo nastao izgaranjem šumske biomase, te su praćeni određeni vegetacijski i kemijski parametri tla i test kulture kukuruza. Istraživanjem se utvrdilo da dodatak pepela značajno utječe na kemijske pedovarijable (pH, sadržaj makro/mikroelemenata), mineralni sastav korijena i nadzemnog dijela, te sve parametre rasta i prinosa test kulture.

*Ključne riječi:* pepeo biomase, pH, fitonutrijenti

## Uvod

Nedavnim pristupanjem Europskoj Uniji R. Hrvatska (RH) se je obavezala temeljem Direktive 2009/28/EC o poticanju uporabe obnovljivih izvora energije (OIE) povećati uporabu energije iz obnovljivih izvora do 2020. na najmanje 20 % u bruto neposrednoj potrošnji, u skladu s čime je usvojen Nacionalni akcijski plan za OIE (NAPOIE, 2013). Prama NAPOIE utvrđeni su i ciljevi povećanja proizvodnje energije iz OIE u tri glavna sektora, s time da bi u elektroenergetskom sektoru povećanje proizvodnje energije iz OIE-a trebalo biti najveće (gotovo 40 %), a temeljilo bi se na novim proizvodnim kapacitetima u elektranama na biomasu/bioplin, vjetroelektranama, solarnim elektranama, geotermalnim elektranama, te na hidroelektranama (NAPOIE, 2013). Sukladno tome RH je provodila te i

*gondrasek@agr.hr

dalje provodi niz mjera s ciljem realizacije navedenog plana, a između ostaloga financijski podupire izgradnju elektrana i toplana na biomasu na svim nacionalnim razinama, kao jednog od značajnih OIE. Primjerice, u 2013. Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost (FZOEU) je sufinancirao 455 projekata vezanih za ugradnju kotlova na biomasu za potrebe kućanstava (NAPOIE, 2013). Međutim, godišnje se u RH pusti u pogon nekoliko većih postrojenja na biomasu, a također u srednjoročnom razdoblju planiraju se otvoriti nova suvremena postrojenja sa značajnijim kapacitetima koja će koristiti agro/šumsku biomasu, kao i biomasu iz otpada.

Pored električne i toplinske energije, jedan od značajnih (nus)proizvoda termoelektrana i ostalih postrojenja na biomasu predstavlja mineralni ostatak ili pepeo preostao sagorijevanjem organske tvari. Najsuvremenija postrojenja sa velikom učinkovitosti sagorijevanja biomase imaju relativno veliki udio pepela (>90 %) u ostatku nakon sagorijevanja koji može sadržavati određene ostale anorganske (npr. $SiO_2$ kao katalizator i poboljšivač sagorijevanja) i/ili organske (nesagoreni udio biomase) materijale i primjese. S obzirom na znatnu količinu pepela kojega pojedina postrojenja mogu generirati (npr. >1000 t/god. postrojenje snage oko 5 MW), nameće se potreba za odgovarajućim načinom zbrinjavanja, odnosno iskorištenjem pepela iz biomase. Također, pretpostavlja se da će proizvodnja pepela iz biomase na europskoj razini do 2020. premašiti 15,5 Mt/godišnje (Turk, 2015), što može predstavljati potencijalno (i) ekološki problem zbog odgovarajućeg (održivog) načina zbrinjavanja, tj. gospodarenja pepelom ili (ii) ogroman resurs za njegovo iskorištenje i stvaranje dodatne vrijednosti.

Naime, u kemijskom sastavu pepela iz biomase dominiraju karbonatne i oksidne forme kalcija (npr. CaO >223 i $CaCO_3$ >180 g/kg) i magnezija, te određeni oblici kalija (K) i fosfora (P) (Tablica 1). Upravo zbog povećanog sadržaja kalcija te određenih minerala (larnita, brownmillerita) u svome sastavu lebdeći pepeo iz biomase je moguće iskoristiti kao sirovinu u proizvodnji cementa (Turk, 2015).

**Tablica 1.** Prosječan kemijski sastav lebdećeg pepela dobivenog izgaranjem šumske sječke
**Table 1.** The average chemical composition of fly ash produced by combustion of a forest chopper

| Parametar | Udio/Mj. jedinica | Udio/Koncentracija |
|---|---|---|
| Suha tvar (pri 105°C) | % | >99,5 |
| pH (10% eluat) | | 12,43 |
| EC (10% eluat) | mS/cm | 17,50 |
| $CaCO_3$ | g/kg | >183 |
| $MgCO_3$ | g/kg | 5,50 |
| $K_2O$ | g/kg | >160 |
| CaO | g/kg | >233 |
| Ukupni P | % | 0,99 |

Međutim, isto tako pretpostavka je da bi se pepeo zbog svoje izuzetno alkalne reakcije (pH >12,4), kao i povećane koncentracije fiziološki aktivnog fosfora/kalija (Tablica 1)

mogao iskoristiti pri kondicioniranu poljoprivrednog zemljišta s nepovoljnim pedovarijablama kao što su primjerice kisela, te P-/K-osiromašena tla (Munda i sur., 2016; Zacco i sur., 2014; Ram i Masto, 2014). Naime, relativno veliki udio poljoprivrednih tala RH i šire regije, a posebice na globalnoj razini, prilično je kiseo (pH <6) i/ili osiromašen u opskrbljenosti određenim fitonutrijentima (npr <10 mg/100 g $P_2O_5$/$K_2O$) (Savic et al 2017). Stoga smatramo da bi se primjena pepela u određenom %-tku mogla vrlo uspješno iskoristiti za (i) povišenje pH reakcije tla i (ii) poboljšanje njegove plodnosti, a što je bio jedan od glavnih ciljeva istraživanja u ovoj studiji.

## Materijali i metode

Istraživanje je provedeno od 03.05.2016. do 07.06.2016. u kontroliranim uvjetima plastenika na Agronomskom fakultetu u Zagrebu sa test kulturom kukuruzom (*Zea mays* L. F1 Overland). Mjesec dana prije sjetve, obavljeno je uzorkovanje tla iz površinskog Ap horizonta u okolici Gundinaca, te je dopremljena potrebna količina pepela iz biomase (šumska sječka) iz termoelektrane Uni Viridas d.o.o., Gundinci. Tlo je prosušeno i prosijano te u određenim masenim omjerima (0; 1,25; 2,50; 5,0 i 10,0 %) miješano sa pepelom da bi se sa navedenim smjesama tla/pepela ispunile plastične posude volumena 2 L u koje je obavljena sjetva test kulture. Prosječan kemijski sastav pepela za potrebe ovoga istraživanja prikazana je u Tablici 1. Sjemenke kukuruza su najprije stavljene na naklijavanje (48 sati u mraku) na filter papir natopljen destiliranom vodom, a potom su po tri ujednačene naklijale sjemenke posijane u navedene posude u kojima je mješavina supstrata, tj. tla/pepela bila saturirana destiliranom vodom do poljskog kapaciteta (PKV). Kontrola sadržaja vlage u posudama je obavljana svakodnevno pomoću vage (Mettler Toledo) te je nadopunjavana do 100 % PKV destiliranom vodom. Također, u dva navrata je obavljena prihrana test kulture u jednakim dozama (200 ml/teglici) otapanjem Polyfeed 20:20:20+ME mineralnog hraniva. Određena vegetacijska mjerenja (npr. biomasa nadzemnog i podzemnog dijela kukuruza) na test kulturi obavljena su dvokratno, 3. i 5. tjedan od početka pokusa. Tlo je uzimano iz neposredne zone korijena te je prema standardnim procedurama i metodama pripremljeno za detekciju elemenata pomoću ICP-OES instrumentalne tehnike (Ondrašek, 2008). Nadzemni dio test kulture je pažljivo odrezan na oko 1 cm od razine tla, a korijen je pažljivo očišćen i opran u vodi, a potom potopljen u 5 mM CaCl2 otopini 15 minuta, te zatim obilno ispran sa destiliranom vodom i pažljivo osušen papirnatim ubrusima. Svi biljni organi su potom odvagani, osušeni (48 sati na 70 °C), ponovo odvagani te prema standardnim procedurama i metodama pripremljeni za detekciju elemenata pomoću ICP-OES instrumentalne tehnike (Ondrašek, 2008).
Eksperimentalni dizajn pokusa je bio slučajni blokni raspored u 4 repeticije. Cjelokupna statistička obrada i analiza podataka je izvedena upotrebom softverskog paketa SAS ver. 9,3 (SAS Institute Inc. 2001). Utjecaj primjene određenog udjela pepela iz biomase na promatrane vegetacijske parametre i mineralni sastav biomase kukuruza, kao i na kemijske promjene u mješavini tla/pepela, ispitan je analizom varijance (ANOVA). Razlike između

srednjih vrijednosti pojedinih zavisnih varijabli za svaku od varijanti pokusa testirane su Tukey LSD testom na razini pouzdanosti p≤0,05.

## Rezultati i rasprava

U Tablici 2 prikazani su rezultati utjecaja različitih doza pepela iz šumske biomase na određene vegetacijske parametre rasta kao što su biomasa nadzemnog (stabljika sa listovima) i podzemnog (korijenov sustav) dijela, te određeni mineralni sastav korijena test kulture tijekom 1. (3. tjedan nakon sjetve) i 2. (5. tjedan nakon sjetve) mjerenja. Primjena pepela pri višim dozama od 1,25% je negativno utjecala na razvoj nadzemne i podzemne biomase kukuruza, što je posebice došlo do izražaja prilikom završnog mjerenja, kada je redukcija u masi korijena bila i do >4x veća u odnosu na kontrolu (Tablica 2). Također, primjena pepela se značajno odrazila i na kemijski sastav korijena, u kojemu se sadržaj Ca višestruko (gotovo 7x), K za 67 % i Mg za 45 % porastao, a sadržaj P za oko 30 % se smanjio u odnosu na kontrolnu varijantu bez dodatka pepela (Tablica 2). Navedeni disbalans u navedenim makro-elementima uslijed primjene pepela, posebice prilikom aplikacije viših doza od 1,25 %, zasigurno je uzrokovao slabiji razvoj i porast biomase, kao i pojavu vizualnih oštećenje (kloroza i nekroza) nadzemnog dijela (Slika 1). Također, dodatak pepela je povisio sadržaj većine ostalih fito-nutrijenata (makro/mikro) u nadzemnom i podzemnom tkivu kukuruza (podatci nisu prikazani).

**Tablica 2.** Utjecaj primjene pepela na biomasu i kemijske promjene test kulture tijekom 1. mjerenja (1. mj) i 2. mjerenja (2. mj). Prosječne vrijednosti unutar stupca sa istim slovima nisu statistički značajno različite (LSD≤0,05) (n=4)

**Table 2**. Effect of ash application on biomass and chemical change in test culture during 1st measurement (1st month) and 2nd measurement (2nd month). The average values within the column with the same letters are not statistically significantly different (LSD≤0.05) (n = 4)

| Varijanta pokusa | Nadzemna biomasa (g) | | Biomasa korijena (g) | | Ca u korijenu (g/kg) | Mg u korijenu (g/kg) | K u korijenu (g/kg) | P u korijenu (g/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. mj. | 2. mj. | 1. mj. | 2. mj. | 2. mj. | 2. mj. | 2. mj. | 2. mj. |
| Kontrola | 3,41a | 29,7a | 0,34d | 10,69a | 2,72d | 1,58b | 12,91c | 1,37a |
| 1,25% | 3,21a | 32,5a | 0,48cb | 9,77a | 4,68d | 2,09a | 18,47b | 1,09cb |
| 2,50% | 1,91b | 22,0b | 0,36cd | 6,43b | 7,28c | 2,14a | 21,14a | 1,18b |
| 5,00% | 1,93b | 8,99c | 0,5b | 2,51c | 12,77b | 2,34a | 19,26b | 1,07cb |
| 10,00% | 1,4b | 5,93c | 0,82a | 2,57c | 18,25a | 2,29a | 17,67b | 0,97c |

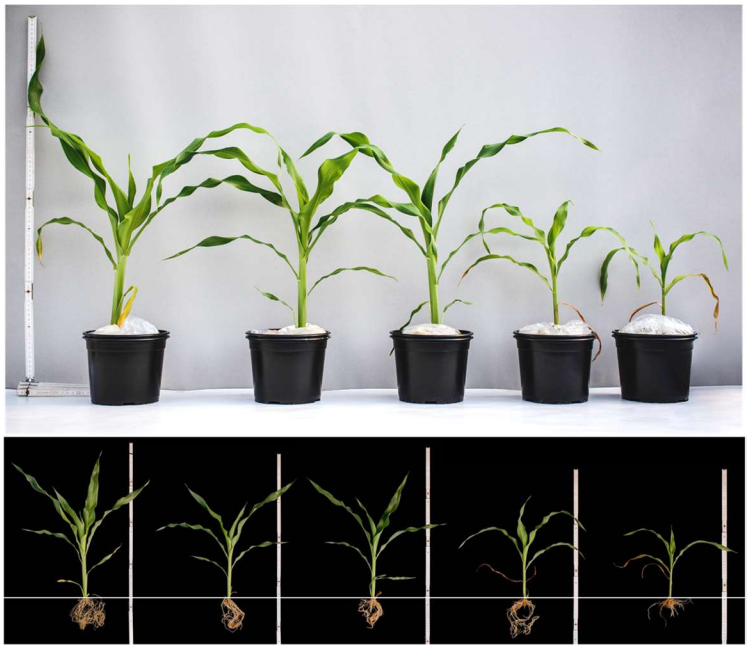
U Tablici 3 su prikazani rezultati utjecaja različitih doza pepela iz šumske biomase na određene kemijske promjene tla i supstrata, odnosno mješavina tla/pepela tijekom 1. (3. tjedan nakon sjetve) i 2. (5. tjedan nakon sjetve) mjerenja. Kemijske analize uzorka tla i supstrata iz neposredne zone korijena (rizosfere) su utvrdile snažan učinak aplikacije pepela na sve promatrane kemijske parametre u tlu, odnosno supstratu (u odnosu na kontrolu) u kojemu je rastao kukuruz (Tablica 3). Primjerice, dodatak pepela s udjelom od 10 % je

povisio pH reakciju u rizosferi tla na >9, elektrovodljivost (EC) otopine rizosfere je porasla na >1,3 dS/m, dok je sadržaj Ca porastao >5x, P i K >2x, a Mg za oko 25 %.

**Tablica 3.** Utjecaj primjene pepela na kemijske promjene u rizosferi tla uslijed primjene pepela tijekom 1. mjerenja (1. mj) i 2. mjerenja (2. mj). Prosječne vrijednosti unutar stupca sa istim slovima nisu statistički značajno različite (LSD≤0,05) (n=4)

**Table 3.** Effect of ash application on chemical changes in soil rhizosphere due to ash application during 1st measurement (1st month) and 2nd measurement (2nd month). The average values within the column with the same letters are not statistically significantly different (LSD≤0.05) (n = 4)

| Varijanta pokusa | $pH_{KCl}$ | | EC (dS/m) | | Ca (g/kg) | | Mg (g/kg) | | K (g/kg) | | P (g/kg) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. mj. | 2. mj. | 1. mj. | 2. mj. | 1. mj. | 2. mj. | 1. mj. | 2. mj. | 1. mj. | 2. mj. | 1. mj. | 2. mj. |
| Kontrola | 4,99e | 5,28e | 0,17e | 0,07e | 7,00e | 6,9e | 8,19c | 8,15c | 6,2cb | 5,2d | 0,80d | 0,78e |
| 1,25% | 7,52d | 7,82d | 0,48d | 0,36d | 9,6d | 10,9d | 8,14c | 8,3c | 5,8c | 5,4d | 0,95c | 0,9d |
| 2,50% | 8,13c | 8,16c | 0,66c | 0,53c | 12,3c | 13,4c | 8,31c | 8,33c | 6,1cb | 6,2c | 1,00c | 1,06c |
| 5,00% | 8,62b | 8,66b | 0,95b | 0,74b | 17,8b | 20,5b | 8,58b | 8,82b | 6,81b | 7,5b | 1,2b | 1,40b |
| 10,0% | 8,92a | 9,13a | 1,4a | 1,3a | 29,4a | 37,8a | 9,5a | 10,2a | 10,0a | 10,9a | 1,86a | 2,25a |



**Slika 1.** Test kultura 5. tjedan nakon sjetve kukuruza. Sa lijeva na desno; kontrola (bez dodatka pepela), varijanata sa 1,25 %-, 2,50 %-, 5,0 %- i 10,0 %-tnim masenim udijelom pepela iz biomase
**Fig. 1.** Test culture five weeks after corn sowing. From left to right; control (without ash addition) and variants with 1.25%, 2.50%, 5.0% and 10.0% ash addition

## Zaključci

Aplikacija pepela iz šumske biomase (drvne sječke) u različitim masenim omjerima (0-10 %) sa površinskim Ap horizontom se pokazala vrlo snažnim anorganskim materijalom koji može znatno izmijeniti njegove kemijske značajke (posebice pri dozama većim od 1,25 %), kao i značajke rizosfere test kulture kukuruza, a time dakle i utjecati na njezin rast i razvoj, odnosno mineralni sastav. Budući su predstavljena istraživanja provedena sa relativno višim dozama pepela, primjerice uzimajući u obzir masu tla i visinu (dubinu) teglica, 1,25 % maseni udio pepela bi okvirno odgovarao dozi od oko 12,5 t/ha, odnosno 10 %-tna doza od čak 100 t/ha, u nastavku bi bilo zanimljivo provesti istraživanja (poljska/kontrolirana) s relativno nižim dozama pepela (npr. <10 t/ha) i pratiti određene pedološke promjene, kao i utjecaj manjih doza pepela na testirane kulture u različitim agroekološkim uvjetima.

## Literatura

Munda S, Nayak AK, Mishra PN, Bhattacharyya P, Mohanty S, Kumar A, Kumar U, Baig MJ, Tripathi R, Shahid M, Adak T, Kasturi T. (2016): Combined application of rice husk biochar and fly ash improved the yield of lowland rice. Soil Research 54: 451. DOI: 10.1071/SR15295.

Nacionalni akcijski plan za obnovljive izvore energije do 2020. (2013):(NAPOIE) Ministarstvo gospodarstva RH.

Ondrašek G. (2008): Stres soli i kontaminacija rizosfere kadmijem: Fitoakumulacija hraniva i toksičnom metala. Disertacija. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zagreb

Ram LC, Masto RE. (2014): Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Sci. Rev.* 128: 52–74. DOI: 10.1016/j.earscirev.2013.10.003.

SAS Institute Inc. (2001): SAS/STAT User's Guide, Version 8-1, Cary, NC: SAS Institute Inc.

Savic R. Ondrasek G., Letic Lj., Nikolic V., Tanaskovik V. 2017. Nutrients accumulation in drainage channel sediments. International Journal of Sediment.

Research, http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.07.005i.

Turk Z. (2015): Cement hydration with addition of ash from biomass combustion. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.

Zacco A, Borgese L, Gianoncelli A, Struis RPWJ, Depero LE, Bontempi E. 2014. Review of fly ash inertisation treatments and recycling. *Environ. Chem. Lett.* 12: 153–175. DOI: 10.1007/s10311-014-0454-6.

# POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE ASH FROM BIOMASS ON ACID AND NUTRIENT-DEFICIENT AGRICULTURAL SOILS

**Gabrijel Ondrašek[1], Monika Zovko[1], Filip Kranjčec[1], Marina Bubalo[1], Davor Romić[1], Radovan Savić[2], Lana Filipović[1], Vilim Filipović[1]**

*[1]University of Zagreb, Faculty of Agriculture, Svetosimunska c. 25, 21000 Zagreb, Croatia*
*[2]University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Trg. D. Obradovica 8, 21000 Novi Sad, Serbia*

*original scientific paper*

## Summary

Joining the EU, Croatia, based on the Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources (ERS), assumed the obligation to increase the national usage of ERS by 2020 to 20% in gross consumption, and accordingly, National action plan for ERS was adopted in 2013. Within the scope of that plan, Croatia financially supports construction of electric/heating power plants which use agro/forestry biomass, as one of principal and important ERSs. In Croatia, there are several plants that have been running on biomass, generating ash material as an important by-product that has to be used properly. When it comes to its chemical properties, ash from biomass is extremely alkaline (pH>12) and rich in phyto-nutrients (P, K, Ca, Mg) as well. Huge portions of agricultural land areas in Croatia, i.e. globally, is quite acidic (pH<6) and deficient in certain nutrients. So the assumption is that ash from biomass could be used very successfully for the purpose of soil chemical conditioning in respect to soil pH reaction and soil fertility. For that purpose the study was conducted in controlled greenhouse conditions with corn (*Zea mays* L.) as a test plant. Certain amounts of the soil (from Ap soil layer) were mixed with the ash generated from forestry biomass (wood chips) in order to detect vegetative parameters and chemical changes in the soil. The study revealed that adding ash to the soil significantly altered chemical pedovariables (pH, macro-/micro-elements content), mineral composition of the corn root/shoot system and all vegetative parameters of interest.

*Keywords:* ash from biomass, pH, phytonutrients

# THERMODYNAMIC STUDY OF $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ AND $Ni^{2+}$ ADSORPTION ON CHERRY/SWEET CHERRY KERNEL ACTIVATED CARBON

UDK: 628.16.06 : 544.723

**Sabolč Pap*, Maja Turk Sekulić, Dragan Adamović, Jelena Radonić**

*Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Health, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*

*original scientific paper*

## Summary

In this article, a thermodynamic study of the heavy metal cations adsorption on "low-cost" activated carbon was carried out. Cherry/sweet cherry kernels were thermochemical activated with phosphoric acid on 500 °C. The adsorption experiments were studied in a batch mode at the temperatures (295, 305 i 315 K), on a rotary shaker at 140 rpm, different lead, cadmium and nickel initial concentrations (5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 and 500 mg/L), pH of 6.0, contact time of 30 min and the activated carbon dose of 2.0 g/L. Determination of enthalpy ($\Delta H$), entropy ($\Delta S$) and Gibbs free energy ($\Delta G$) has a great importance to evaluate the type and mechanism of adsorption process. The values above 40 kJ of $\Delta H$ for the $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ ions suggest that the adsorption is endothermic and mainly chemisorption takes place on the surface of the adsorbent. The small $\Delta H$ value (6.42 kJ/mol) for $Ni^{2+}$ confirms that the adsorption is slightly endothermic and physical in nature. The positive value of $\Delta S$ shows the increasing randomness at the solid/liquid interface during the adsorption of metal cations. The negative slowly increasing values of $\Delta G$ confirms the spontaneity of adsorption process and thermodynamically favorable.

*Keywords:* heavy metal, adsorption, "low cost" activated carbon, thermodynamic, activation energy

## Introduction

Heavy metal pollution occurs in many industrial effluents such as those produced by metal plating facilities, mining operations, battery manufacturing processes and the production of paints and pigments. Mentioned wastewater commonly includes Pb, Cd, Ni, Cr and Cu (Argun et al., 2007). These heavy metals are not biodegradable and may accumulate in microorganisms, aquatic flora and fauna, which in turn, may enter into the human food chain and results in health problems (Abbas et al., 2014). Among various treatment technologies, the adsorption onto activated carbon is one of the most effective and reliable physicochemical methods (Babu and Gupta, 2008). Activated carbon has been extensively used for the treatment of metal contaminated wastewater. However, commercially available activated carbons are usually derived from coal or wood, and therefore are relatively expensive (Hameed et al., 2007). Hence, there is a need to produce low cost and effective activated carbons that can be applied for the heavy metal pollution control. Recent years there has been extensive effort to promote the usage of activated carbon by using agricultural waste and fruit industry by-product to reduce raw

*sabolcpap@uns.ac.rs

material cost, and chemical treatment to reduce the activation requirement in terms of energy and time (Tan et al., 2016).
The present investigation deals with the adsorption thermodynamics of three heavy metal ions, namely, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ from aqueous solutions using cherry/sweet cherry kernel based activated carbon. Prepared activated carbon will be indicated as CScPA (**C**herry and **S**weet **C**herry **P**hosphoric **A**cid). The effect of temperature on metal ions adsorption and thermodynamics of adsorption process has been studied and the change in Gibbs free energy ($\Delta G$), entropy ($\Delta S$) and the enthalpy ($\Delta H$) have been determined. The activation energy of adsorption ($E_A$) was determined using the Arrhenius equation. In order to get an insight of adsorption process, it is absolutely necessary to obtains and consider the thermodynamic parameters of the process.

## Materials and methods

### *Preparation of activated carbon*

Cherry/sweet cherry kernels (in the ratio 1:1) were used as a precursor for preparation of activated carbon. 50 wt.% $H_3PO_4$, as a chemical reagent added during the activation process. Subsequently impregnated samples were introduced into an electric furnace and further heat treated at 500 °C for the next 120 min in the complete absence of inert atmosphere. After cooling, the activated carbon was repeatedly washed with deionized water until the filtrate pH reaches over 4.

### *Reagents and instruments*

All chemicals and reagents used were of analytical reagent grade. Lead nitrate ($Pb(NO_3)_2$), cadmium sulfate octahydrate ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$), nickel nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), concentrated hydrochloric acid (HCl), ammonium hydroxide ($NH_4OH$) were supplied by Fisher Scientific. Stock solutions were prepared and diluted to the required concentrations using deionized water (EASYpure® II Reservoir Feed Water Purification System).
After adsorption experiments studied in a batch mode at the temperatures (295, 305 i 315 K) by different lead, cadmium and nickel initial concentrations (5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 and 500 mg/L), at pH 6.0 and contact time of 30 min, the samples were filtered with Macherey-Nagel filter paper (MN 640m). The $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ content in the supernatant is measured using flame atomic absorption spectrometry (FAAS, model Thermo Scientific S Series) with an air - acetylene flame.

### *Batch adsorption experiments*

For all experimental studies, desired quantity of CScPA was contacted with 50 mL of solutions in Erlenmeyer flasks. The flasks were then placed on a mechanical stirrer at 140

rpm. The effects of temperature on percentage removal of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ were studied by adjusting initial concentration of metals at different temperature (295-315 K).
The percentage of adsorbate removal (R%) and equilibrium adsorption capacity, $q_e$, were estimated, respectively, according to the Eq. 1 and Eq. 2:

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

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

where $C_0$ is the initial adsorbate concentration (mg/L) and $C_e$ is the residual adsorbate concentration (mg/L), $V$ is the volume of solution (L) and $m$ is the mass of the biochar ($g$).

## Results and discussion

*Effect of temperature on adsorption*

Temperature has effect on the adsorption removal efficiency (R%) of the metals. Fig. 1 clearly shows that the removal efficiency of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ slightly increase with the temperature over the range (22–42 ºC). Since adsorption is an exothermic process (Atkins and de Paula, 2010), it would be expected that an increase in temperature would result in a decrease in the removal efficiency. However, if the adsorption process is controlled by the diffusion process, the adsorption will increase with an increase in temperature due to endothermicity of the diffusion process (Srivastava et al., 2007). An increase in temperature results in an increased mobility of the metal ions and a decrease in the retarding forces acting on the diffusing ions. However, the diffusion of the $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ into the pores of the activated carbon is not the only rate-controlling step and the increase in adsorption of the metal ions with an increase in temperature may be attributed to chemisorption (Demirbas et al., 2009).

*Arrhenius activation energy of adsorption*

The pseudo-second-order rate constant of metal ion adsorption is expressed as a function of temperature by the Arrhenius equation:

$$lnk_2 = lnA - \frac{E_A}{RT} \quad (3)$$

where $E_A$ is the Arrhenius activation energy (kJ/mol), $A$ the Arrhenius factor, $R$ the gas constant (8.314 J/mol K) and $T$ (K) is the solution temperature. The dimension of activation energy gives an idea about the type of adsorption which is mainly physical or chemical. The physisorption processes usually have energies in the range of 5–40 kJ/mol while higher

activation energies (40–800 kJ/mol) suggest chemisorption (Nollet et al., 2003). The values of activation energy for the $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ (12.21 kJ/mol and 21.28 kJ/mol) given in Table 1 confirm the nature of physisorption processes of metal ions onto CScPA. The $E_A$ value for $Pb^{2+}$ was 50.28 kJ/mol what is higher than the threshold value of 40 kJ/mol, required for chemical adsorption.

**Table 1.** Thermodynamic parameters for adsorption of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ onto CScPA

| Metal | T (K) | Δ*H* (kJ/mol) | Δ*S* (J/mol K) | $E_A$ (kJ/mol) | Δ*G* (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Pb^{2+}$ | 295 | 55.94 | 259.19 | 50.28 | -20.56 |
| | 305 | | | | -23.14 |
| | 315 | | | | -25.74 |
| $Cd^{2+}$ | 295 | 46.67 | 226.37 | 12.21 | -20.14 |
| | 305 | | | | -22.40 |
| | 315 | | | | -24.67 |
| $Ni^{2+}$ | 295 | 6.42 | 78.22 | 21.28 | -16.66 |
| | 305 | | | | -17.44 |
| | 315 | | | | -18.22 |

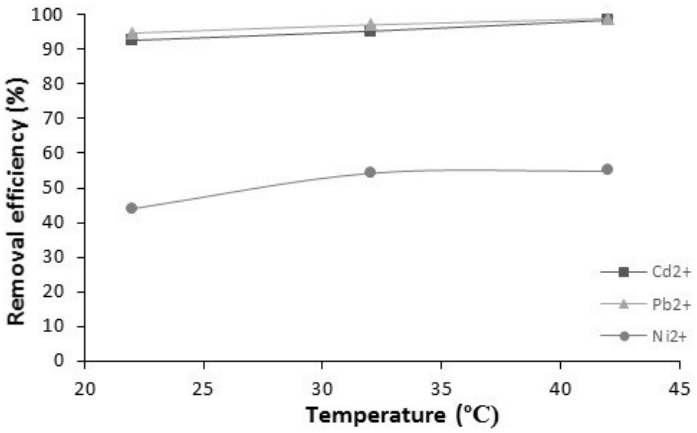



**Fig. 1.** Temperature effect on the adsorption of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ onto CScPA

*Adsorption thermodynamics*

Thermodynamic parameters for $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions have been analyzed to investigate better the effect of temperature on the adsorption equilibrium and the adsorbate diffusion

within the pores of the activated carbon (Ghasemi et al., 2014). The thermodynamic parameters, including enthalpy $\Delta H$ (J), entropy $\Delta S$ (kJK$^{-1}$mol$^{-1}$) and Gibbs free energy $\Delta G$ (J), could be calculated according to the following equations:

$$\Delta G = -RTln\frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

$$lnK_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

where $q_e$ is the amount of ion adsorbed per unit mass of AsPhA (mg/g), $C_e$ is equilibrium concentration (mg/L), T is temperature (K) and R is the gas constant (8.314 J/mol K).

The plot of $\ln K_L$ versus 1/T (Fig. 2) gives the straight line from which $\Delta H$ and $\Delta S$ are calculated from the slope and intercept of the linearized form. There is a good linear relationship with the values and the correlation coefficients $R^2 > 0.95$. Table 1 shows the values of thermodynamic values of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ adsorption on CScPA.

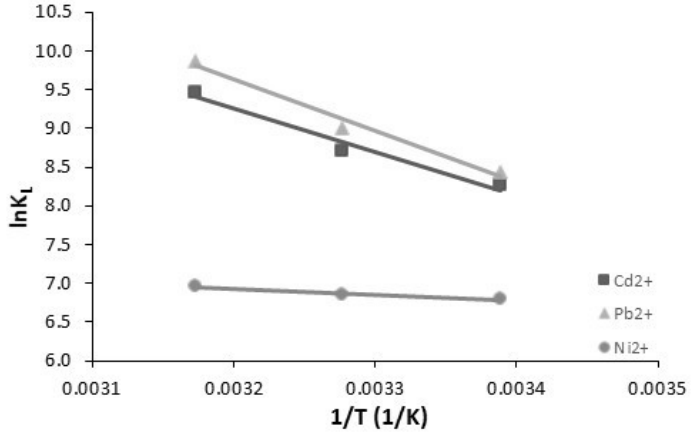



**Fig. 2.** Van't Hoff plot of adsorption equilibrium constant $K_L$

For significant adsorption to occur, the free energy change of adsorption, $\Delta G$, must be negative (Srivastava et al., 2008). The negative slowly increasing values of $\Delta G$ for all three metals shows the spontaneity of adsorption process and that the degree of spontaneity of the process increases with increasing temperature (Argun et al., 2007). In the present work, the calculated values for $\Delta G$ less than the threshold value (−40 kJ/mol) required for chemical adsorption. These support the mechanism of physical adsorption for metal ions.

The positive value of $\Delta S$ suggests increased randomness at the solid/solution interface with some structural changes in the adsorbate and the adsorbent and an affinity of the CScPA towards $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions. The positive $\Delta S$ value also corresponds to an increase in the degree of freedom of the adsorbed species (Depci et al., 2012). Before adsorption, the heavy metal ions on the activated carbon surface will be more ordered than in the following adsorption stage. During the process, the distribution of rotational and translational energy among the adsorbate will increase with increasing adsorption by producing a positive value of $\Delta S$ (Argun et al., 2007).
The positive value of $\Delta H$ for the $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ ions suggests that the adsorption is endothermic in nature and increasing temperature favors the adsorption process (Lyubchik et al., 2004). The enthalpy values obtained for $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ suggest a chemisorption process occurs on surface of adsorbent with covalent bonding, while the small enthalpy value of $\Delta H < 20$ kJ $mol^{-1}$ for $Ni^{2+}$ confirms that the adsorption is slightly endothermic that the adsorption of $Ni^{2+}$ on CScPA is mostly physical in nature. Significantly lower adsorption capacities for $Ni^{2+}$ can be attributed to the fact that physisorption mainly takes place on the surface of the CScPA. The physisorption phenomenon is usually associated with the presence of weak bonds of van der Waals type.

## Conclusions

The present study shows that the cherry/sweet cherry kernel based activated carbon is effective adsorbent for the removal of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions from aqueous solutions. Adsorption of metal ions onto CScPA is favorably influenced by an increase in the temperature of the operation. The enhanced adsorption at higher temperature indicates endothermic adsorption process. The negative value of $\Delta G$ indicates spontaneous adsorption of metal ions onto adsorbent.

*Acknowledgements*

This research has been financially supported by Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia (III46009).

## References

Abbas, M., Kaddour, S., and Trari, M. (2014): Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 745–751.

Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., and Karatas, M. (2007): Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 141, 77–85.

Atkins, P., and de Paula, J. (2010): *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford.

Babu, B. V, and Gupta, S. (2008): Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: kinetic studies. *Adsorption* 14, 85–92.

Demirbas, E., Dizge, N., Sulak, M. T., and Kobya, M. (2009): Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chem. Eng. J.* 148, 480–487.

Depci, T., Kul, A. R., and Önal, Y. (2012): Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chem. Eng. J.* 200–202, 224–236.

Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., and Khosravi-fard, Y. (2014): A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 454–461.

Hameed, B. H., Ahmad, A. L., and Latiff, K. N. A. (2007): Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dye. Pigment.* 75, 143–149.

Lyubchik, S. I., Lyubchik, A. I., Galushko, O. L., Tikhonova, L. P., Vital, J., Fonseca, I. M., et al. (2004): Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 242, 151–158.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., and Verstraete, W. (2003): Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* 53, 655–665.

Srivastava, V. C., Mall, I. D., and Mishra, I. M. (2007): Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chem. Eng. J.* 132, 267–278.

Srivastava, V. C., Mall, I. D., and Mishra, I. M. (2008): Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47, 1275–1286.

Tan, I. A. W., Chan, J. C., Hameed, B. H., and Lim, L. L. P. (2016): Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbon. *J. Water Process Eng.* 14, 60–70.

# KONCENTRACIJE NITRATA U VODI NA PODRUČJU POŽEŠKO-SLAVONSKE ŽUPANIJE ODREĐENE SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM

UDK: 628.161.1-047.36 : 546.19 (497.54)

**Ariana Penava[1], Mato Matijević[1], Ivana Flanjak[2*]**

*[1]Zavod za javno zdravstvo Požeško-slavonske županije, Županijska 9, 34000 Požega, Hrvatska*
*[2]Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Provjera zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju podrazumijeva redovite analize mikrobioloških i kemijskih parametara sukladnosti propisanih u zakonskoj regulativi. Jedan od obveznih kemijskih parametara koji se prate prilikom redovnog monitoringa jesu nitrati. Za određivanje koncentracije nitrata u vodi korištena je UV spektrofotometrijska screening metoda 4500-$NO_3^-$. U svrhu validacije metode provjerena je linearnost, preciznost, istinitost, te granice detekcije i kvantifikacije. Izvedbene značajke pokazale su da je metoda prikladna namjeni. Analiziran je 101 uzorak iz javnog i lokalnih vodoopskrbnih sustava prema godišnjem planu monitoringa Požeško-slavonske županije. Izmjerene koncentracije nitrata u analiziranim uzorcima bile su znatno niže od maksimalno dozvoljenih 50 mg $NO_3^-$/L. Prema dobivenim rezultatima, voda za ljudsku potrošnju u Požeško-slavonskoj županiji, gledajući parametar nitrati, udovoljava zahtjevima zakonske regulative.

*Ključne riječi:* javna vodoopskrba, lokalna vodoopskrba, nitrati, spektrofotometrijska metoda, monitoring

## Uvod

Zaštita okoliša i opskrba pitkom vodom postaju imperativ današnjice, kako zbog porasta stanovništva, promjene životnih navika, životnog standarda te povećanja industrijalizacije, tako i poljoprivredne proizvodnje u smislu nekontrolirane uporabe pesticida i ostalih kemikalija. Republika Hrvatska je među rijetkim zemljama koja svojim građanima može jamčiti isporuku pitke vode (Tolić, 2015). Smanjivanje raspoloživosti vode za piće veće je u zemljama u razvoju, a smatra se da će problem relativnog manjka vode biti od prioritetnih pitanja u budućnosti, ispred proizvodnje hrane i raspoloživosti energije (Mayer, 2008). Procjenjuje se da se u Hrvatskoj 87,7 % stanovništva opskrbljuje vodom za piće iz javnog vodoopskrbnog sustava, 3,2 % iz lokalnih vodoopskrbnih sustava, a 9,1 % iz individualne vodoopskrbe putem bunara, gusterni, vodotoka (HZJZ, 2016).
Važnost redovitog monitoringa u svrhu sprječavanja javnozdravstvenih problema koje uključuju, između ostalog, i bolesti izazvane konzumacijom zdravstveno neispravne vode za

*ivana.flanjak@ptfos.hr

piće, podrazumijeva kontinuirano i pravovremeno uzorkovanje vode na različitim lokacijama od javnog značaja (MZ, 2013b). Uzorkovanje se provodi u objektima u kojima borave rizične populacije (dječji vrtići, škole, bolnice, staračkidomovi), trgovine, a u slučaju područja koja još uvijek egzistiraju kao sela sa par kuća, uzorkovanje se obavlja u jednoj od postojećih kuća prema mjesečnom rasporedu uzorkovanja. Pokazalo se da u nekim regijama ulaganje u vodoopskrbu i odvodnju daje višestruke ekonomske koristi, jer bi veličina štetnih učinaka vode na zdravlje te troškovi liječenja nadmašili troškove ulaganja (WHO, 2011).
Za svaku tvar koja se može pronaći u vodi, a koja može imati negativan utjecaj na zdravlje ljudi, Svjetska zdravstvena organizacija je preporučila najviše dopuštene vrijednosti ispod kojih neće doći do negativnog učinka na zdravlje (WHO, 2011). Sukladno tome, zdravstvena ispravnost vode, kao i njezina kvaliteta u Republici Hrvatskoj, regulirani su Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (HS, 2013), Zakonom o izmjenama i dopunama Zakona o vodi za ljudsku potrošnju (HS, 2015), Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize za ljudsku potrošnju (MZ, 2013b), te dopunjenim izdanjima Pravilnika (MZ, 2013a; 2015) koji su usklađeni sa europskim zakonodavstvom (Vijeće Europske Unije, 1998, 2013). Svaki distributer vode ima obvezu isporučiti zdravstveno ispravnu vodu, a provjera ispravnosti uključuje redovite analize, kako mikrobiološke, tako i kemijske ispravnosti prema parametrima navedenim u Pravilnicima (MZ, 2013a; 2013b; 2015) gdje su navedene i maksimalno dozvoljene koncentracije pojedinih parametara. Jedan od kemijskih parametara provjere zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju jesu nitrati koji se određuje u sklopu redovitoga monitoringa vode za ljudsku potrošnju.
Nitrati su koriste kao anorganska gnojiva te u proizvodnji stakla i eksploziva, a najveću primjenu našli su u mesnoj industriji u postupku konzerviranja. Nitrati su relativno netoksični, no njihovi metaboliti i reakcijski produkti kao nitriti, N-nitrozo spojevi i dušik-monoksid (NO) predstavljaju opasnost za zdravlje (Vasić-Rački, 2010). Otprilike 25 % nitrata u organizam dospijeva hranom, od toga većina odlazi na unos povrćem (zeleno i lisnato povrće te cikla) oko 80 %, 10 % na unos vodom, a 5 % na suhomesnate proizvode (Pavlinić Prokurica i sur., 2010; Vasić-Rački, 2010).U hrani koncentracija nitrata varira i ovisi o mnogobrojnim čimbenicima kao što su tip i količina gnojiva, vremenski uvjeti i svjetlo, stoga količina nitrata u svim dijelovima biljke nije ista (Hill, 1991). Nitrati su dobro topivi u vodi, te ispiranjem tla njihova koncentracija u površinskim vodama raste. Porastu koncentracije nitrata doprinose i septičke jame koje nisu sagrađene prema pravilima struke, te stajnjaci i gnojnice, pa je određivanje razine nitrita i nitrata u biološkim uzorcima i uzorcima hrane i vode bitno za osiguravanje ljudskog zdravlja i okoliša (Kodamatani i sur., 2009). Prema Smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije, kao i europskim te nacionalnim propisima (Vijeće Europske Unije, 1998;WHO, 2011; MZ,2013b), maksimalno dopuštena koncentracija nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 50 mg $NO_3^-$/L.
Zadatak ovog rada bio je utvrditi zdravstvenu ispravnost vode u javnom i lokalnim vodoopskrbnim sustavima Požeško-slavonske županije obzirom na kemijski parametar nitrati, prema planu redovnog monitoringa za 2016. godinu.

## Materijali i metode

Za potrebe rada korišteni su uzorci vode za ljudsku potrošnju iz javno vodoopskrbnog sustava Požeško-slavonske županije u svrhu redovitog monitoringa, a uzorkovani su prema propisima (HS, 2013). Uzorkovanje je provedeno u 17 objekata od javnog interesa koji su priključeni na javnu vodoopskrbu i 14 objekata koji su priključeni na lokalnu vodoopskrbu. Planiranje monitoringa se vrši za cijelu godinu na osnovi potrošnje vode i broja potrošača u suradnji s vodoopskrbnim poduzećem. Uzorkovanje je vršeno u sterilnim staklenim bočicama od 500 mL. Za određivanje koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju korištena je UV spektrofotometrijska screening metoda 4500-$NO_3^-$(APHA, AWWA i WEF, 2005). Metoda se preporuča za određivanje nitrata u vodama koje imaju nizak sadržaj organske tvari kao i nezagađenim prirodnim vodama. Kako bi se provjerila prikladnost namjeni, metoda je prethodno validirana mjerenjem sljedećih izvedbenih značajki: linearnost, granica detekcije i granice kvantifikacije, istinitost, te preciznost metode temeljem podataka o ponovljivosti mjerenja, te međupreciznosti. Linearnost metode provjerena je izračunavanjem koeficijenta korelacije (k) na osnovi podataka dobivenih iz kalibracijske krivulje izračunatih matematičkim putem metodom linearne regresije. Podaci iz jednadžbe pravca (nagib krivulje i odsječak na osi ordinate) korišteni su za izračun granica detekcije i kvantifikacije. Ponovljivost mjerenja ispitana je višestrukim mjerenjem apsorbancije istog uzorka dok su za provjeru međupreciznosti isti uzorak vode pripremila dva analitičara te su provedena višestruka mjerenja apsorbancije. Preciznost metode izražena je kao relativno standardno odstupanje (RSD). Istinitost je ispitana obogaćivanjem uzorka vode sa standardnim otopinama nitrata poznatih koncentracija u cijelom rasponu očekivanih koncentracija. Istinitost metode izražena je kao iskorištenje (%). Za pripremu standardnih otopina za izradu kalibracijske krivulje u rasponu od 0 – 50 mg $NO_3^-$/L korišten je standard Orion 920706 Nitrate Standard 0.1 M $NO_3^-$(ThermoScientific, SAD). Za analizu je upotrjebljeno 50 mL uzorka ili standardne otopine uz dodatak 1 mL 1 N HCl. Pripremljeni uzorak je prebačen u kvarcne kivete, dimenzija1x1 cm te je izmjerena apsorbancija pri 220 nm na UV/ViS spektrofotometru Lambda 25 (Perkin Elmer, SAD) uz slijepu probu. Koncentracija nitrata izražena je kao miligrami $NO_3^-$po litri uzorka (mg $NO_3^-$/L).

## Rezultati i rasprava

Izvedbene značajke spektrofotometrijske metode određivanja nitrata prikazane su u Tablici 1. Metoda se pokazala linearnom u cijelom području ispitivanja uz koeficijent korelacije izračunat metodom linearne regresije od 0,9987. Dobiveni koeficijent korelacije zadovoljava preporuke za validaciju analitičkih metoda (Lazarić i Gašljević, 2002). Granica detekcije iznosi 0,31 mg $NO_3^-$/L, a granica kvantifikacije 0,94 mg $NO_3^-$/L što je značajno ispod granice detekcije propisane u Pravilniku (MZ, 2013b), a koja treba iznositi 10 % od maksimalno dopuštene koncentracije (M.D.K.), odnosno 5 mg $NO_3^-$/L. Preciznost metode ispitana je preko ponovljivosti mjerenja i međupreciznosti. Kod ponovljivosti mjerenja

relativno standardno odstupanje (RSD) iznosilo je 0,0329 %, a kod međupeciznosti 0,0532 %. Obje RSD vrijednosti značajno su niže od vrijednosti propisane u Pravilniku koja iznosi 10 % od M.D.K. (MZ, 2013b) i granicama prihvatljivosti za RSD vrijednosti prema procjeni AOAC ovisno o koncentraciji analita (Taverniers i sur., 2004). Procjena istinitosti spektrofotometrijske metode provedena je obogaćivanjem uzorka vode otopinama standarda poznatih koncentracija u cijelom području linearnosti, a izražena je preko iskorištenja (%). Dobivena iskorištenja iznosila su 101, 105 i 102 %. Srednja vrijednost iskorištenja u skladu je s granicama prihvatljivosti za iskorištenje metode ovisno o koncentraciji analita prema procjeni AOAC (Taverniers i sur., 2004), te zahtjevu Pravilnika za istinitost metode (MZ, 2013b).

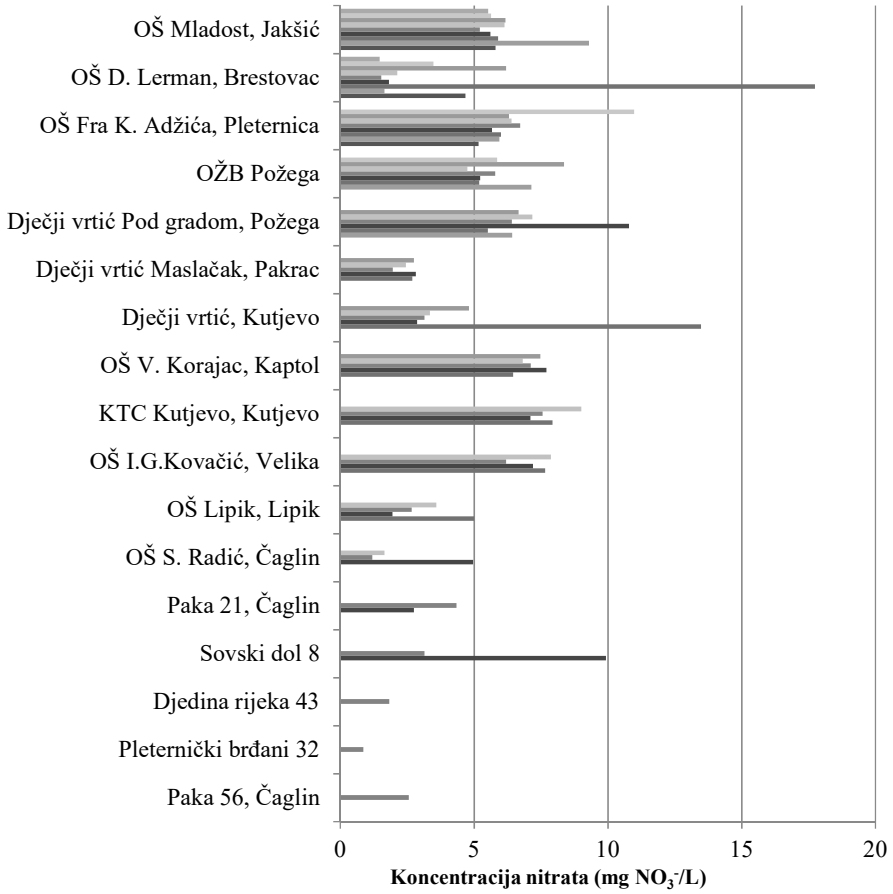
**Tablica 1.** Izvedbene značajke spektrofotometrijske metode određivanja nitrata
**Table 1.** Performance characteristics of spectrophotometric method for nitrate analysis

| **Izvedbena značajka** | **Spektrofotometrijska metoda** |
|---|---|
| **Linearnost** | |
| Raspon koncentracija (mg $NO_3^-$/L) | 0 – 50 |
| Koeficijent korelacije (k) | 0,9987 |
| **Granica detekcije** (mg $NO_3^-$/L) | 0,31 |
| **Granica kvantifikacije** (mg $NO_3^-$/L) | 0,94 |
| **Preciznost** | |
| Ponovljivost mjerenja, RSD (%) | 0,0329 |
| Međupreciznost, RSD (%) | 0,0532 |
| **Istinitost** | |
| Iskorištenje (%) | 101 – 105 |

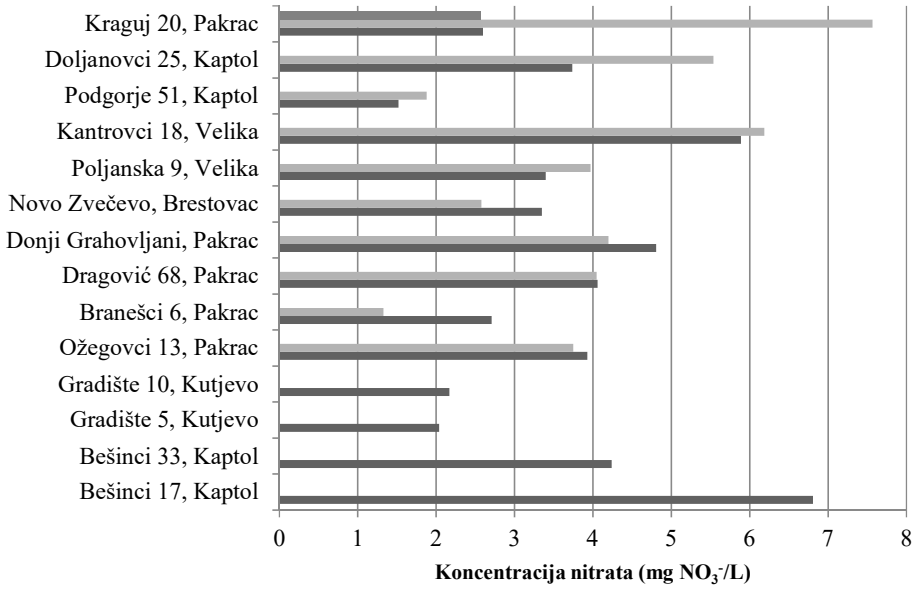
RSD –relativno standardno odstupanje (%)

Koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz javnog vodoopskrbnog sustava Požeško-slavonske županije u 2016. godini kretale su se od 0,87 mg $NO_3^-$/L do 17,74 mg $NO_3^-$/L (Slika 1), što je značajno niže od maksimalno dopuštene koncentracije prema Pravilniku (MZ, 2013b). Koncentracija nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz lokalnog vodoopskrbnog sustava iznosila je od 1,33 mg $NO_3^-$/L do 7,57 mg $NO_3^-$/L (Slika 2). Iako su koncentracije nitrata u vodi sa područja Požeško-slavonske županije dobivene u ovom radu niske, istraživanja koja su proveli Senta-Marić i sur. (2011) na uzorcima vode iz javnih zdenaca škola Požeško-slavonske županije, ukazuju na potrebu stalne kontrole kvalitete vode u vodoopskrbnim sustavima i zdencima. U 22 ispitivane škole se koristi voda iz zdenaca, a u jednoj iz lokalnog vodovoda. Prema rezultatima iz listopada 2010. godine u 7 škola neispravnost vode uzrokovali su povišeni nitrati gdje su rezultati iznosili preko 50 mg $NO_3^-$/L, a kao mogući izvor onečišćenja navode se blizina septičkih jama. Troha i sur. (2013) određivali su koncentraciju nitrata u vodama za piće iz privatnih zdenaca grada Požege. Uzorkovanje je vršeno ciljano na dvije lokacije. Obiteljske kuće smještene u blizini vinograda i druga lokacija obiteljske kuće smještene u blizini obradivih površina.

Koncentracije nitrata u 6 uzoraka bile su iznad maksimalno dozvoljene koncentracije od 50 mg $NO_3^-$/L. Povećane koncentracije nitrata posljedica su nepropisnog građenja zdenaca u blizini kanalizacijskog sustava, te nekontrolirano korištenje gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji.




**Slika 1.** Koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz javnog vodoopskrbnog sustava Požeško-slavonske županije u 2016. godini
**Fig. 1.** Nitrate concentrations in water for human consumption from public water system in Požega-Slavonia County in 2016




**Slika 2.** Koncentracije nitrata u vodi za ljudsku potrošnju iz lokalnih vodoopskrbnih sustava Požeško-slavonske županije u 2016. godini
**Fig. 2.** Nitrate concentrations in water for human consumption from local water systems in Požega-Slavonia County in 2016

## Zaključci

U 2016. godini, prema redovitom planu monitoringa vode za ljudsku potrošnju, provedena je analiza 101 uzorka vode sa područja Požeško-slavonske županije na obavezan parametar sukladnosti nitrati. Iako se Požeško-slavonska županija nalazi u ravničarskom kraju s puno obradivih površina, kvaliteta vode u javnoj i lokalnim vodoopskrbama udovoljava zahtjevima zakonske regulative, gledajući kemijski parametar nitrati. Uzrok povremenih onečišćenja podzemnih voda nitratima su najčešće poljoprivredne aktivnosti uslijed nepridržavanja preporuka dobre poljoprivredne prakse.

## Literatura

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) (2005): Standard Methods for the examination of water&wastewater, 21th Edition, American Public Health Association, Washington, USA, pp. 120-121.

Hill, M. J. (1991): Nitrates and Nitrites in Food and Water. Ellis Horwood Limited, Chichester, England.

Hrvatski sabor (HS) (2015): Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine 64/15.

Hrvatski sabor (HS) (2013): Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine 56/13.

Hrvatski zavod za javno zdravstvo (HZJZ) (2016): Zdravstveno-statistički ljetopis za 2015. godinu, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, HR, pp. 341.

Kodamatani, H., Yamazaki, S., Saito, K., Tomiyasu, T., Komatsu, Y. (2009): Selective Determination Method for Measurement of Nitrite and Nitrate in Water Samples Using High-Performance Liquid Chromatography with Post-Column Photochemical Reaction and Chemiluminescence Detection. *J. Chrom. A* 1216 (15), 3163-3167.

Lazarić, K., Gašljević, V. (2012): Validacija analitičkih metoda. Hrvatsko mjeriteljsko društvo, Zagreb, Hrvatska.

Mayer, D. (2008): Svjetske zalihe vode na početku XXI. stoljeća. U: Geopolitički aspekti nafte i vode, Centar za politološka istraživanja, Zagreb, Hrvatska, pp. 133-154.

Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske (MZ) (2015): Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 128/15.

Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske (MZ) (2013a): Pravilnik o izmjenama Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 141/13.

Ministarstvo zdravlja Republike Hrvatske (MZ) (2013b): Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 125/13.

Pavlinić Prokurica, I., Bevardi, M., Medić, H., Vidaček, S., Marušić, N., Kolarić Kravar, S. (2010): Nitriti i nitrati kao prekursori N-nitrozamina u paštetama u konzervi. *Meso*12 (6), 322-332.

Senta-Marić, A., Petrović, I., Andabaka, D., Mikšik, D., Penava, A., Nakić, D. (2011): Vodoopskrba područnih škola u Požeško-slavonskoj županiji. U: XV Znanstveno-stručni skup Voda i javna vodoopskrba,Dadić, Ž. (ur.), Vinkovci, Hrvatska, pp. 169-176.

Troha, F., Penava, A., Zachert-Čuljak, I. (2013): Spektrofotometrijsko određivanje nitrata u vodama za piće iz privatnih zdenaca grada Požege. U: XIV. Ružičkini dani DANAS ZNANOST-SUTRA TEHNOLOGIJA-Zbornik radova, Jukić, A. (ur.), Zagreb i Osijek, Hrvatska, pp. 300-405.

Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E. (2004): Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends Anal.Chem.* 23 (8), 535-552.

Tolić, S. 2015. *Značaj vode i vodnih resursa za opstanak planeta Zemlje*. http://www.stampar.hr/hr/povodom-svjetskog-dana-voda-22-ozujka-2015-znacaj-vode-i-vodnih-resursa-za-opstanak-planete-zemlje. Pristupljeno 15.12.2016.

Vasić-Rački, Đ. (2010): Nitriti i nitrati. U: Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, Hrvatska agencija za hranu, Osijek, Hrvatska, pp. 77-81.

Vijeće Europske Unije (1998): Direktiva Vijeća 98/83/EZ od 03. studenoga 1998. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju. *Sl. list Eur. Unije* L330, 32-54.

Vijeće Europske Unije (2013): Direktiva Vijeća 2013/51/EURATOM od 22. listopada 2013. o utvrđivanju zahtjeva za zaštitu zdravlja stanovništva od radioaktivnosti u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju. *Sl. list Eur. Unije* L296, 12-21.

World Health Organization (WHO) (2011): Guidelines for Drinking-waterQuality, World Health Organisation, Geneva, Switzerland.

# NITRATES IN WATER IN POŽEGA-SLAVONIA COUNTY AS DETERMINED BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

**Ariana Penava[1], Mato Matijević[1], Ivana Flanjak[2]**

*[1]Instutite of Public Health Požega-Slavonia County, Županijska 9, 34000 Požega, Croatia*
*[2]Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia*

*professional paper*

## Summary

Water safety determination implies regular analysis of microbiological and chemical parameters of compliance which are specified by the legal regulations. One of the obligatory chemical parameters, which are analysed during the regular monitoring, are the nitrates. UV spectrophotometric screening method 4500-$NO_3^-$ was used to determine the nitrate concentration in water. The method used here was validated through linearity, precision, trueness as well as the limits of detection and quantification. The used method was found to be fit for the purpose. According to the annual water monitoring programme of Požega-Slavonia County, 101 water samples from public and local water supply systems were analysed for nitrates. The nitrate concentrations, measured in the analysed samples, were considerably lower than maximum permissible value that is set to 50 mg $NO_3^-$/L. According to the results, water for human consumption in the Požega-Slavonia County, considering the nitrate parameter, is in compliance with legal requirements.

*Keywords*: public water system, local water system, nitrates, spectrophotometric method, monitoring

# ANALIZA ODSTUPANJA VRIJEDNOSTI POKAZATELJA KAKVOĆE OTPADNE VODE POMOĆU RAPS METODE

UDK: 628.3

**Anita Ptiček Siročić[1], Bojan Đurin[1*], Nada Glumac[2], Lucija Nađ[1]**

[1]*Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska*
[2]*Međimurske vode d. o. o., Matice hrvatske 10, 40000 Čakovec, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Kako bi se zaštitili prirodni vodni sustavi, komunalne otpadne vode prije ispuštanja u okoliš moraju udovoljiti određenim uvjetima kakvoće. Zahvati u svrhu korištenja voda ujedno su mjesta čovjekove intervencije u hidrološki ciklus jer voda više ne slijedi zakone hidrološkog ciklusa, nego se podvrgava zakonima ljudskih htijenja. Odgovarajuća obrada otpadnih voda znači korištenje fizikalnih, kemijskih i/ili bioloških procesa pri čemu obrađena voda nakon ispuštanja ne narušava dobro stanje vodoprijemnika. Pokazatelji kakvoće otpadne vode u većini slučajeva definiraju niz u određenom vremenskom periodu. Analizom vremenskih nizova pojedinih pokazatelja kakvoće otpadne vode primjećuju se nepravilni trendovi njihovih vrijednosti, stoga je potrebno koristiti određene metode za utvrđivanje njihovog stvarnog stanja. U tu svrhu se često primjenjuje RAPS (*Rescaled Adjusted Partial Sums*) metoda, koja se koristi za utvrđivanje slučajnih i sustavnih pogrešaka u svakom vremenskom nizu, a samim time i u nizu vrijednosti pokazatelja kakvoće otpadne vode. Cilj ovog rada je istražiti nepravilnosti u vrijednostima određenih pokazatelja kakvoće otpadne vode, što u konačnici ukazuje na moguće probleme tijekom postupaka pročišćavanja otpadnih voda. RAPS metodom moguće je okarakterizirati niz pojedinih parametara s ciljem procjene kakvoće pročišćene vode i efikasnosti primjene uređaja za pročišćavanje.

*Ključne riječi:* kakvoća otpadne vode, pokazatelji kakvoće vode, uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, RAPS metoda

## Uvod

Otpadne vode su prirodne ili pročišćene vode (tehnološke otpadne vode, sanitarne otpadne vode, komunalne otpadne vode, oborinske otpadne vode...) koje se koriste za određenu namjenu ovisno o kakvoći vode koja predstavlja mjeru upotrebljivosti vode. Pročišćavanje otpadnih voda provodi se zbog smanjenja onečišćenja do onih količina ili koncentracija s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prijemnike postaju neopasne za život i ljudsko zdravlje te ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu (onečišćenje vodnih sustava). Pročišćavanje otpadnih voda provodi se najčešće u nekoliko stupnjeva, odnosno sastoji se od preliminarnog pročišćavanja i tri stupnja pročišćavanja. Preliminarno pročišćavanje uključuje mehaničko uklanjanje krutih otpadnih tvari, šljunka, pijeska i masnoća što se

[*]bojan@gfv.hr

postiže pomoću rešetanja, pjeskolova i mastolova. Prvi stupanj pročišćavanja uključuje fizikalno-kemijsko pročišćavanje procesima koagulacije, flokulacije i taloženja (smanjenje $BPK_5$ za 40 %), a zatim slijedi biološko pročišćavanje otpadnih voda, odnosno drugi stupanj pročišćavanja. U ovom stupnju uklanjaju se mikroorganizmi biološkim procesima u aeriranim spremnicima s aktivnim muljem (smanjenje $BPK_5$ za 75-95 %) i procesima anaerobne razgradnje. Tercijarno pročišćavanje je postupak biološkog uklanjanja dušika procesima nitrifikacije i denitrifikacijete fosfora pomoću fosfat akumulirajućih mikroorganizama. Kemijski pokazatelji kakvoće voda koji se najčešće prate su kemijska potrošnja kisika (KPK), biološka potrošnja kisika ($BPK_5$) i suspendirane tvari. Biološka potrošnja kisika predstavlja količinu kisika potrebnu da se razgradi biološki razgradiva organska i/ili anorganska tvar u vodi posredstvom aerobnih mikroorganizama tijekom 5 dana pri 20 °C, a izražava se u $mgO_2$/l. U sastavu otpadne vode nalaze se i tvari koje ometaju biokemijske postupke razgradnje organske tvari pa se količina organskih tvari točnije izražava pokazateljem KPK koji se također izražava u mg $O_2$/l. Suspendirane tvari su tvari organskog ili anorganskog porijekla koje se pod određenim uvjetima uklanjaju filtracijom ili centrifugiranjem (Tedeschi, 1997; Tušar, 2009).
Primjenom statističke metode RAPS u vremenskim nizovima pokazatelja kakvoće otpadne vode mogu se ispitati podnizovi originalnog niza tražeći određena odstupanja, odnosno utjecaj koji je doprinio određenom odstupanju u vrijednostima pojedinog pokazatelja kakvoće vode. Mogući utjecaji promjene kakvoće vode su sušna razdoblja godine (smanjenje oborina), razdoblja godišnjih odmora (smanjenje ili povećanje hidrauličkog opterećenja/dotoka na uređaj u odnosu na projektirane veličine) te poremećaji u radu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Također treba uzeti u obzir povezanost pojedinih faktora, odnosno međusobne odnose hidrauličkih opterećenja, oborina, klimatske promjene, navike stanovništva, karakteristike proizvodnje i industrije, vodovodne i kanalizacijske mreže, itd. Cilj ovog rada je pomoću RAPS metode, koja dosad nije primjenjivana u svrhu analiziranja kakvoće otpadne vode, ispitati nepravilnosti u vrijednostima određenih pokazatelja kakvoće vode na primjeru uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Čakovcu.

## Metodologija

*Određivanje kemijskih pokazatelja kakvoće voda*

U pravilu, na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda mjeri se, odnosno bilježi, ulazna i izlazna količina i kakvoća otpadne vode. Pri tome se mjere vrijednosti čitavog niza pokazatelja kao što su temperatura, pH, KPK, $BPK_5$, suspendirane tvari, suha tvar, taložive tvari, kisik, fosfor, dušik i dr. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Čakovec predviđen je za II. stupanj pročišćavanja otpadnih voda. Za II. stupanj pročišćavanja, Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/2013, 43/2014, 27/2015, 3/2016) propisano je određivanje KPK, $BPK_5$ i suspendiranih tvari, stoga će u ovom radu analiza biti provedena upravo na ova tri navedena pokazatelja kakvoće otpadnih voda. Vrijednosti

navedenih pokazatelja kakvoće otpadne vode (KPK, $BPK_5$ i suspendirane tvari) na uređaju za pročišćavanje nisu konstantne vrijednosti jer ovise o antropogenim aktivnostima i klimatskim uvjetima. Samim time, vrijednosti ovih pokazatelja razlikuju se pri svakom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda.

*RAPS metoda*

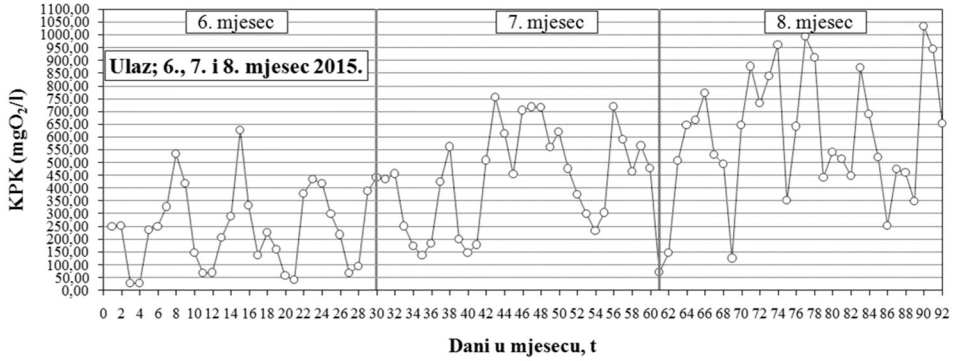
Metoda RAPS (*Rescaled Adjusted Partial Sums*) zasnovana je na analizi vremenske raspodjele otjecanja metodom sumarne krivulje odstupanja. Vizualni grafički prikaz zasnovan na RAPS transformaciji pogodan je jer omogućava prevladavanje malih sustavnih i slučajnih promjena, grešaka i varijabilnosti u analiziranom vremenskom nizu. Grafički prikaz RAPS-a upućuje na postojanje više podrazdoblja sa sličnim karakteristikama, većeg broja trendova, naglih skokova ili padova vrijednosti, neregularnih fluktuacija, postojanje periodičnosti u analiziranom vremenskom nizu, itd. Izraz za proračun RAPS-a definiran je pomoću izraza (1):

$$RAPS_k = \sum_{t=1}^{k} \frac{Y_t - \overline{Y}}{S_Y} \tag{1}$$

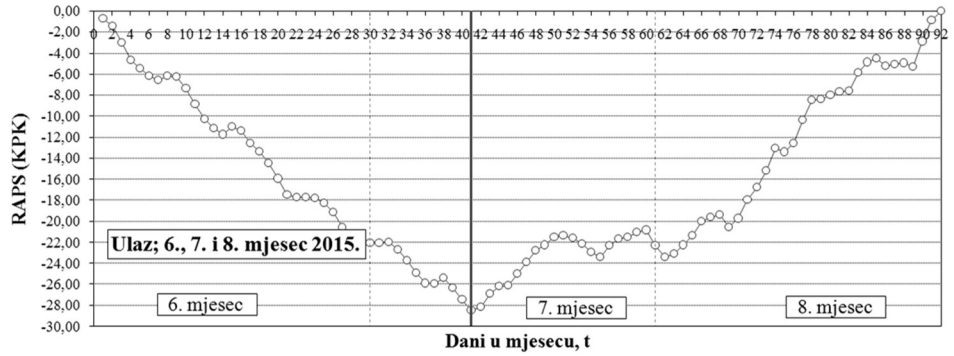
pri čemu je $Y_t$ prosječna vrijednost cijeloga razmatranog vremenskog niza, $S_Y$ je standardna devijacija istog niza, $n$ je broj podataka u vremenskom nizu, dok ($k$ = 1, 2…, $n$) predstavlja brojač tijekom sumiranja (Bonacci, 2010; Bucci i sur., 2015). Grafički prikaz $RAPS_k$ vrijednosti tijekom vremena očito i nedvosmisleno ukazuje na postojanje pravilnosti u fluktuacijama analiziranog parametra $Y_t$, koji u ovom slučaju predstavlja vrijednost određenog pokazatelja kakvoće otpadne vode. Nakon utvrđivanja postojanja (ili nepostojanja) podnizova unutar zadanog niza, daljnji postupak je određivanje linearnog trenda tog podniza i po potrebi uobičajena statistička obrada, odnosno izračun statističkih parametara.

## Rezultati i rasprava

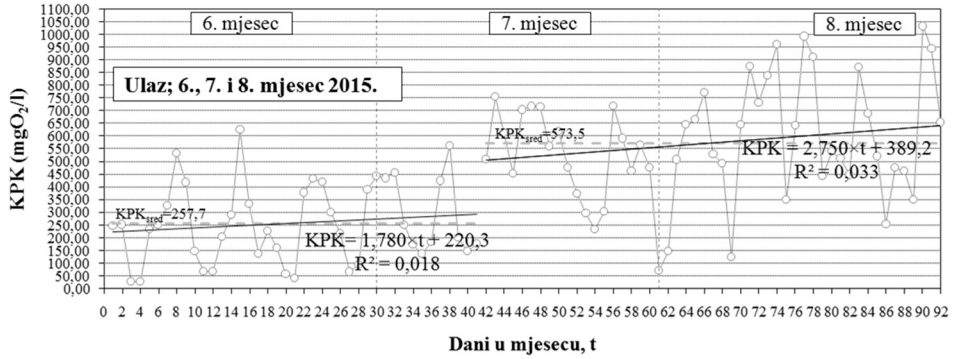
U ovom su radu analizirane vrijednosti pokazatelja KPK, $BPK_5$ i suspendiranih tvari za svaki dan tijekom ljetnih mjeseci (lipanj, srpanj, kolovoz) za 2015. godinu, izmjerene na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Čakovec (Međimurske vode, 2016). Navedeni pokazatelji su u određenoj međusobnoj ovisnosti, stoga ih je za pravilnu interpretaciju potrebno analizirati zajedno. U nastavku će se za pokazatelje KPK, $BPK_5$ i suspendirane tvari za lipanj, srpanj i kolovoz 2015. godine prikazati njihove ulazne vrijednosti, nakon toga vizualni prikaz RAPS-a te na kraju dobiveni podnizovi (Slike 1-18), za ulazne i izlazne vrijednosti pokazatelja kakvoće ulazne i izlazne otpadne vode.



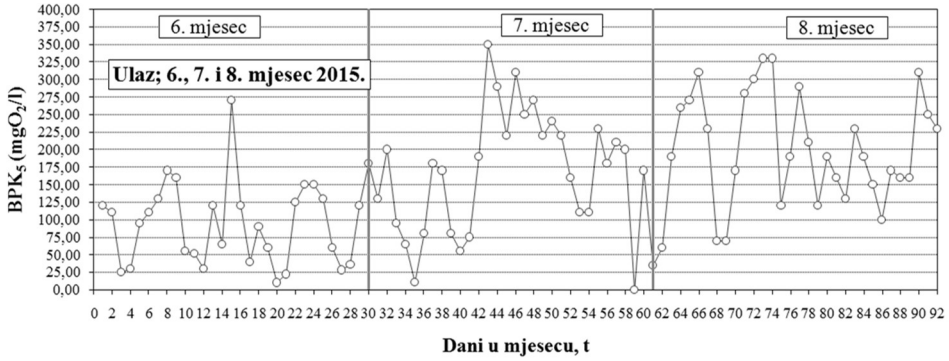

**Slika 1.** Ulazne vrijednosti KPK za 2015. godinu
**Fig. 1.** Input values of the COD in 2015



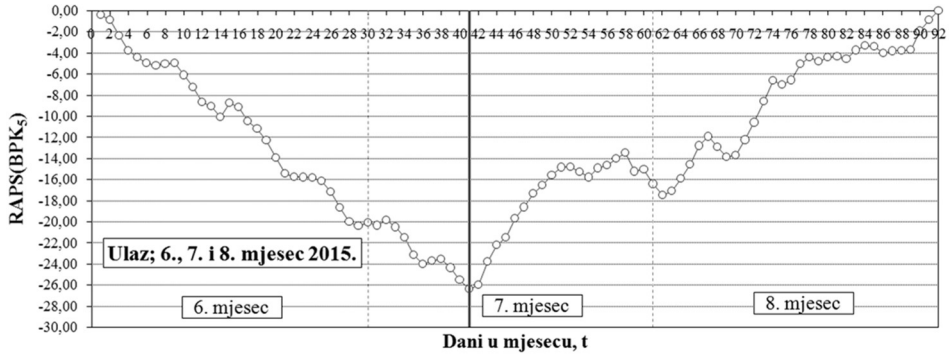

**Slika 2.** RAPS za ulazne vrijednosti KPK za 2015. godinu
**Fig. 2.** RAPS of the input values of COD in 2015



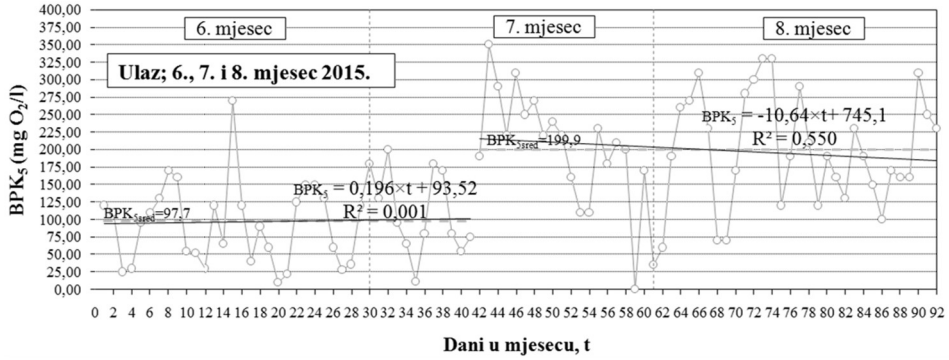

**Slika 3.** Dobiveni podnizovi za ulazne vrijednosti KPK za 2015. godinu
**Fig. 3.** Obtained subsequences of the input values of COD in 2015



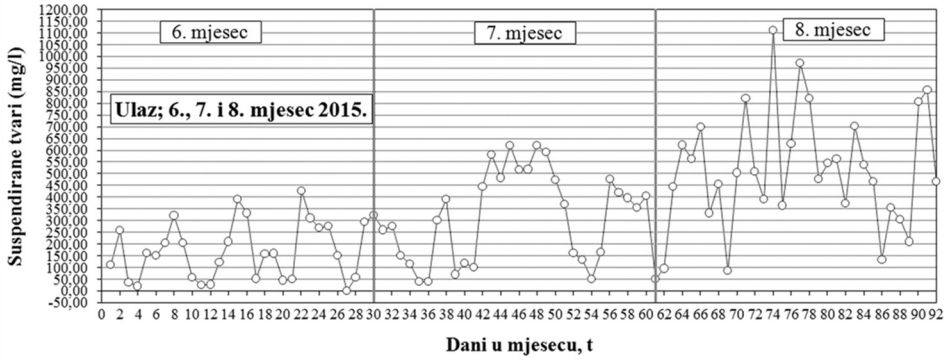

**Slika 4.** Ulazne vrijednosti $BPK_5$ za 2015. godinu
**Fig. 4.** Input values of $BOD_5$ in 2015



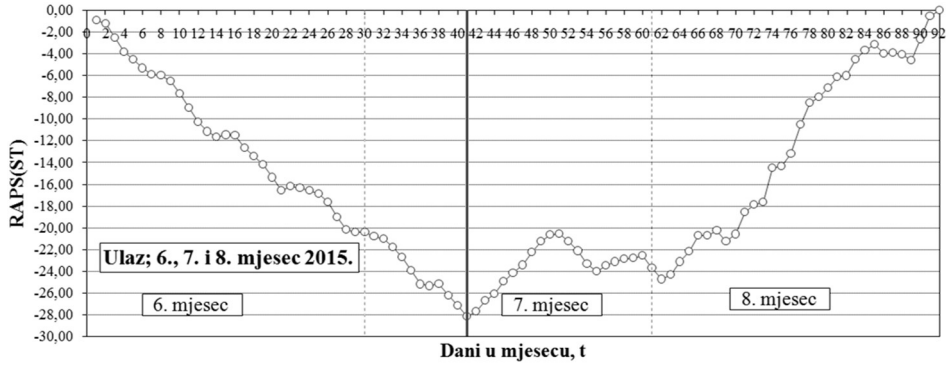

**Slika 5.** RAPS za ulazne vrijednosti $BPK_5$ za 2015. godinu
**Fig. 5.** RAPS of the input values of $BOD_5$ in 2015



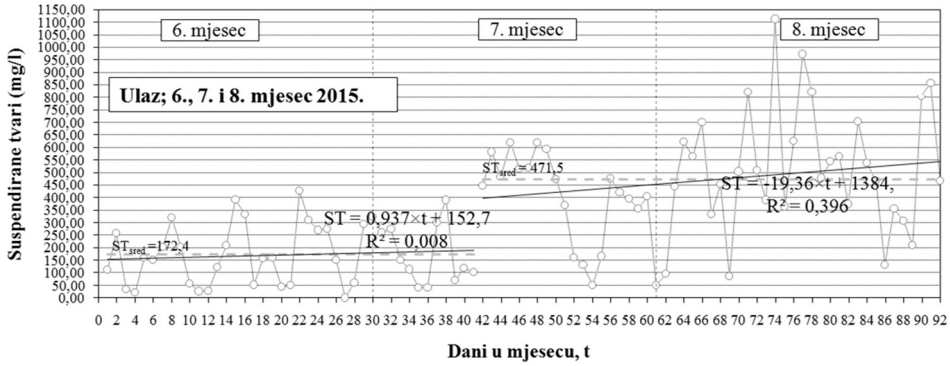

**Slika 6.** Dobiveni podnizovi za ulazne vrijednosti $BPK_5$ za 2015. godinu
**Fig. 6.** Obtained subsequences of the input values of $BOD_5$ in 2015



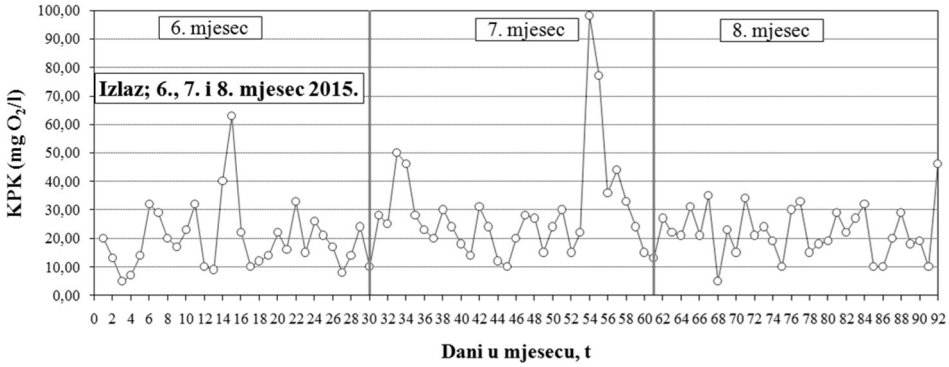

**Slika 7.** Ulazne vrijednosti suspendiranih tvari za 2015. godinu
**Fig. 7.** Input values of the suspended matter in 2015



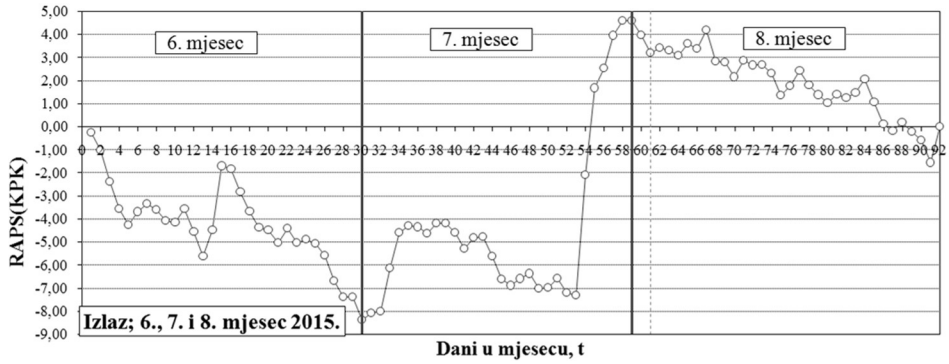

**Slika 8.** RAPS za ulazne vrijednosti suspendiranih tvari za 2015. godinu
**Fig. 8.** RAPSof the input values of suspended matter in 2015



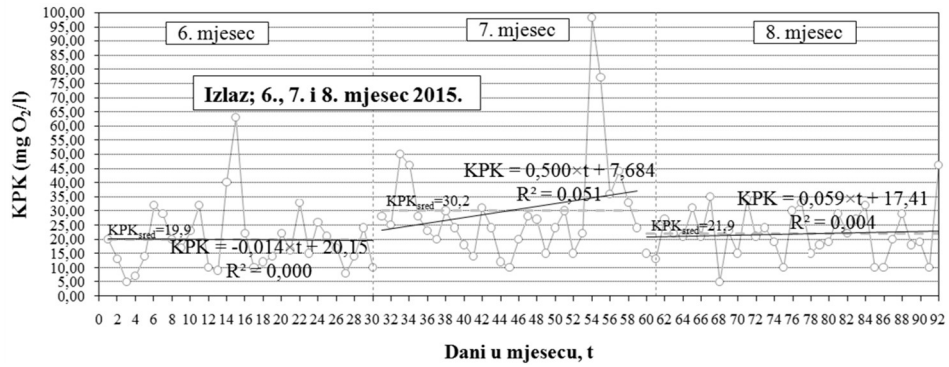

**Slika 9.** Dobiveni podnizovi za ulazne vrijednosti suspendiranih tvari za 2015. godinu
**Fig. 9.** Obtained subsequences of the input values of suspended matter in 2015



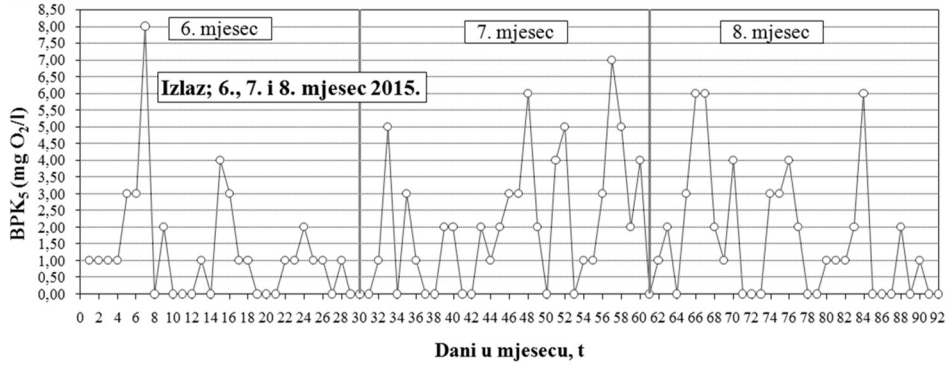

**Slika 10.** Izlazne vrijednosti KPK za 2015. godinu
**Fig. 10.** Output values of the COD in 2015



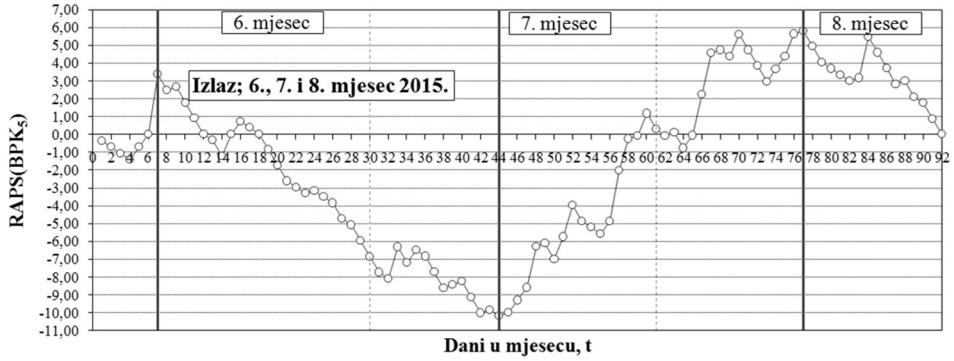

**Slika 11.** RAPS za izlazne vrijednosti KPK za 2015. godinu
**Fig. 11.** RAPS of the output values of COD in 2015



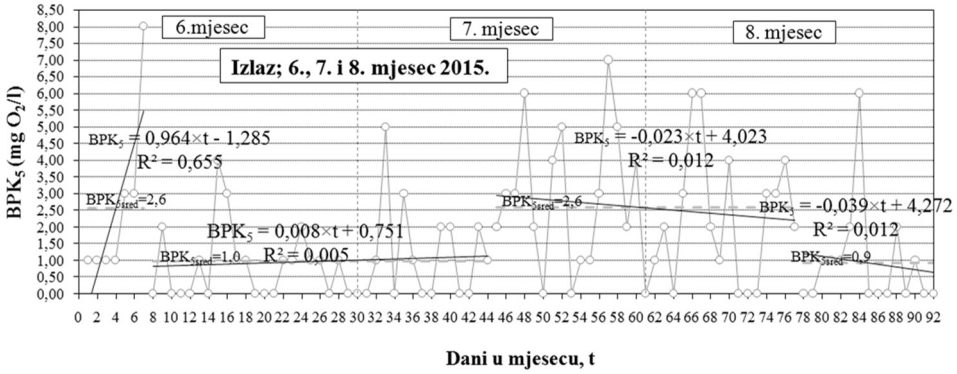

**Slika 12.** Dobiveni podnizovi za izlazne vrijednosti za KPK za 2015. godinu
**Fig. 12.** Obtained subsequences of the output values of COD in 2015



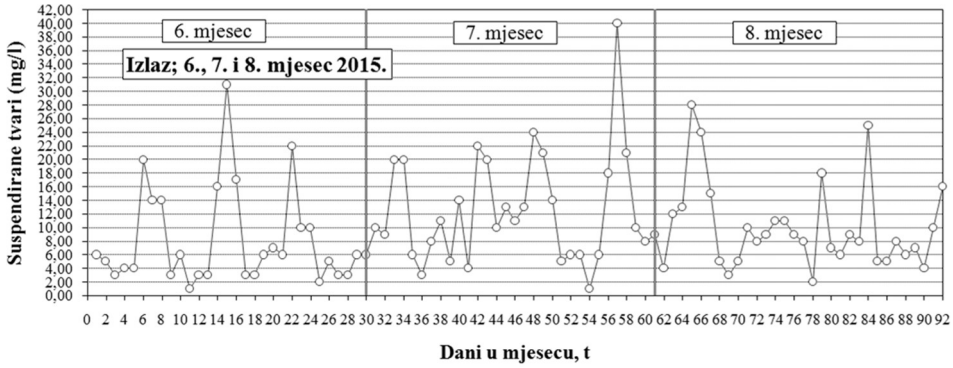

**Slika 13.** Izlazne vrijednosti $BPK_5$ za 2015. godinu
**Fig. 13.** Output values of the $BOD_5$ in 2015



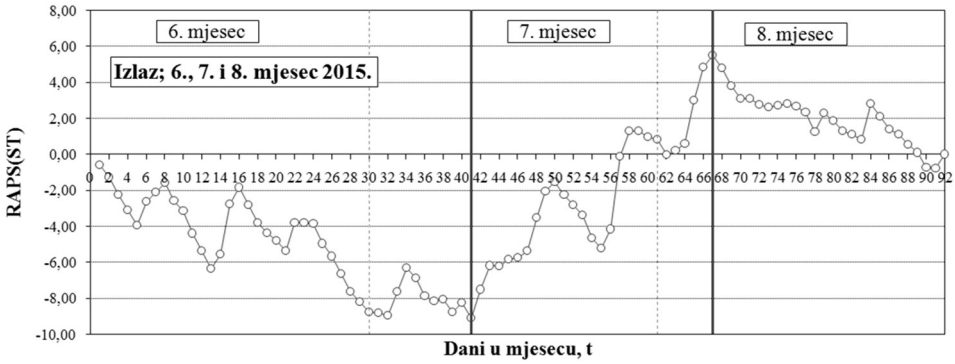

**Slika 14.** RAPS za izlazne vrijednosti $BPK_5$ za 2015. godinu
**Fig. 14.** RAPS of the output values of $BOD_5$ in 2015



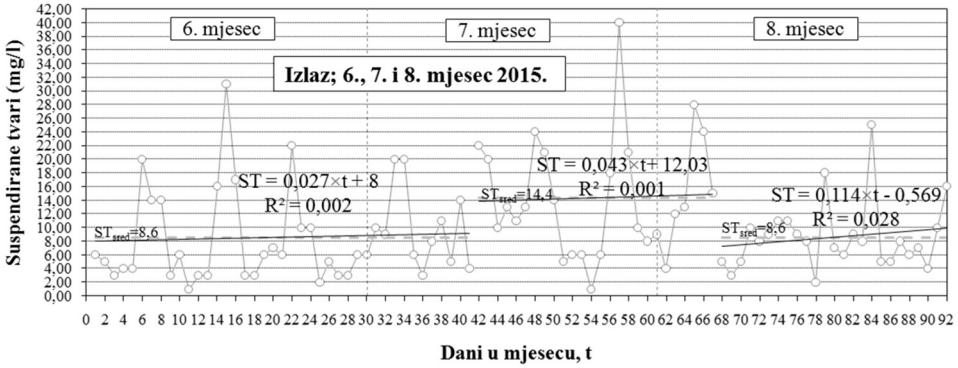

**Slika 15.** Dobiveni podnizovi za izlazne vrijednosti za $BPK_5$ za 2015. godinu
**Fig. 15.** Obtained subsequences of the output values of $COD_5$ in 2015




**Slika 16.** Izlazne vrijednosti suspendiranih tvari za 2015. godinu
**Fig. 16.** Output values of the suspended matter in 2015




**Slika 17.** RAPS za izlazne vrijednosti za suspendirane tvari za 2015. godinu
**Fig. 17.** RAPS of the output values of suspended matter in 2015




**Slika 18.** Dobiveni podnizovi za izlazne vrijednosti suspendiranih tvari za 2015. godinu
**Fig. 18.** Obtained subsequences of the output values of suspended matter in 2015

Iz prikaza dobivenih rezultata analize RAPS-a, provedene na ulaznim i izlaznim vremenskim nizovima analiziranih pokazatelja kakvoće otpadnih voda (KPK, $BPK_5$, suspendirane tvari), za sve godine vidljivo je da ulazni nizovi sadrže izraženije podnizove s obzirom na njihove srednje vrijednosti i trendove povećanja odnosno smanjenja vrijednosti. Izlazni podnizovi nisu toliko izraženi s obzirom na prethodno navedeno. Koeficijenti determinacije $R^2$ nisu značajni s obzirom na svoju veličinu, naročito kod izlaznih podnizova, dok su kod ulaznih podnizova u pravilu veći. Budući da su na ostalim podnizovima vrijednosti $R^2$ još manje, a u velikom broju slučajeva i približno jednake 0, zaključuje se da pretpostavljeni i određeni linearni trendovi dobivenih podnizova nemaju opravdanje, kao i definiranje drugih trendova. Primjećuje se što su nizovi kraći, vrijednosti $R^2$ su veće. Ovo opažanje podrazumijeva da je svakako potrebno proračunati RAPS za nizove pokazatelja dulje od tri mjeseca, tako da se mogu dobiti konkretniji zaključci. U usporedbi s ulaznim podnizovima, izlazni podnizovi ne osciliraju u toj mjeri s obzirom da izražavaju izlaznu kakvoću otpadne vode. Navedeno se opravdava činjenicom da je na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda kvalitetno provedena obrada ulazne otpadne vode tj. pročišćavanje otpadne vode, što je vidljivo iz smanjenih izlaznih vrijednosti pokazatelja KPK, $BPK_5$ i suspendiranih tvari.

## Zaključci

Provedenom analizom, odnosno primijenjenom metodologijom opravdano je korištenje metode RAPS. Uobičajene analize trendova jedino omogućuju nepotpunu procjenu karakteristika promatranog vremenskog niza, a samim time nepouzdane i pogrešne zaključke. Primjena metode RAPS-a omogućava kompletniji uvid u nepravilnosti, poremećaje i diskontinuitete vremenskih nizova svakog pokazatelja, pa tako i pokazatelja kvalitete otpadne vode. RAPS daje mogućnost analize onog dijela vremenskog niza koji je problematičan, dok trend cijelog vremenskog niza to ne omogućava. Naprotiv, u većini slučajeva trendovi ne ukazuju odnosno ne upozoravaju na potencijalni problem koji se javlja u određenom dijelu vremenskog niza. Navedeno omogućava bržu i svrsishodniju analizu, usmjeravanje na konkretni problem kao i bržu reakciju u svrhu intervencije i otklanjanja primijećenog problema, što je iznimno važno u svakoj grani ljudske djelatnosti, a samim time i u hidrotehnici, tj. pročišćavanju otpadnih voda.
Nije potrebno naglašavati da svaki podtrend, odnosno prekid zadanog niza pokazatelja kakvoće otpadne vode ukazuje na moguću nepravilnost odnosno poremećaj rada uređaja za pročišćavanje, naročito ako su te vrijednosti iznad MDK. Navedeno može podrazumijevati puknuće pojedinog cjevovoda ili tehnološkog elementa odnosno neispravnost pojedinih građevinskih, elektrotehničkih ili strojarskih elemenata/dijelova sustava na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda, pogrešku zaposlenika na uređaju odnosno u laboratoriju, pogrešno rukovanje ili upravljanje pojedinim sklopovima, a također i na moguću sabotažu. Prikazana metodologija odnosno primjena RAPS metode može značajno pomoći u analizi odnosno nadzoru nad radom uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, budući da

najjednostavniji postupci koji se danas koriste, a to su prikaz i analiza trenda, ne mogu dati takvu sliku problema kao što ga daje RAPS metoda.

Ovaj rad bio je zamišljen kao znanstveni pristup problematici pokazatelja kakvoće otpadne vode s konkretnom primjenom, no u konačnici se uspostavilo da se radi o iznimno složenom problemu koji ovisi o prirodnim i antropogenim utjecajima, a kao prethodno priopćenje predstavlja motivaciju za daljnja istraživanja. Pri tome bi svakako trebalo povećati trajanje analiziranog vremenskog niza s tri ljetna mjeseca (lipanj, srpanj i kolovoz) na cijelu godinu i za niz od najmanje deset godina. Također je potrebno uključiti i ostale prirodne i antropogene pokazatelje poput temperature i vlažnosti zraka te u obzir uzeti i analize životnih navika, standarda i režima življenja stanovništva. Potrebno je provesti kvantitativnu analizu (mjerenje protoka i određivanje zakonitosti njegove promjene) kao i kvalitativnu analizu (vrsta i sastav) otpadne vode koja dolazi na uređaj za pročišćavanje otpadnih voda. Osim tri pokazatelja koji su se analizirali u ovom radu (KPK, $BPK_5$ i suspendirane tvari), potrebno je uzeti u obzir i ostale pokazatelje kakvoće vode kao što su temperatura, pH, suha tvar, ukupni dušik i fosfor, itd., što bi dalo bolji uvid odnosno stvorilo stvarniju sliku analizirane problematike. Također je potrebno zasebno analizirati svaki dio uređaja za pročišćavanje otpadnih voda s obzirom na navedene pokazatelje. Svakako bi bilo dobro usporediti dobivene rezultate odnosno zaključke sa zaključcima dobivenim analizom rada sličnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (s obzirom na način pročišćavanja i veličinu naselja odakle pristižu otpadne vode), npr. sa uređajem u Varaždinu. Time bi se dodatno potkrijepili (ili opovrgnuli) dobiveni zaključci. Ovakve analize provele bi se i na većim i složenijim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (npr. Zagreb, Koprivnica, itd.), kao i uređajima za pročišćavanje tehnoloških otpadnih voda industrijskih pogona s međusobnim usporedbama.

Sve navedeno podrazumijeva uključenje velikog broja znanstvenika i stručnjaka različitih profila i struka, što daje dodatnu dimenziju i značaj ovom radu odnosno prikazanoj metodologiji. Dobivene spoznaje imat će konkretnu primjenu prvenstveno tehnolozima otpadnih voda koji rade na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda, a nakon toga i projektantima ovakvih uređaja.

## Literatura

Bonacci, O. (2010). Analiza nizova srednje godišnje temperature zraka u Hrvatskoj. *Građevinar,* 62 (9).

Bucci, A.; Petrella, E.; Naclerio, G.; Allocca, V. (2015) Microorganisms as contaminants and natural tracers: a 10-yearresearch in some carbonate aquifers (southern Italy). *Environ. Earth Sci.* 74, 1, 173–184.

Međimurske vode (2016). Ulazni i izlazni pokazatelji kakvoće otpadne vode za 2013., 2014. i 2015. godinu na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Čakovec. Čakovec: Međimurske vode.

Narodne Novine (2013). Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. br. 80, Zagreb.

Narodne Novine (2014). Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. br. 43, Zagreb.

Narodne Novine (2015). Pravilnik o izmjeni i dopuni Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. br. 27, Zagreb.
Narodne Novine (2016). Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. br. 3, Zagreb.
Tedeschi, S. (1997). Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb.
Tušar, B. (2009). Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen, Zagreb.

# VARIANCE ANALYSIS OF QUALITY INDICATORS VALUES OF WASTEWATER BY RAPS METHOD

**Anita Ptiček Siročić[1], Bojan Đurin[1], Nada Glumac[2], Lucija Nađ[1]**

[1]*University of Zagreb, Faculty of Geotehnical Engineering, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Croatia*
[2]*Međimurske vode d. o. o., Matice hrvatske 10, 40000 Čakovec, Croatia*

*professional paper*

## Summary

In order to protect the quality of the natural water system, certain conditions need to be complied with before municipal wastewater is released into the environment. Procedures for different water purposes are also places of human intervention into hydrological cycle because water does not follow the rules of hydrological cycle anymore but it is subjected to the laws of human aspiration. Appropriate processing of wastewater includes physical, chemical and/or biological processes where by processed water does not violate condition of the water recipient after it has been released. Indicators of wastewater quality in most cases define a range in a specific period. By analysing timeline of the individual quality indicators of wastewater, irregular trends of their values have been noticed, so it is necessary to use certain methods to determine actual state of the water system. For this purpose, RAPS (*Rescaled Adjusted PartialSums*) method is used. This method determines accidental and systematic mistakes in each time series and in that way shows a range of quality indicators of wastewater. The purpose of this paper is to investigate irregularities in values of certain quality indicators of wastewater, which ultimately indicate possible problems during the wastewater purification treatments. With RAPS method, it is possible to follow the series of particular parameters to assess the quality of treated water and the efficiency of treatment plants.

*Keywords:* quality of wastewater, quality indicators of water, wastewater plant, RAPS method

# VALIDACIJA ANALITIČKE METODE ZA ODREĐIVANJE UKUPNOG DUŠIKA (TN) U OTPADNIM VODAMA

UDK: 628.3 : 543.272.3
004.415.5

**Hrvoje Sučić*, Vera Santo, Suzana Ćavar, Marika Kralj, Dario Kolarić, Hrvoje Babić**

*Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Služba za zdravstvenu ekologiju, Franje Krežme 1, 31000 Osijek, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Određivanje ukupnog dušika (TN) neizostavni je parametar gotovo svake analize otpadne vode. Dušik kao plin nalazi se u atmosferi, a pri posebnim uvjetima (električno pražnjenje, sijevanje) oksidira se u dušikov oksid te ispiranjem atmosfere, oborinskom vodom dospijeva u vodne sustave, no najveći dio dušikovih spojeva u vodi nastaje kao ishod razgradnje organske tvari. Obogaćivanje vode hranjivim tvarima, spojevima dušika, koji uzrokuju ubrzani rast algi i viših oblika biljnih vrsta dovodi do neželjenog poremećaja ravnoteže organizama u vodi i promjene stanja voda. Validacija je postupak dokazivanja prikladnosti analitičke metode za točno određenu namjenu. Cilj istraživanja bio je provesti validaciju analitičke metode za određivanje TN u otpadnim vodama na analizatoru ukupnog dušika s kemiluminiscentnim detektorom, koji omogućava detekciju puno nižih koncentracija ukupnog dušika u uzorku, u odnosu na druge metode. Validacijom su ispitani slijedeći parametri: linearnost, granica kvantifikacije i detekcije, preciznost te istinitost. Svi navedeni parametri nalaze se u kriteriju prihvatljivosti, stoga metoda odgovara zadanoj namjeni.

*Ključne riječi:* ukupni dušik, validacija, otpadne vode

## Uvod

Dušik kao plin nalazi se u atmosferi, a pri posebnim uvjetima (električno pražnjenje, sijevanje) oksidira se u dušikov oksid te ispiranjem atmosfere, oborinskom vodom dospijeva u vodne sustave. Određene vrste algi, bakterija i biljaka uzimaju dušik iz atmosfere, no najveći dio dušikovih spojeva u vodi nastaje kao ishod razgradnje organske tvari. Ispiranjem poljoprivrednih zemljišta u vodne sustave unose se dodatne količine dušikovih spojeva (Metcalf i Eddy, 1991). Eutrofikacija je obogaćivanje vode hranjivim tvarima, spojevima dušika i fosfora, koji uzrokuju ubrzani rast algi i viših oblika biljnih vrsta što dovodi do neželjenog poremećaja ravnoteže organizama u vodi i promjene stanja voda. Postupci razgradnje organske tvari od amonijaka, preko nitrita do nitrata zbivaju se u vodnim sustavima gdje postoje dovoljne količine otopljenog kisika. Uslijed potrošnje kisika u postupku nitrifikacije dolazi do smanjenja količine otopljenog kisika u vodi. Tada započinju

*s_hrvoje@hotmail.com

procesi denitrifikacije, a obavljaju ih anaerobi i heterotrofni organizmi (Tedeschi, 1997). Uvođenjem veće količine hranjivih tvari čije je porijeklo iz gradskih i industrijskih otpadnih voda te oborinskih voda s poljoprivrednih površina može doći do značajnog poremećaja prirodne biološke ravnoteže u vodnim sustavima (Welch, 1980).

*Važnost određivanja ukupnog dušika (TN) u otpadnoj vodi*

Ukupni dušik je esencijalna hranjiva tvar za biljke i životinje. Najznačajniji oblici ukupnog dušika u otpadnoj vodi su: kao živa tvar, kao proizvod žive tvari te kao proizvod raspadanja mrtve organske tvari. Izvori iz kojih dospijeva u vodne sustave uključuju: postrojenja za tretiranje otpadnih voda, izljeve iz pognojenih polja i njiva te industrijski otpad. Najzanimljiviji oblici dušika u otpadnim vodama, po redoslijedu smanjenja oksidacijskog stanja su: nitrati, nitriti, amonij i organski dušik. Sanitarno značenje prisutnosti dušikovih spojeva je slijedeće: sadrži li vodni sustav mnogo amonijaka i nitrita, znači da je proces raspadanja u tijeku i da je neznatno prije započeo te takav nalaz upućuje na nedavno onečišćenje. Mala količina amonijaka i nitrita u vodi, ali mnogo nitrata upućuje na starije zagađenje koje se dogodilo u prošlosti (Gulić, 2000). Ukupni dušik (TN) je zbroj dušika iz nitrata ($NO_3$-N), nitrita ($NO_2$-N), amonija ($NH_3$-N) i organski vezanog dušika. Ukupni dušik ne smije se zamijeniti s TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) koji je zbroj dušika iz amonija i organskog dušika, ali ne uključuje dušik iz nitrata i nitrita.

*Validacija analitičke metode*

Opće primjenjiv propis kako validirati analitičku metodu ne postoji. Postoje naputci, regulatorni zahtjevi, smjernice, različiti pristupi općenitog i specifičnog sadržaja. Validacija je postupak dokazivanja da je analitička metoda (ispitni ili mjerni postupak) prikladan za točno određenu namjenu, odnosno skupljanje objektivnih dokaza da navedena metoda ispunjava određene kriterije. Prilikom provedbe validacije potrebno je definirati svrhu metode, odrediti prikladne parametre validacije, postaviti kriterije prihvatljivosti, napraviti laboratorijske eksperimente, obraditi podatke te usporediti rezultate s postavljenim kriterijima (IUPAC Technical Report, 2002). Zašto validirati analitičku metodu? Prvenstveno, to je profesionalna odgovornost analitičara kako bih dobio viziju o tome koliko se uspio približiti cilju te stvarnim vrijednostima koje očekuje. Nadalje, postoje i službeni (regulatorni) zahtjevi koji su spojeni u principe poput Dobre laboratorijske prakse (DLP, 1976. FDA), Dobre analitičke prakse (DAP), ISO norme te Pravilnici po kojima su postupci validacije analitičkih metoda postali obveza (AOAC, How to Meet ISO 17025). Metoda se validira prije uvođenja nove metode u uporabu, kada se promijene uvjeti zbog kojih se metoda validira te kada se sama metoda promijeni. Kada govorimo o potpunoj validaciji ona se provodi kod razvoja nove ili prenamjeni postojeće metode, dok se djelomična validacija provodi kod normiranih metoda zbog poboljšanja ili prilagodbe postojeće metode

ili kod prenošenja metode na drugi instrument. Isti postupci se ne primjenjuju na sve metode. Različito se pristupa validaciji kvalitativnih i kvantitativnih metoda (NATA, 2009).
Ciljevi rada bili su provesti validaciju analitičke metode za određivanje ukupnog dušika (TN) u otpadnim vodama te istaknuti važnost ukupnog dušika kao ključnog i neizostavnog parametra gotovo svake analize otpadne vode.

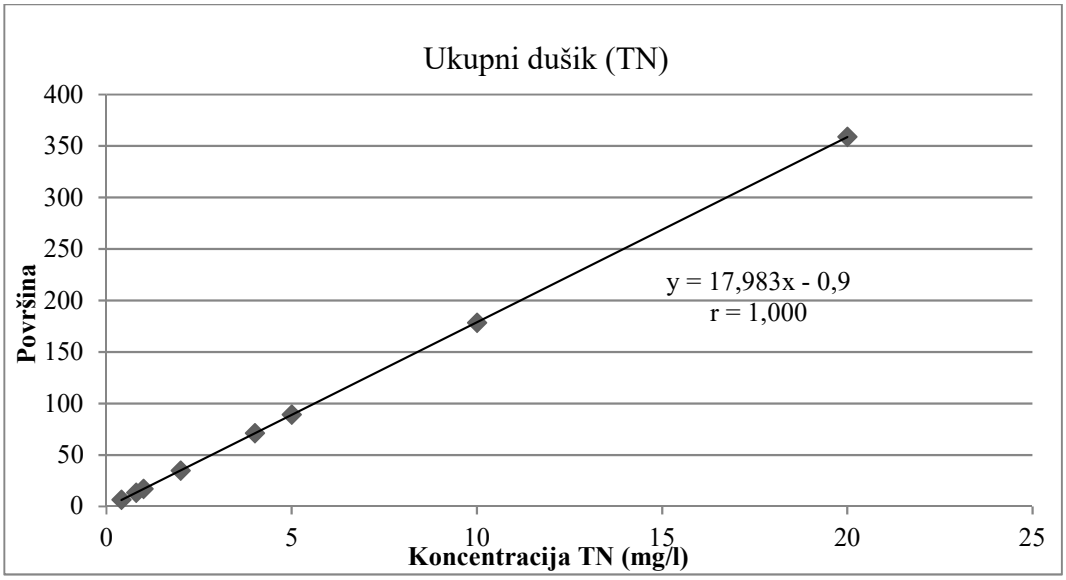
## Materijali i metode

Uzorci vode za provedbu validacije analitičke metode za određivanje ukupnog dušika (TN) rađeni su iz certificiranog referentnog materijala za ukupni dušik (CRM TN, Merck) te iz uzoraka vanjske procjene osposobljenosti laboratorija (Vituki, Mađarska). Metoda za određivanje ukupnog dušika na analizatoru ukupnog dušika s kemiluminiscentnim detektorom (Slika 1), rađena je prema normi HRN EN 12260:2008.- Kakvoća vode - Određivanje dušika - Određivanje vezanog dušika (UNv) nakon oksidacije u dušične okside (EN 12260:2003).
Princip metode je slijedeći: dušikovi spojevi (TN) u uzorku vode se pomoću visoke temperature (720 °C), katalitičkim sagorijevanjem u atmosferi kisika prevode u dušikov (II) oksid (NO) koji se detektira kemiluminiscentnim detektorom. Dušik u obliku plina ($N_2$) ne prelazi u NO, tako da se ovom metodom određuje samo ukupni dušik u uzorku vode.

**Slika 1.** TOC-TN analizator, Shimadzu
**Fig. 1.** TOC-TN analyzer, Shimadzu

## Rezultati i rasprava

Primjenjivost analitičke metode za određivanje ukupnog dušika (TN) u otpadnim vodama provjerena je i dokazana kroz validacijski protokol od pet parametara: linearnost, granica detekcije, granica kvantifikacije, preciznost iskazana kao ponovljivost i istinitost. Rezultati validacijskog postupka prikazani su u Tablicama od 1 do 3. Linearnost je mogućnost metode da unutar određenog područja daje rezultate proporcionalne koncentraciji analita u uzorku. Utvrđuje se izradom kalibracijskog pravca (osam kalibracijskih točaka, svaka u tri replike iz CRM TN (Merck: HC55529945 / 31.08.2018.), c = 20 mg/l). Koeficijent korelacije (r) dobiven linearnom regresijom iznosi 1.000 što zadovoljava postavljene kriterije ($r \geq 0{,}995$). Rezultati linearne regresije prikazani su Slikom 2.




**Slika 2.** Krivulja linearne regresije standardnih otopina u rasponu koncentracije od 0,16 do 20 mg/l
**Fig. 2.** Linear regression plot of standard solutions in range between 0.16 and 20 mg/l

Granica detekcije (LOD) i granica kvantifikacije (LOQ) određene su pomoću deseterostrukog injektiranja slijepe probe te nagiba pravca iz krivulje linearne regresije. Teoretska vrijednost standardne devijacije (SD) slijepe probe iznosi 0,279, a nagib pravca iznosi 17,938. Granica detekcije iznosi 0,051 mg/L, a granica kvantifikacije 0,16 mg/l.

$$\mathrm{LOD} = (3{,}3 \times \mathrm{SD})/\mathrm{b} \quad (1)$$

$$\mathrm{LOQ} = (10 \times \mathrm{SD})/\mathrm{b} \quad (2)$$

Postignuta donja granica kvantifikacije (LOQ) od 0,16 mg/l udovoljava zahtjevima Pravilnika o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda (NN 74/2013,140/2015), gdje članak 24. stavak 3., nalaže kako granica kvantifikacije u površinskim vodama Panonske eko regije treba biti manja ili jednaka 30 % od MDK, ukoliko se otpadna voda ulijeva u površinske vode. Zahtijevana granica iznosi 0,33, a dobivena granica iznosi 0,16 mg/l. Preciznost iskazana kao ponovljivost mjerenja u kraćem vremenskom razdoblju, kroz jedan dan na bazi jednog analitičara utvrđena je iz deset mjerenja kontrolne standardne otopine ukupnog dušika (TN), koncentracije 5,5 mg/l (Vituki Plc. PT uzorak, SW-N-2), gdje je dobivena ponovljivost mjerenja koncentracije ukupnog dušika. Rezultati su statistički obrađeni i prikazani u Tablici 2. Relativno standardno odstupanje (RSD) rezultata određivanja ponovljivosti iznosi 0,82 % i odgovara postavljenom kriteriju (RSD < 10 %). Istinitost predstavlja stupanj slaganja između stvarne (referentne) vrijednosti i srednje vrijednosti deset mjerenja kontrolne standardne otopine ukupnog dušika (TN), koncentracije 5,5 mg /l (Vituki Plc. PT uzorak, SW-N-2), pri čemu je dobiveno srednje iskorištenje ukupnog dušika (TN) od 97,32 % i odgovara postavljenom kriteriju (90-110 %). Rezultati su prikazani u Tablici 3. Osposobljenost laboratorija za provođenje analitičke metode za analizu otpadnih voda potvrđena je sudjelovanjem u među laboratorijskim ispitivanjima osposobljenosti u dva navrata od početka provođenja analitičke metode i to u otpadnim vodama 2012. godine (RTC, Sigma-Aldrich, WP-12-4, PE1051) sa z-vrijednosti -1,36 te u površinskim vodama 2016. godine (QualcoDuna, SW-N-3 i SW-N-4) sa z-vrijednosti 1,28 i 1,20.

**Tablica 1.** Rezultati validacije analitičke metode
**Table 1.** Results of the analytical method validation

| Parametar validacije | Kriterij prihvatljivosti | Rezultat | Zadovoljava kriterije (DA/NE) |
|---|---|---|---|
| **Linearnost** | | | |
| Koeficijent korelacije | $r \geq 0,995$ | 1,000 | DA |
| **Granica detekcije** | | | |
| LOD | LOD < LOQ | 0,051 mg/l | DA |
| **Granica kvantifikacije** | | | |
| LOQ | Informacija | 0,16 mg/l | - |
| **Preciznost** | | | |
| Ponovljivost | RSD ≤ 10 % | RSD = 0,82 % | DA |
| **Istinitost** | | | |
| Iskorištenje | 90-110 % | 97,32 % | DA |

**Tablica 2.** Rezultati provjere ponovljivosti pripreme standarda
**Table 2.** Repeatability test results of standard preparation

| UZORAK | ANALIZA BROJ | KONCENTRACIJA (pripremljeno mg/l) | KONCENTRACIJA (izmjereno mg/l) | ISKORIŠTENJE (%) |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 5,5 | 5,37 | 97,71 % |
| | 2 | 5,5 | 5,32 | 96,67 % |
| | 3 | 5,5 | 5,30 | 96,35 % |
| | 4 | 5,5 | 5,44 | 98,89 % |
| | 5 | 5,5 | 5,38 | 97,78 % |
| | 6 | 5,5 | 5,33 | 96,85 % |
| | 7 | 5,5 | 5,34 | 97,07 % |
| | 8 | 5,5 | 5,32 | 96,73 % |
| | 9 | 5,5 | 5,33 | 96,93 % |
| | 10 | 5,5 | 5,40 | 98,18 % |
| Srednja vrijednost | | | 5,35 | **97,32 %** |
| Standardna devijacija | | | 0,0439 | 0,80 % |
| Relativna standardna devijacija (%) | | | 0,82 % | 0,82 % |

**Tablica 3.** Rezultati provjere istinitosti
**Table 3.** Verification of the results

| ANALIZA BROJ | KONCENTRACIJA (mg/l) |
|---|---|
| 1 | 5,37 |
| 2 | 5,32 |
| 3 | 5,30 |
| 4 | 5,44 |
| 5 | 5,38 |
| 6 | 5,33 |
| 7 | 5,34 |
| 8 | 5,32 |
| 9 | 5,33 |
| 10 | 5,40 |
| Srednja vrijednost | 5,35 |
| Standardna devijacija | 0,0439 |
| Relativna standardna devijacija (%) | **0,82 %** |

## Zaključci

Provođenjem validacije analitičke metode na analizatoru ukupnog dušika s kemiluminiscentnim detektorom sukladno normi HRN EN 12260:2008, potvrđeno je kako se svi provedeni validacijski parametri (linearnost, granica detekcije i kvantifikacije, preciznost i istinitost) nalaze u rasponu prihvatljivosti te se nameće zaključak kako je metoda

primjenjiva svrsi. Ukupni dušik ključni je parametar gotovo svake analize otpadne vode zbog nutritivne iskoristivosti u biokemijskim procesima za različite mikroorganizme koji sudjeluju u procesu obrade te je značajan kao indikator poremećaja veličine prirodne biološke ravnoteže u vodnim sustavima.

## Literatura

AOAC (American Association Of Official Analytical Chemists) How to Meet ISO 17025 Requirements for Method Verification Prepared by AOAC INTERNATIONAL 481 N. Frederick Ave, Suite 5002007.

Culp, L.R.;Wesner, G.,M; Culp, L. G. (1978): Advanced wastewater treatment. 2.ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 632.

Gulic, I.(2000): Opskrba vodom. In: Svojstva vode. Zagreb: HSGI, 92.

HRN EN 12260:2008.- Kakvoća vode -Određivanje dušika - Određivanje vezanog dušika (UNv) nakon oksidacije u dušične okside (EN 12260:2003).

International Committee for Harmonisation (http://www.ich.org) ICH – Guidance for Industry Q2(R1) –Validation of Analytical Procedures – Methodology

IUPAC Technical Report: Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis,Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 835-855, 2002.

Metcalf and Eddy, Inc.(1991): Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse. Int.ed. New York:Mc Graw-Hill Book Company,1334.

NATA: Technical Note #17 – Guidelines for the Validation and Verification of Chemical Test Methods, April 2009.

Peavy, S. H.; Rowe, R. D.; Tchobanoglous, G.(1985): Enwironmental engineering. New York: Mc Graw-Hill Book Company, 699.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13 i NN 6/16).

Pravilnik o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda (NN 74/2013,140/2015).

SHIMADZU TOC-VCPH/CPN, User Manual: Ver.2, 2009.

Tedeschi, S.(1997): Zaštita voda. In: Hranjive tvari. Zagreb: HDGI, 43-91.

Welch, B. E.(1980): Ecological effects of wastewater. Cambridge: Cambridge University Press, 337.

# VALIDATION OF ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF TOTAL NITROGEN (TN) IN WASTEWATERS

**Hrvoje Sučić, Vera Santo, Suzana Ćavar, Marika Kralj, Dario Kolarić, Hrvoje Babić**

*Public Health Institute of the Osijek-Baranja County, Drinska 8, 31000 Osijek, Croatia*

*professional paper*

## Summary

Determination of total nitrogen (TN) is an indispensable parameter in almost every analysis of wastewater. Nitrogen as gas can be found in the atmosphere where, due to some special conditions (electrical discharge, lightning), it oxidizes into nitric oxide and through atmospheric washout with rainwater gets into the water systems. However, most of the nitrogen compounds in water occur as a result of organic substance decomposition. Enrichment of water with nutrients such as nitrogen compounds, which cause accelerated growth of algae and higher forms of plantlife, leads to an undesirable disturbance of the balance of organisms in water and to changes of water itself. Validation is the process of proving that the analytical method is suitable for a particular purpose. The aim of this study was to conduct the validation of the analytical method for determining TN in wastewater on the total nitrogen analyzer with chemiluminescence detector, which allows the detection of much lower concentrations of total nitrogen in the sample in comparison with other methods. The validation process tested the following parameters: linearity, limit of quantification and detection, precision and trueness. All these parameters are located in the eligibility criteria, therefore the method corresponds to the given application.

*Keywords:* total nitrogen, validation, wastewater

# OTPADNE VODE IZ PIVOVARE - OTPAD ILI SIROVINA?

UDK: 631.879.3:663.48
502.1

**Goran Šarić*, Bojan Matijević, Marijana Blažić, Sandra Zavadlav, Jasna Halambek**

*Veleučilište u Karlovcu, Trg J. J. Strossmayera 9, 47000 Karlovac, Hrvatska*

*pregledni rad*

## Sažetak

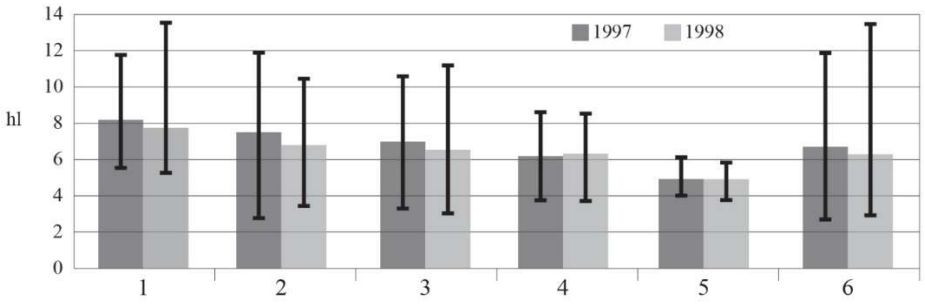
S obzirom da od svih nusproizvoda iz pivovare, daleko najveći udio čini otpadna voda (procjenjuje se da se proizvede čak i do 7 litara otpadne vode po litri gotovog piva), razumljivo je da se ulažu veliki napori prvenstveno da se ta količina smanji, a onda i da se na različite načine i u različite svrhe proizvedena količina iskoristi. Radi strožih zakonskih regulativa i sve veće svijesti za ekologiju, u današnje vrijeme sve velike pivovare imaju sustave za obradu otpadnih voda koji su najčešće kombinacija aerobnog i anaerobnog načina. Tako, osim što uvelike smanjuju negativan utjecaj otpadnih voda na okoliš, pivovare dobivaju metan kojeg koriste kao pogonsko gorivo u kotlovima za paru čime si dodatno smanjuju troškove. Budući da je to još uvijek prilično skupa tehnologija, zbog neisplativosti male pivovare u najvećem broju slučajeva nemaju takve sisteme i svoju otpadnu vodu ispuštaju u kanalizaciju bez ikakve obrade. Stoga je potrebno posvetiti pažnju drugim i alternativnim načinima korištenja i zbrinjavanja otpadnih voda kao što su npr. korištenje anaerobno obrađene otpadne vode kao medij za hidroponsko uzgajanje biljaka, uzgajanje mikroalgi u otpadnoj vodi iz pivovare, uklanjanje baznih bojila uz pomoć otpada iz pivovare i sl.

*Ključne riječi:* pivovara, otpadne vode, zaštita okoliša, smanjenje troškova

## Uvod

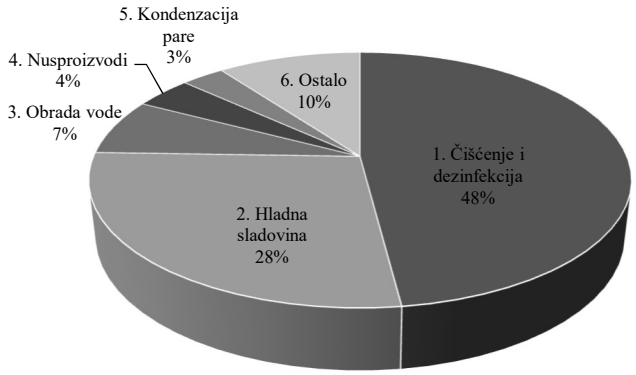
Pivarska industrija je danas vrijedna nekoliko stotina milijardi USD za koju se procjenjuje da će do 2020. godine doseći vrijednost od 688,4 milijardi USD (Bisht, 2015). Prema izvještaju kojeg svake godine izdaje organizacija Brewers of Europe, u Europi je 2016. godine bilo 7367 pivovara, koje su proizvele blizu 396 milijuna litara piva te koje zapošljavaju 2,3 milijuna ljudi (Beer Statistics, 2016). Broj pivovara nije u potpunosti točan jer nisu pobrojane i mikro i mini pivovare kojih, konkretno u Hrvatskoj u ovom trenutku ima 20-ak s tim da njihov broj konstantno raste. Stoga, ta industrija kontinuirano stvara nova radna mjesta, generira poreze, podržava poljoprivrednu proizvodnju te ima pozitivan utjecaj na turističku ponudu određene regije.
Međutim, jedan od najvećih izazova stavljenih pred pivarsku industriju je jako velika potrošnja vode. Ovisno o veličini pivovare tj. njezinom proizvodnom kapacitetu, procjenjuje se da je prosječna potrošnja vode između 5 i 8 l/l gotovog piva napunjenog u ambalažu. Treba imati na umu da je potrošnja vode po litri gotovog proizvoda manja što je pivovara veća, dok u nekim slučajevima potrošnja ide čak i ispod 3,5 hl/hl prodajnog piva (Slika 1) (Kunze, 2014).

*goran.saric@vuka.hr




**Slika 1.** Specifična potrošnja vode bazirana na veličini pivovare (Kunze, 2014)
Proizvodnja u hl: (1) manje od 20000; (2) 20000 - 50000; (3) 50000 - 100000; (4) 100000 - 500000; (5) više od 500000; (6) prosječna vrijednost
**Fig. 1.** Specific water consumption based on company size (Kunze, 2014)
Output in hl: (1) under 20000; (2) 20000 - 50000; (3) 50000 - 100000; (4) 100000 - 500000; (5) over 500000; (6) mean

Kao što se vidi na Slici 2, najviše vode se u pivovari troši za čišćenje i dezinfekciju, na što otpada skoro polovica ukupne količine. Na vodu koja ulazi u gotovi proizvod (sladovinu, a kasnije i u pivo) otpada samo nešto više od ¼ ukupne količine. Ipak, velika količina iskorištene vode u pivovari završi kao otpadna voda. Po hektolitru piva spremnog za prodaju se u prosjeku troši 6 hl vode, pri čemu se proizvede čak 3 do 4 hl otpadne vode. Prema Brewers of Europe uz korištenje najbolje dostupne tehnologije nastaje 2,2 do 3,3 hl otpadnih voda za svaki hl piva spremnog za prodaju (Beer Statistics, 2016).




**Slika 2.** Potrošnja vode ovisno o svrsi korištenja (Kunze, 2014)
**Fig. 2.** Frashwater consumption according to purpose of use (Kunze, 2014)

S obzirom da na putu kroz pivovaru voda pokupi ili se u njoj otopi veliki broj različitih tvari, pa tako ona može sadržavati ostatke piva i sladovine, zadnje naljeve, otpadne vode koje sadrže trop, otpadne vode koje sadrže kvasac, otpadne vode iz CIP postrojenja, otpadne lužine iz CIP postrojenja, kiseline iz CIP postrojenja, crne lužine iz PVPP filtra, otpadne vode koje sadrže kieselghur, lužnate vode za pranje, toplu i prljavu otpadnu vodu. Otpadna lužnata voda iz postrojenja za čišćenje boca sadrži: netopljive tvari kao što su komadići papira od etiketa, mulj i sl., topive tvari kao što su ljepila, lužine, metalne soli, tragove ulja i masti koja služe za podmazivanje stroja, zaostalo pivo iz vraćenih boca, bačvi i kegova, pivo koje je ispuhano sa punjača (Kunze, 2014).

Iz navedenog se vidi da otpadne vode iz pivovare mogu biti vrlo promjenljivog i različitog sastava pa im je stoga prije bilo kakve biološke ili kemijske obrade neophodno ujednačiti sastav i pH vrijednost, što se najčešće radi u spremnicima za ujednačavanje (Tablica 1). Zbog velike količine otpadnih voda, smanjenja troškova, mogućnosti regeneracije određene količine energije, zahtjeva zakonodavca koji propisuje maksimalnu količinu otpadnih tvari u vodi koja se ispušta u kanalizaciju ili okoliš, ali i sve veće svijesti o ekološkim problemima, sve velike pivovare danas imaju ugrađene sustave za obradu otpadnih voda. Najvažniji standardi za vodu za ispiranje, hlađenje i piće su dani u Tablici 2.

Upotreba vrlo velike količine visoko kvalitetne pitke vode u proizvodnji piva je neodrživa zbog povećanja potreba u raznim drugim sektorima društva te značajnog nestajanja izvora pitke vode. To je još više izraženo u predjelima gdje ovako i onako ima malo zaliha pitke vode. Stoga je važno razviti prikladne procese i sustave koji neće samo uklanjati makro-, mikro- i nano-onečišćivaće iz otpadnih voda iz pivovare, već će ju pročistiti do pogodnog stupnja tako da se ista može koristiti u primarnim i sekundarnim primjenama (Simate, 2015).

Zbog prije navedenih razloga, pogotovo radi velikog organskog opterećenja, otpadna voda iz pivovare predstavlja značajan problem za okoliš. Ako se takva voda bez prethodne obrade ispusti u prirodne vodene tokove, kisik otopljen u njima se tijekom razgradnje organskih onečišćujućih tvari troši brže nego što se može ponovo otopiti. Na taj način organizmi koji žive u tim vodama ne mogu opstati budući da nemaju dovoljno kisika za svoj rast i razvoj. Uz to, otpadne vode iz pivovare često sadrže i veliku količinu suspendiranih tvari koje smanjuju količinu svijetla dostupnog fotosintetskim organizmima pri čemu znatno mijenjaju karakteristike riječnog dna čineći ga nepovoljnim staništem za mnoge beskralježnjake. Uz to, cijena koju pivovare moraju plaćati da bi svoju otpadnu vodu ispustile direktno u kanalizaciju je vrlo visoka.

**Tablica 1.** Karakteristike otpadne vode iz pivovare (Rao i sur., 2007)
**Table 1.** Characteristics of brewery wastewater (Rao et al., 2007)

| **Parametar** | **Vrijednost** |
|---|---|
| pH | 3 - 12 |
| Temperatura | 18 - 40 |
| Kemijska potreba za kisikom (KPK) (mg/L) | 2000 - 6000 |
| Biokemijska potreba za kisikom (BPK) (mg/L) | 1200 - 3600 |

| | |
|---|---|
| omjer KPK:BPK | 1,667 |
| Hlapive masne kiseline (mg/L) | 1000 - 2500 |
| Fosfati kao PO4 (mg/L) | 10 - 50 |
| Ukupni dušik po Kjedahl-u (mg/L) | 25 - 80 |
| Ukupne krutine (mg/L) | 5100 - 8750 |
| Ukupne suspendirane krutine (mg/L) | 2901 - 3000 |
| Ukupne otopljene krutine (mg/L) | 2020 - 5940 |

**Tablica 2.** Najvažniji standardi kvalitete za vodu za ispiranje i hlađenje te ciljane vrijednosti za pitku vodu (Braeken i sur., 2004)

**Table 2.** Quality standards for rinse and cooling water and aimed value for drinking water (Braeken et al., 2004)

| | **Voda za ispiranje** | **Voda za hlađenje** | **Voda za piće** | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Braeken et al. | Pravilnik* |
| KPK (mg $O_2$/l) | 0 - 2 | 0 - 2 | 0 - 2 | 5 |
| $Na^+$ (mg/l) | 0 - 200 | - | 20 | 200 |
| $Cl^-$ (mg/l) | 50 - 250 | - | 25 | 250 |
| pH | 6,5 - 9,5 | 6,5 - 9,5 | 6,5 - 9,5 | 6,5 - 9,5 |
| Provodnost (µS/cm) | - | - | 400 | 2500 |

Puplampu i Siebel (2005.) su proveli studiju utjecaja zaposlenika na potrošnju vode u pivovari u Gani. Zaposlenici su prošli program edukacije o minimiziranju potrošnje vode u pivovari nakon kojeg su se, tijekom 12 tjedana, pratile promjene. Ukupna ušteda vode nakon edukacije i osvještavanja radnika o važnosti čuvanja i štednje je na godišnjoj razini bila nešto više od 55000 $m^3$, kao i smanjenje od 13,3 % (s 7,5 na 6,5 hl/hl) specifične potrošnje (hl vode utrošene po hl proizvedenog piva). Utvrdili su da su mentalne barijere najštetnije te da su prisutne pri svakom postupku, neovisno o proizvodu ili usluzi. Neke od njih su: barijera „opravdavanja“ koja brani razlog zbog čega smanjenje stvaranja otpada nije moguće napraviti; barijera „napravljeno je već prije“ koja se uvijek referira na prijašnje programe slične prirode te barijera „to nije moj posao“ koje sprečava radnika da preuzme dodatnu odgovornost, usmjerenu prema smanjenju otpada. Ključevi savladavanja tih barijera uključuju: navođenje zaposlenika da osvijeste činjenicu da će bez promjena operacija tvrtke postepeno postajati sve manje konkurentne; navođenje zaposlenika da razumiju da će u svakom slučaju doći vrijeme kada će sav njihov najbolji trud najvjerojatnije biti premali te navođenje zaposlenika da razumiju da osim njihovih osobnih barijera ne postoje stvarne značajne prepreke za promjenama. Autori su ovim radom jasno pokazali da se jednostavnom edukacijom radnika te njihovim osvještavanjem o važnosti čuvanja vode može uvelike smanjiti ukupna potrošnja vode u relativno kratkom vremenu i bez značajnih investicija, pa stoga i ovu činjenicu treba shvatiti ozbiljno pri planiranju smanjenja količine otpadnih voda. Europski IPPC zavod (Integrated Pollution Prevention and Control) je u siječnju 2017. izdao prvu verziju referentnog dokumenta u kojem se navode i objašnjavaju najbolje raspoložive

tehnike (BAT - Best Available Techniques) u prehrambenoj i mliječnoj industriji te industriji pića. Između ostalog se navode i četiri tehnike za smanjenje potrošnje vode u pivarskoj industriji:

1. Ponovna upotreba vruće vode dobivene hlađenjem sladovine - vruća vode se čuva u toplinski izoliranim spremnicima te se može koristiti u različite svrhe, npr. za čišćenje, ispiranje komovnjaka ili za grijanje prostorija.
2. Ponovna upotreba otpadne vode iz cijednjaka kao procesne vode za ukomljavanje.
3. Ponovna upotreba vode korištene za pasterizaciju boca.
4. Upotreba „cross-flow" filtracije (BAT Reference Document, 2017.)

## *PREDOBRADA OTPADNE VODE IZ PIVOVARE*

U slučaju da pivovara ne ispušta svoju otpadnu vodu u javnu kanalizaciju, tada je svakako potrebna primarna i sekundarna obrada. S druge strane, da bi pivovara dobila dozvolu ispuštanja svoje otpadne vode u kanalizaciju, najčešće je takvu vodu prije ispuštanja potrebno prethodno obraditi, sa ciljem ispunjavanja zahtjeva zakonodavca i/ili da smanji opterećenje na lokalni pročišćivač vode. Pod prethodnom obradom se podrazumijeva mijenjanje fizikalnih, kemijskih i/ili bioloških svojstava vode čime se poboljšavaju učinci naknadnih procesa. Stoga se obrada provodi uz pomoć kemijskih, fizikalnih i bioloških metoda ili njihovom kombinacijom (Tablica 3). Budući da se kompleksnost i cijena tehnologije za obradu otpadnih voda povećavaju sa kvalitetom pročišćene vode, u pivarskoj industriji se upravo taj faktor, uz zbrinjavanje ostalog otpada, smatraju značajnim i vrlo važnim aspektima u ukupnim troškovima i operacijama svake veće pivovare (Simate i sur., 2011).
Fizikalne metode obuhvaćaju sve procese u kojima se onečišćujuće tvari uklanjaju uz pomoć fizikalnih sila. To su prve metode obrade uz pomoć kojih se odvajaju grube krute tvari, dok se na otopljene spojeve ne utječe. Generalno, takve metode zahtijevaju najmanje energije, ali su isto tako najmanje efikasne u uklanjaju onečišćujućih tvari.
Kemijskim metodama čišćenja se iz otpadnih voda onečišćujuće tvari uklanjaju uz pomoć kemijskih reakcija (Tchobanoglous i Burton, 1991). Stoga, ovom metodom se sa otpadnom vodom iz pivovare miješaju različite kemikalije u svrhu podešavanja njihovog kemijskog sastava. U svrhu uklanjanja toksičnih spojeva i koloidnih nečistoća se najčešće koriste sredstva za koagulaciju, flokulaciju i podešavanje pH vrijednosti. Prednost ovakvih metoda je što su lako i brzo primjenljive čim se za to ukaže potreba (Mohan, S.V., 2008). S druge strane, jedan od važnih nedostataka u odnosu na fizikalne metode, je što se ovim metodama dodaju tvari u vodu pa stoga obrađena voda na kraju procesa ima povećani udio otopljenih spojeva. Drugi nedostatak je što su sve kemijske metode skupe.
Cilj bioloških metoda je uklanjanje ili smanjivanje koncentracije organskih i anorganskih spojeva uz pomoć raznih mikroorganizama, a koji razlažu biorazgradive organske i anorganske zagađivače u otpadnoj vodi. Glavne primjene tih procesa su: uklanjanje ugljičnih

organskih tvari, nitrifikacija, denitrifikacija i stabilizacija. Generalno se ove metode dijele na aerobne, anaerobne i anoksične, koje nisu jako različite od anaerobnih, a koriste se za uklanjanje dušika iz otpadnih voda. U odnosu na fizikalno-kemijske i kemijske metode obrade otpadnih voda, biološka obrada ima tri glavne prednosti: tehnologija obrade je potpuno razvijena, visok stupanj smanjenja KPK i BPK (80-90 %) te niski troškovi investicije (Dai i sur., 2010). Iako su ovakvi sustavi vrlo efikasni u uklanjanju uobičajenih onečišćujućih tvari, oni također zahtijevaju veliki unos energije (Feng i sur., 2008). U Tablici 4. su uspoređeni aerobni i anaerobni biološki procesi.

Treba imati na umu da upotreba sredstava za čišćenje i njihova prisutnost u otpadnoj vodi iz pivovare može utjecati na mikroorganizme prisutne u bioreaktorimaRodriguez i sur. uspoređivali su utjecaj šaržnog i kontinuiranog načina punjenja bioreaktora na prisutne mikroorganizme. Rezultati do kojih su došli ukazuju da je toksičnost sredstava za čišćenje u kontinuiranom procesu bila manja od one u šaržnom, što ukazuje na sposobnost mikroorganizama da se dugoročno prilagode na površinski aktivne tvari. U slučaju korištenja deterdženata na bazi etoksiliranih alkohola, mikroorganizmi su im se mogli prilagoditi čak i pri koncentraciji od 1000 mg/l, dok su u slučaju korištenja deterdženata na bazi estera masnih kiselina koncentracije iznad 500 mg/l bile toksične. Taj toksični utjecaj sredstava za čišćenje znatno smanjuje proizvodnju metana što na kraju rezultira smanjenjem dobivene energije na oko 35 % originalne vrijednosti.

**Tablica 3.** Operacije i procesi obrade otpadnih voda (Simate i sur., 2011)
**Table 3.** Wastewater treatment unit operations and processes (Simate et al., 2011)

| | |
|---|---|
| Postupci fizikalnih uređaja | - prosijavanje<br>- usitnjavanje<br>- ujednačavanje protoka<br>- sedimentacija<br>- flotacija<br>- filtracija preko zrnatog medija |
| Postupci kemijskih uređaja | - kemijsko taloženje<br>- adsorpcija<br>- dezinfekcija<br>- kloriranje<br>- drugi kemijski postupci |
| Postupci bioloških uređaja | - procesi sa aktivnim muljem<br>- aerirane lagune<br>- kapajući filtri<br>- rotacioni biološki kontaktori<br>- stabilizacijski bazeni<br>- anaerobni sistemi<br>- biološko uklanjanje hranjivih tvari |

**Tablica 4.** Usporedba anaerobnog i aerobnog procesa obrade otpadnih voda (Simate, 2015)
**Table 4.** Comparison of anaerobic and aerobic treatment of wastewater (Simate, 2015)

| | **Aerobni sistemi** | **Anaerobni sistemi** |
|---|---|---|
| Potrošnja energije | Visoka | Niska |
| Proizvodnja energije | Ne | Da |
| Proizvodnja bioloških krutih tvari | Visoka | Niska |
| Smanjenje KPK (%) | 90-98 | 70-85 |
| Uklanjanje hranjivih tvari | Visoko | Nisko |
| Potreba za prostorom | Visoka | Niska |
| Diskontinuiran rad | Teško | Lako |

## *NOVI PRISTUPI OBRADI OTPADNIH VODA IZ PIVOVARE*

U zadnje vrijeme se različite membranske tehnologije počinju upotrebljavati za obradu otpadnih voda zbog svojeg dokazanog dobrog učinka odvajanja krutina iz tekućina, ali još važnije, radi drastičnog smanjenja cijene proizvodnje membranskih materijala. Uz to, ta tehnologija ima mnogo drugih prednosti uključujući stabilni i kvalitetni dobiveni proizvod, malu potrebnu površinu, malu potrebu za energijom, mali volumen retentata kojeg treba zbrinuti, selektivno uklanjanje onečišćujućih tvari i nema potrebe za dodavanjem kemikalija (Wu i sur, 2012).
Četiri su grupe membranske filtracije, a dijele se prema efektivnoj veličini pora u membrani - mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i hiperfiltracija ili reverzna osmoza. U praktičnom smislu, membrane bi trebale imati visok protok permeata, visoku stopu zadržavanja onečišćujućih tvari dobru izdržljivost i trajnost, dobru kemijsku otpornost te nisku cijenu.
Götz i sur, su u svojem radu neke izvore otpadne vode identificirali kao kritične, a koji se odnose na membransku filtraciju - lužina za regeneraciju polivinilpolipirolidona (PVPP), lužine za čišćenje iz CIP sistema kao i otpadne vode iz stroja za pranje boca i za podmazivanje pokretnih traka. Njihov negativan utjecaj na niskotlačne membrane je prikazan u laboratorijskom omjeru. Jako lužnate procesne otpadne vode (npr. lužina za regeneraciju PVPP-a, lužina iz CIP-a, glavna lužina iz stroja za pranje boca) imaju negativan utjecaj na učinak filtracije niskotlačnih membrana pa bi se prije filtracije trebale ukloniti ili zamijeniti. Razdvajanje i obrada kritičnih procesnih otpadnih voda poboljšava ne samo reciklabilnost ukupne otpadne vode uz smanjenje troškova, već se također preporuča radi postizanja bolje kvalitete efluenta nakon biološke. Definiranjem i prilagođavanjem otpadne vode, membranski sistemi se mogu primijeniti isplativo, efikasno i sigurno za ponovnu upotrebu otpadne vode u pivovari. Zaključuje se da su membranski procesi moderni sustavi za naprednu i uspješnu obradu biološki tretiranih otpadnih voda iz pivovare koji mogu raditi stabilno, ali još uvijek ima prostora za poboljšanja sa pozitivnim ekonomskim učinkom.
Braeken i sur. (2004) su koristili različite membrane za nanofiltraciju za obradu otpadnih voda iz četiri različita izvora unutar pivovare - otpadne vode nakon biološke obrade, otpadne

vode nakon pranja boca, nakon varionice te nakon pranja spremnika gotovog piva. Otpadna voda iz pivovare obično sadrži visoke koncentracije organskih i anorganskih spojeva i, ovisno o njenom izvoru, aditive za pranje tj. detergente. Nanofiltracija uklanja male organske molekule molarne mase manje od 200 g/mol i viševalentne ione pa je stoga našla primjenu u industriji pitke vode, a pokazuje i obećavajuće rezultate pri uklanjanju aditiva iz vode korištene za pranje boca. Rezultati ovog istraživanja su pokazali da je smanjenje KPK i uklanjanje Na+ i Cl- uz pomoć nanofiltracije bilo zadovoljavajuće za biološki obrađenu otpadnu vodu. Provodnost dobivene vode je bila nešto veća od ciljane vrijednosti, a rješenje koje autori predlažu je dodavanje deionizirane vode. Uz to je utvrđeno da voda iz ostala tri izvora nije pogodna za obradu nanofiltracijom.

Alvarado-Lassman i sur., su primjenom nekoliko stopa organskog opterećenja i dva različita potporna materijala istraživali efikasnost obrnutih anaerobnih reaktora sa fluidiziranim slojem u uklanjanju organskih tvari iz otpadnih voda iz pivovare. Rezultati koje su dobili pokazuju da je ta tehnologija pogodna za uklanjanje organskih tvari iz otpadne vode iz pivovare sa efikasnošću smanjenja KPK većom od 90 %.

Anaerobni membranski bioreaktor (AnMBR) je integrirani anaerobni proces mikrobne razgradnje i filtracije u kojem membrana može u potpunosti zadržati sve suspendirane krutine, uključujući spororastuće metanogene organizme. Dodatna korist takvih biorekatora uključuje eliminaciju rizika od otpavljivanja biomase te poboljšanje kvalitete efluenta, što je rezultat zadržavanja suspendiranih tvari uz pomoć membranske filtracije (Dereli i sur., 2012). Chen i sur. su uz pomoć AnMBR-a korištenjem otpadne vode iz pivovare postigli 98 %-tno smanjenje KPK uz stupanj konverzije od 0,53 l biolpina/g KPK (35 °C). Analiza KPK u miješanoj tekućini i membranskom permeatu je pokazala da membrana za ultrafiltraciju (0,04 μm) može igrati ključnu ulogu u smanjenju koncentracije KPK u efluentu iz biorekatora. Uz to je ovo istraživanje pokazalo da je kemijska sanacija nužna za održavanje dugoročnog i stabilnog rada pri filtracijskom protoku od 8 $l/m^2/h$ za otpadne vode iz pivovare.

Elektrokemijske metode obrade otpadnih voda su u zadnje vrijeme stekle veliki interes zbog svojih iznimnih tehnoloških svojstava uklanjanja širokog spektra onečišćujućih tvari kao što su organske tvari, dušikovi spojevi i mikroorganizmi. Uz to, njihova je prednost to što ne može doći do problema zbog promjene u stupnju onečišćenja otpadne vode, a niti zbog prisutnosti toksičnih spojeva. Mora se spomenuti da ako se tijekom elektrolitičkog procesa obrade otpadnih voda stvore klorirani organski spojevi, oni mogu prije ispuštanja biti uklonjeni propuštanjem tretiranog efluenta kroz aktivni ugljen. Povrh toga, bilo koja povišena koncentracija klora može biti smanjenja dodatkom bisulfita (Simate, 2015). Unatoč obećavajućim rezultatima i dobrim pokazateljima, ova metoda se za obradu otpadnih voda iz pivovare još ne koristi na industrijskoj razini. Smanjenjem troškova materijala, napretkom tehnologije i uz trud znanstvenika će i ova tehnologija u budućnosti postati dostupna i dovoljno efikasna da se može upotrebljavati za obradu različitih vrste otpadnih voda.

Tehnologija mikrobnih gorivih ćelija je nova tehnologija koja omogućava pretvaranje kemijske energije iz biorazgradivih organskih tvari u struju uz pomoć mikrobne razgradnje.

Takve ćelije se obično sastoje od porozne anodne i katodne komore te membrane (ili elektrolita) smještene između njih. U instalaciji sa dvije komore, katodni i anodni odjeljci su odvojeni protonskom membranom za izmjenu koja omogućava prelazak protona sa anode na katodu, ali sprečava difuziju kisika u anodnu komoru. U instalaciji sa jednom komorom, katoda je direktno izložena zraku (Pant i sur., 2010). Osnovno funkcioniranje mikrobne gorive ćelije je kako slijedi: mikroorganizmi oksidiraju organsku tvar u anodnoj komori pod anaerobnim uvjetima te na taj način proizvode elektrone i protone. Elektroni se preko vanjskog kruga prebacuju u katodnu komoru (tako proizvodeći struju) gdje se elektroni, protoni i primaoci elektrona (uglavnom kisik) spajaju i tvore vodu. U suštini, postoje tri konfiguracije mikrobnih gorivih ćelija sa protonskom membranom za izmjenu: (a) gdje je biorekator odvojen od gorive ćelije - mikroorganizmi stvaraju vodik koji se onda koristi u gorivoj ćeliji, (b) gdje je bioreaktor integriran u gorivu ćeliju - mikroorganizmi stvaraju vodik koji se pretvara u struju u jednoj ćeliji i (c) mikrobne gorive ćelije sa direktnim prijenosom elektrona - stvaranje mikrobiološke struje i direktan prijenos na anodu (Alzate-Gaviria, 2011).
Nekoliko je istraživanja provedeno koristeći mikrobne gorive ćelije za obradu otpadnih voda iz pivovare i u svima je postignut visoki stupanj smanjenja KPK. Stoga se može konstatirati da ova metoda može predstavljati alternativu klasičnim i generalno zastupljenim tehnologijama, uz dodatnu mogućnost proizvodnje alternativne energije. Može se zaključiti da korištenje otpadne vode iz pivovare kao supstrata za mikrobne gorive ćelije ima veliki razvojni potencijal ne samo u smislu uklanjanja onečišćujućih tvari, već isto tako i za dobivanje dodatne energije (Simate, 2015).

## ALTERNATIVNE MOGUĆNOSTI KORIŠTENJA OTPADNE VODE IZ PIVOVARE

Zbog svojeg kemijskog sastava, točnije, relativno visoke koncentracije organskih tvari, otpadna voda iz pivovare može poslužiti kao dobra hranjiva podloga za različite mikroorganizme koji te spojeve, pod određenim specifičnim uvjetima, mogu metabolizirati u različite produkte. Takvi produkti metabolizma se tada mogu koristiti za različite namjene od kojih će neke ukratko biti opisane u sljedećim odlomcima.
Zbog sve veće potrebe za energijom, u novije vrijeme se ulažu znatni napori za što efikasnijom i jeftinijom proizvodnjom biodizela koji se danas još uvijek u najvećoj mjeri proizvodi transesterifikacijom prirodnih tirglicerida (iz biljnih ulja ili životinjskih masti) sa alkoholom (najčešće metanolom) u aklilne (metilne) estere masnih kiselina (Knothe, 2005). Tako dobiveni biodizel ima slične karakteristike kao mineralni uz neke prednosti i nedostatke. S obzirom da je za proizvodnju biodizela potrebna jako velika količina sirovine, potrebne su iznimno velike poljoprivredne površine zasađene uljaricama, a da bi se po isplativosti i cijeni takvo gorivo približilo mineralnom dizelu. Schenk i sur. ( 2008) su izračunali da čak i ako bi se trenutne kulture uljarica uzgajale na svom raspoloživom obradivom tlu, one bi zadovoljile dovoljno sirovine koja bi pokrila manje od polovice trenutne potrebe za energijom.

Schneider i sur. su zbog prije navedenih razloga istraživali mogućnosti sinteze mikrobnih lipida za proizvodnju biodizela te visokovrijednih karotenoida uz pomoć kvasca *Rhodotorula glutinis* uz otpadnu vodu iz pivovare kao izvora ugljika. Iako je otpadna voda iz pivovare bogata ugljikohidratima, veliki dio tih spojeva čini maltoza koju su korišteni kvasci vrlo teško mogli iskoristiti pri danim uvjetima. Zbog rezultirajućeg nedostatka ugljika kao izvora hrane akumulacija lipida je bila onemogućena, a stvaranje karotenoida otežano. Stoga, da bi se povećalo iskorištenje maltoze, potrebno je provesti njezinu hidrolizu ili koristiti drugi soj kvasca koji je sposoban preraditi taj šećer. Bez obzira na dobivene rezultate, znanstvenici su zaključili da otpadna voda iz pivovare može poslužiti kao dobar izvor dušika i drugih hranjivih tvari potrebnih za rast mikroorganizama.

Trenutno raste opća suglasnost da su mikroalge jedna od najboljih opcija za zamjenu dominantnih sirovina, ne samo za bio-goriva već također i za dobivanje bio-proizvoda visoke dodane vrijednosti. One mogu rasti i biti sakupljane gotovo kontinuirano, bez ograničenja godišnjeg doba kao što je slučaj za većinu trenutnih sirovina koje uglavnom dolaze iz poljoprivrednih izvora. Ovisno o vrsti ili soju, postižu se visoki prinosi u biomasi i lipidima uz male zahtjeve za obradom i kultivacijom. Posebno, sprega između obrade otpada i uzgoja mikroalgi može smanjiti cjelokupni utjecaj na okoliš i cijenu te predstavlja dodatni izvor prihoda kroz dobivanje bio-goriva. Ipak, njihov razvoj na komercijalnoj i industrijskoj razini je još uvijek u povojima te je potrebno uložiti puno truda u rješavanje značajnih problema, a da bi se osiguralo da mikroalge postanu komercijalno konkurentne u usporedbi sa drugim izvorima energije. Sa krajnjim ciljem dobivanja ulja za proizvodnju biodizela te biomase, Mata i sur. (2014) su ocjenjivali održivost i ekonomski potencijal mikroalgi uzgojenih u otpadnoj vodi iz pivovare. Rezultati su pokazali da su glavna uska grla u proizvodnom procesu skupljanje algi i izdvajanje ulja pa su potrebna daljnja istraživanja da se ti problemi savladaju.

Isti problem potrage za novim izvorima energije je potaknuo neke znanstvenike da istraže mogućnost dobivanja vodika, za kojeg se smatra da je potencijalni energent budućnosti, uz pomoć fizikalno-kemijskih i bioloških procesa. Jedna od prednosti dobivanja biološkog vodika je ta što se postupak može provoditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, a kao sirovine se mogu koristiti neki organski otpadi kao supstrati za rast mikroorganizama i proizvodnju bioplina (Das i Veziroglu, 2001). Vodeći se tim idejama, brazilski tim znanstvenika (Maintinguer i sur., 2016) je iz zrnatog mulja dobivenog u bioreaktoru za obradu otpadnih voda iz pivovare izolirao bakterijske sojeve koji imaju mogućnost proizvodnje vodika. Većina izoliranih sojeva je pripadalo vrsti *Enterobacter* koje su u laboratorijskim uvjetima proizvodile 0,8 mol $H_2$ po molu glukoze te su tako klasificirane kao efikasne bakterije za proizvodnju vodika pod mezofilnim uvjetima.

Osim za dobivanje biomase čijom se obradom može dobiti neka vrsta sirovine za krajnje dobivanje energije, otpadne vode mogu poslužiti i za drugačije namjene kao što je na primjer njihova upotreba kao gnojiva u hidroponskim sustavima za uzgoj biljaka. Anaerobno obrađena otpadna voda iz pivovare sadrži dovoljno hranjivih tvari da omogući rast određene vrste rajčica. Biljke ipak puno bolje rastu u vodi sa otopljenim mineralnim gnojivom nego u

obrađenoj otpadnoj vodi iz pivovare, iako je podešavanje pH vrijednosti otpadne vode na 6,0 do 6,5 uz pomoć fosforne kiseline znatno poboljšalo rast biljaka u odnosu na one koje su rasle u neobrađenoj otpadnoj vodi. Stoga se može zaključiti da se otpadne vode iz pivovare potencijalno mogu koristiti u hidroponskom uzgoju, ali uz određene modifikacije i prilagođavanje njihovog hranjivog sastava potrebama biljaka. Ipak, treba imati na umu da se naknadnim prilagođavanjem njihovog kemijskog sastava nikako ne bi smjelo nepovoljno utjecati na sastav vode koja izlazi iz sustava te tako uzrokovati dodatno zagađenje (Power i Jones, 2016).

Polifenoli imaju mnoge industrijske primjene kao prirodni aditivi sa antimikrobnim i/ili antioksidacijskim svojstvima, npr. u kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. Uz to, dokazano je da fenolni spojevi imaju pozitivne učinke na zdravlje te sudjeluju u prevenciji onih bolesti koje su povezane sa oksidativnim stresom (Scalbert i sur., 2005). Smatra se da su polifenoli glavni antioksidansi u pivarskim sirovinama i u pivu u kojem dolaze iz slada (oko 70 %) i hmelja (30 %). U današnje vrijeme je sve veća potreba za fitokemikalijama kao novim izvorima prirodnih antioksidansa i antimikrobnih agensa, pogotovo jer je upotreba sintetskih antioksidansa strogo zakonski kontrolirana i ograničena. U pivarskoj industriji se polivinilpolipirolidon (PVPP) koristi kao pomoćno filtarsko sredstvo za uklanjanje polifenola iz piva, a koje se nakon upotrebe mora regenerirati. Taj proces stvara velike količine otpadne vode koja sadrži visoke koncentracije polifenola, pa je kao takva obećavajući i jeftin izvor antioksidansa (Barbosa-Pereira i sur., 2014)

## Zaključci

Iako se danas za obradu otpadnih voda iz pivovare na industrijskoj razini skoro pa isključivo koriste aerobno-anaerobni sustavi, prvenstveno zbog svoje komercijalne isplativosti i visokog stupnja tehnološke razvijenosti, ne treba zanemariti činjenicu da postoji još mnogo tehnologija i mogućnosti koje su još uvijek jako slabo ili nimalo istražene. Takve sustave za obradu otpadnih voda u pravilu imaju ugrađene samo velike industrijske pivovare, dok male zanatske pivovare svoju otpadnu vodu ispuštaju u kanalizaciju bez prethodne obrade. S obzirom da broj takvih malih pivovara u Hrvatskoj u zadnjih nekoliko godina brzo raste, uz veliko povećanje njihovog proizvodnog kapaciteta ni količina otpada kojeg ispuštaju u javne kanalizacijske sustave više nije zanemariva. Stoga je svakako potrebno razmišljati u smjeru razvijanja metoda i tehnologija koje će biti dovoljno financijski prihvatljive i operativno jednostavne da postanu zanimljive i dostupne i malim pivarima.

## Literatura

Alvarado-Lassman, A., Rustrian, E, Garcia-Alvarado, M.A., Rodriguez-Jimenez, G.C., Houbron, E. (2008): Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Biores. Techn.*, 99, 3009-3015.

Alzate-Gaviria, L. (2011): Microbial fuel cells for wastewater treatment. In F. S. G. Einschlag (Ed.), In: Waste water: Treatment and utilisation, In Tech, pp 152–170.

Barbosa-Pereira, L., Bilbao, A., Vilches, P., Angulo, I., Lluis, J., Fite, B, Paseiro-Losada, P., Cruz, J.M. (2014): Brewery waste as a potential source of phenolic compounds: Optimisation of the extraction process and evaluation of antioxidant and antimicrobial activities. *Food Chem*, 145, 191-197.

Best Available Techniques (BAT) reference Document in the Food, Drink and Milk Industries, Joint Research Centre, European IPPC Bureau, First Draft 2017.

Bisht, p. (2015): Beer Market By Type (Strong Beer, Light Beer), Production (Macro, Micro Brewery), Category (Premium, Super premium, Normal) and Packaging (Canned, Bottled, Draught) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014 - 2020. *Allied Market Research Report*

Braeken, L., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. (2004): Regeneration of brewery waste water using nanofiltration. *Water Res*., 38, 3075-3082.

Brewers of Europe (2016): Beer Statistics - 2016 Edition

Chen, H., Chang, S., Guo, Q., Hong, Y., Wu, P. (2016) Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor. Biochem. Engineering J., 105, 321-331

Dai, H., Yang, X., Dong, T., Ke, Y., & Wang, T. (2010): Engineering application of MBR process to the treatment of beer brewing wastewater. *Mod. Appli. Sci.*, 4(9), 103–109.

Das, D., Veziroglu, T.N. (2001): Hydrogen production by biological process: survey of literature. *Int J. Hydrogen. Energy*, 26, 13-28.

Dereli, R.K., Ersahin, M.E., Ozgun, H., Ozturk, I., Jeison, D., van der Zee, F. (2012): Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatmentlimitations induced by industrial wastewaters, *Bioresour. Technol*., 122, 160–170.

Feng, Y., Wang, X., Logan, B. E., & Lee, H. (2008): Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Appl. Microbiol. Biot.*, 78, 873–880.

Götz, G., Geißen, S-U., Ahrens, A., Reimann, S. (2014)& Adjustment of the wastewater matrix for optimisation of membrane systems for water reuse in breweries. *J. Mem. Sci*., 465, 68-77.

Knothe G, (2005): Introduction: what is biodiesel?, In: The biodiesel handbook. Urbana III: AOCS Press, pp. 9-11.

Kunze, W. (2014): Technology - Brewing and Malting, 5th revised English edition, Berlin, Germany: VLB Berlin, pp. 75-91.

Maintinguer, S.I., Lazaro, C.Z., Pachiega, R., Varesche, M.B.A., Sequinel, R., de Oliveira, J.E. (2016): Hydrogen bioproductio with *Enterobacter* sp. isolated from brewery wastewater. *Int J Hydrogen Energy*. 42 (1), 152-160.

Mata, T.M., Mendes, A.M., Caetano, N.S., Martins, A.A. (2014) Sustainability and economic evaluation of microalgae grown in brewery wastewater. *Biores. Techn*., 168, 151-158.

Mohan, S.V. (2008): Fermentative hydrogen production with simultaneous wastewater treatment: influence of pretreatment and system operating conditions. *J. Sci. Ind. Res*., 67, 950–961.

Pant, D., van Bogaert, G., Diels, L., Vanbroekhoven, K. (2010): A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Techn.*, 101, 1533–1543.

Power, S.D., Jones, C.L.W. (2016): Anaerobically digested brewery effluent as a medium for hydroponic crop production - The influence of algal ponds and pH. *J Cleaner Prod*., 139, 167-174.

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne novine NN 47/2008

Puplampu, E., Siebel, M. (2005): MInimisatio of water use in a Ghanian brewery: effects of personel practices. *J. Clean Prod.* 13, 1139-1143.

Rao, A.G., Reddy, T.S.K., Prakash, S.S., Vanajakshi, J., Joseph, J., Sarma, P.N. (2007): pH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: a case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. *Bioresource Technol.* 98, 2131–2136.

Rodriguez, L., Villasenor J., Fernandez F.J. (2013): Influence of the cleaning additives on the methane production from brewery effluents. *Chem. Eng. J.*, 215-216, 685-690.

Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Remesy, C., & Jimenez, L. (2005): Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Crit. Rev. Food Sci.*, 45, 287-306.

Schenk, P.M., Thomas-Hall, S.R., Stephens, E., Marx U.C., Mussgnug, J.H., Posten, C. (2008): Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenerg. Res*., 1, 20-43.

Schneider, T., Graeff-Hönninger, S., French, W.T., Hernandez, R., Merkt, N., Claupein, W., Hetrick, M., Pham, P. (2013): Lipid and carotenoid production by oleaginous red yeast *Rhodotorula glutinis* cultivated on brewery effluents. *Energy*, 1-10.

Simate, G.S., Cluett, J., Iyuke, S.E., Musapatika, E.T., Ndlovu, S., Walubita, L.F., Alvarez, A.E. (2011): The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, 273, 235-247.

Simate, G.S. (2015): Water treatment and reuse in breweries, In: Brewing Microbiology Managing Microbes, Ensuring Quality and Valorising Waste, Elsevier Ltd., Cambridge, UK: pp 426-456.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L. (1991): Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse. Michigan, USA, McGraw-Hill.

Wu, B., Li, X., Wang, H., Xue, X., & Li, J. (2012): Full-scale application of an integrated UF/ RO system for treatment and reuse of electroplating wastewater. *J. Water Sustainability*, 2 (3), 185–191.

# BREWERY EFFLUENTS - WASTE OR RAW MATERIAL?

**Goran Šarić, Bojan Matijević, Marijana Blažić, Sandra Zavadlav, Jasna Halambek**

*Karlovac University of Applied Sciences, J. J. Strossmayer square No 9, 47000 Karlovac, Croatia*

*review*

## Summary

Considering the fact that wastewater makes by far the biggest part of all brewery products (it is estimated that up to seven liters of water are used for every liter of beer product), it is understandable that big efforts are made to, firstly, lower this quantity and then, by using different techniques and approaches, to use the produced effluents. Because of strict legislation and the rise of ecological awareness, today all big breweries have systems for wastewater treatment which are often a combination of aerobic and anaerobic methods. In addition to greatly reducing negative impact of brewery effluents on environment, breweries obtain methane which is than used as a fuel in steam generators allowing to further reduce energy costs. As this technology is still rather expensive, due to unprofitability most small breweries do not have any wastewater treatment systems and they discharge their effluents directly to sewage system without any treatments. Therefore, it is necessary to pay attention to other and/or alternative ways of usage and treatment of brewery effluents as for example using anaerobically digested brewery effluent as a medium for hydroponic crop production, growing microalgae in brewery wastewater, the removal of basic dye from wastewaters utilizing brewery wastes etc.

*Keywords:* brewery, effluents, environmental protection, cost reduction

# MOGUĆNOSTI POBOLJŠANJA METODOLOGIJE ODREĐIVANJA ADEKVATNOG RECIPIJENTA ZA PRIHVAT PROČIŠĆENIH OTPADNIH VODA NASELJA DO 10.000 ES-a

UDK: 628.3

**Save Španja*, Sanda Šikić**

*IDT – inženjering d.o.o., K. P. Svačića 16, 31000 Osijek, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Određivanje graničnih vrijednosti emisija onečišćujućih tvari za ispuštanje u površinske vode obuhvaćeno je Metodologijom kombiniranog pristupa. Hrvatske vode donijele su Metodologiju usklađenu sa svim relevantnim zakonskim aktima koja je stupila na snagu u kolovoza 2015. g. Načelo Metodologije je smanjenje onečišćenja voda iz točkastih i raspršenih izvora onečišćenja u svrhu postizanja dobrog stanja voda, pri čemu je primjena iste obvezna za sva vodna tijela. Kod definiranja lokacije ispusta s UPOV-a sagledava se sastav ispuštenih pročišćenih otpadnih voda kao i njihov utjecaj na stanje prijemnika. U ovom radu utjecaj analize onečišćenja će se suziti na vode s UPOV-a naselja veličine do 10.000 ES-a. Trenutnom primjenom Metodologije problem onečišćenja recipijenta tretira se kao točkasti, analizira se isključivo kritično mjesto recipijenta za ostvarenje postavljenih uvjeta (lokacija ispusta). Opterećenja koja proizlaze iz sanitarnih otpadnih voda definiraju se kao biološka pri čemu je $BPK_5$ glavni analizirani faktor u sklopu Metodologije za sve UPOV-e s II. stupnjem pročišćavanja. Kako bi se ispunili uvjeti postizanja/očuvanja dobrog stanja vodnih tijela problem onečišćenja treba promatrati kao linijski, odnosno uzeti u obzir trajektoriju kretanja onečišćenja od ispusta nizvodno. Potrebno je definirati kritičnu dužinu na kojoj bi se ograničili dodatni pritisci na recipijent iz drugih izvora onečišćenja, točkastih i raspršenih.

*Ključne riječi:* kombinirani pristup, recipijent, dozvoljeno onečišćenje, uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, ispust

## Uvod

Metodologija kojom se definira adekvatan recipijent za prihvat pročišćenih otpadnih voda u Republici Hrvatskoj (RH) službeno se naziva „*Metodologija primjene kombiniranog pristupa*“ (u daljnjem tekstu: Kombinirani pristup). Ovaj javno dostupan dokument predviđen je kao primarni alat za ispunjavanje općih ciljeva zaštite vodnog okoliša u RH kao i ciljeva Okvirne direktive o vodama. Direktiva nalaže kako se politika sprečavanja i kontrole onečišćenja Zajednice svih članica Europske unije (EU) o vodnoj politici treba temeljiti na Kombiniranom pristupu, kao i primjeni kontroliranja onečišćenja na izvoru, uspostavljanjem graničnih vrijednosti emisija i standarda kvalitete okoliša (Official Journal of the European Communities, 2000). Sukladno tome, Kombiniranim pristupom se u RH

*save.spanja@gmail.com

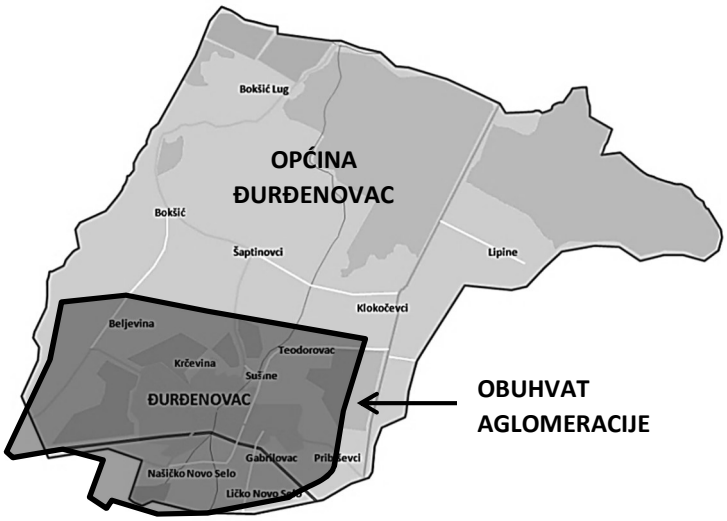
trebaju koristi: djelatnici Hrvatskih voda, jedinice lokalne uprave i samouprave, javni isporučitelji vodnih usluga, izrađivači studijske i projektne dokumentacije te sve druge osobe koje su izravno ili neizravno uključene u procjenu utjecaja ispuštanja pročišćenih otpadnih voda / efluenta, na stanje vodnih tijela / recipijenta. Glavni ciljevi kombiniranog pristupa su ostvarenja općih ciljeva zaštite vodnog okoliša u RH i dostizanje najmanje dobrog stanja svih vodnih tijela. Pri tome se za površinska vodna tijela određuje ekološko i kemijsko stanje, a za podzemna vodna tijela količinsko i kemijsko stanje. Temeljenje politike zaštite vodnih tijela na načelu predostrožnosti, pri čemu se ne dopušta pogoršanja već zatečenog stanja bilo kojeg vodnog tijela površinske i/ili podzemne vode, i dr.

## Metodologija primjene Kombiniranog pristupa

Kombinirani pristup se primjenjuje za nove (planirane), ali i postojeće onečišćivače na slivovima. Kod postojećih onečišćivača količina emisija dobiva se na temelju izmjerenih podataka karakterističnih i maksimalnih protoka. Kod novih onečišćivača za protok efluenta koriste se planirane, odnosno projektirane vrijednosti postrojenja maksimalnog dnevnog i maksimalnog godišnjeg protoka. Definiranjem maksimalnog opterećenja koje se smije ispustiti u prijemnik potrebno je utvrditi prihvatljivost ispuštanja recipijenta s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) u analizirano vodno tijelo, odnosno odrediti koncentracije onečišćenja koje su prihvatljive za prijemnik, a ono se provodi na temelju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari iz priloga 1-23 Pravilnika o graničnim vrijednosti emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14 i 27/15, 3/2016).

*Primjena metodologije na temelju primjera*

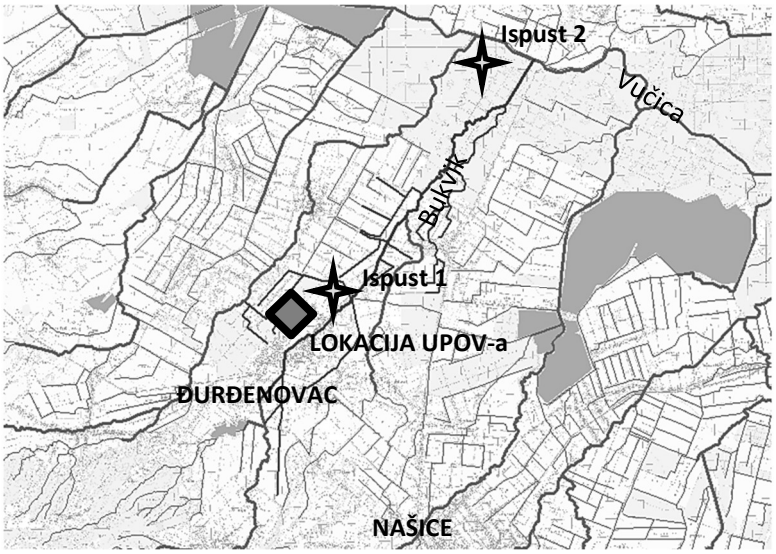
Skraćeni prikaz primjene kombiniranog pristupa dati će se na konkretnom slučaju aglomeracije Đurđenovac (Slika 1) koja ima namjeru izgradnje cjelokupnog sustava odvodnje s pripadajućim UPOV-om, a trenutno je u fazi izrade studijske dokumentacije. U aglomeraciju Đurđenovac koja je u nadležnosti isporučitelja vodnih usluga VODORAD d.o.o. ulaze naselja: Đurđenovac, Beljevina, Gabrilovac, Krčevina, Ličko Novo Selo, Našičko Novo Selo, Pribiševci, Sušine i Teodorovac. Ovako definirana aglomeracija predstavlja opterećenje od 4.500 ES-a, odnosno predviđeno maksimalno hidrauličko opterećenje od 1.893 $m^3/d$ (uzimajući u obzir i privredu). Nalazi se uz zapadnu granicu Osječko - baranjske županije. Prema podacima iz Prostornog plana Osječko - baranjske županije, površine je 121 $km^2$, što iznosi 2,9 % površine županije. Đurđenovac je s toga primjer klasične ruralne aglomeracije na području Hrvatske s opterećenjem od 2.000 od 10.000 ES-a. Također treba reći kako je gotovo cijela RH definirana kao osjetljivo područje te na temelju svih navedenih karakteristika, za ovakve aglomeracije se predviđa II. stupanj pročišćavanja otpadnih voda. Takve vode se poglavito tretiraju kao sanitarne otpadne vode kod kojih je prisutno isključivo biološko opterećenje te im je kritični faktor i pokazatelj onečišćenja biološka potrošnja kisika ($BPK_5$).




**Slika 1.** Općina Đurđenovac i obuhvat aglomeracije
**Fig. 1.** Municipality of Đurđenovac and the area of agglomeration

Određivanje hidrauličkog opterećenja za nove onečišćivače kao što je aglomeracija Đurđenovac predstavlja potrebu za detaljnom analizom promatranog područja. Prvotno je potrebno definirati obuhvat aglomeracije. Odnosno, uzeti u obzir sve karakteristike područja, definirati izgrađenost kao i buduće opterećenje stanovništva i privrede na sustav javne odvodnje (SJO). Radi se procjena broja stanovnika za cjelokupni period projekta (najčešće 30 godina), temeljem koje se može odrediti maksimalno opterećenje za izračun u Kombiniranom pristupu. Sukladno Direktivi o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda 91/271/EEZ, dio otpadnih voda nastalih na području aglomeracije koje se prikupljaju individualnim sustavima ili drugim odgovarajućim sustavima (IAS) također moraju biti uključene u izračun generiranog opterećenja definirane aglomeracije. S toga opterećenje generirano IAS-om u okviru obuhvata doprinosi ukupnoj veličini aglomeracije iskazane u ekvivalent stanovnicima, ES (UWWTD-REP, 2007). Proračun tereta onečišćenja iz komunalnih sustava odvodnje otpadnih voda je najčešće moguće provesti jedino korištenjem broja ekvivalent stanovnika. Ova jedinica (ES) predstavlja procjenu tereta onečišćenja zasnovanog na veličini pritiska kojeg generira prosječni stanovnik (60 g/$BPK_5$/dan). Treba imati na umu kako najčešće ne postoje svi potrebni podatci za točno definiranje tereta onečišćenja, definirano opterećenje s toga predstavlja samo najbolju moguću procjenu u trenutku proračuna opterećenja (Margeta, 2007).
Osim definiranja opterećenja iz aglomeracije bitno je napraviti i pregled stanja vodnog tijela analiziranog područja. Kako bi se definiralo najpogodnije vodno tijelo za prihvat pročišćenih otpadnih voda, moraju se analizirati sva vodna tijela koja su nalaze u blizini aglomeracije.

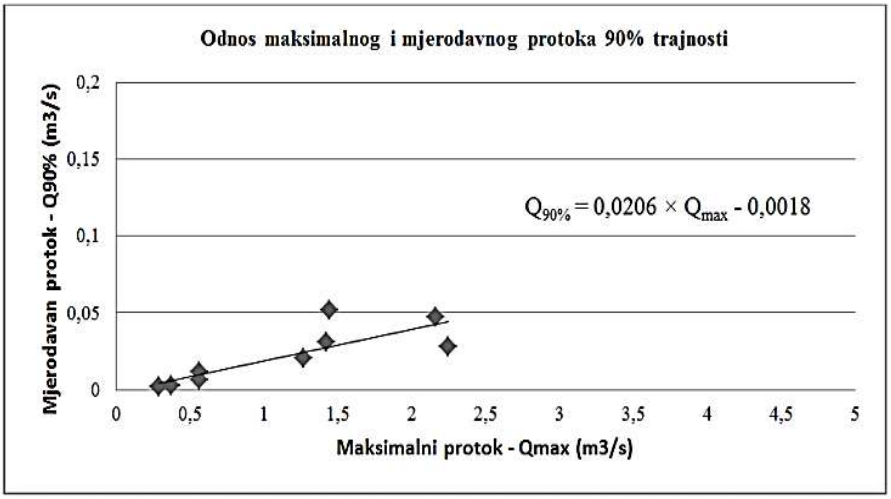
Sukladno Planu upravljanja vodnim područjima 2016.-2021., podatci vodnih tijela se dostavljaju od strane Hrvatskih voda, temeljem zahtjeva za pristup informacijama. Dostavljeni podatci uključuju: stanja vodnih tijela, hidrološke podatke, podatke površinskih analiza i ekoloških stanja vodnih tijela itd.
U sklopu kombiniranog pristupa za aglomeraciju Đurđenovac uzete su u obzir potencijalne lokacije ispusta u vodotoke: Vučicu, Iskricu, kanal Pištanac I, Marijanac, Crnac, Staru Vučicu i rijeku Bukvik.




**Slika 2.** Lokacije mogućih ispusta i UPOV-a Đurđenovac
**Fig. 2.** Locations of possible discharge and location of WWTP Đurđenovac

Svi ostali prijemnici na području za koje se znalo da imaju tendenciju presušivanja i malu vodnost koja ne može zadovoljiti prihvat onečišćenja, uključujući i stajaćice odbačeni su u startu. Daljnjom analizom dostavljenih podataka zaključilo se kako veliki broj recipijenta na promatranom području bilježi loše ekološko stanje vodnog tijela. Sukladno tome su u završnu analizu ušli vodotoci koji jedini imaju mogućnost prihvata pročišćene otpadne vode s UPOV-a Đurđenovac: vodotok Bukvik -Ispust 1, koji se nalazi na samoj lokaciji UPOV-a i vodotok Vučica Ispust 2 (Slika 2).
Uz gore navedene podatke, vrijednost mjerodavnog protoka recipijenta spada u ulazni parametar neophodan za primjenu metodologije kombiniranog pristupa. Stoga se za što točnije određivanje mjerodavnog protoka ($Q_{90\%}$) provodi detaljna analiza sliva i potencijalnih recipijenata, kao i analize svih dostupnih podloga kao što su podatci s hidroloških postaja, hidro-morfološke karakteristike, proračun efektivno otjecanje,

karakteristike sliva, podatci s okolnih slivova, statističke analize itd. Najpouzdaniji način određivanja mjerodavnog protoka je na osnovu postojećih podataka uz pomoć hidroloških postaja s mjernim podatcima vodostaja i protoka u minimalnom trajanju od 25 godina. Rezultate analize takvih podataka smatrati apsolutno točnima. Na najvećem dijelu slivova i vodotoka ipak ne postoje mjerne postaje,iz tog je razloga ključno karakteristične protoke odrediti drugim poznatim metodama.




**Slika 3.** Prikaz zaključnog regresijskog izraza odnosa maksimalnog i mjerodavnog protoka
**Fig. 3.** The concluding regression expression of the ratio of maximum and relevant flow

Za područje aglomeracije Đurđenovac kao najpouzdanija metoda usvojila se linearna korelacija (regresijski izraz) koja predstavlja statističku analizu u hidrologiji najčešće definiranu kroz dvije varijable. Linearnom korelacijom određuju se nepoznati parametri, preko mjerodavnih poznatih podataka. Korelacija je izvršena prema naputcima Srebrenovića D. (1986.) te je u okviru Kombiniranog pristupa za aglomeraciju Đurđenovac formiran izraz za proračun maksimalnog i mjerodavnog protoka (Slika 3). Linearna korelacija kao statistička metoda u sebi sadrži određene nepouzdanosti. Kako bi se stekao bolji uvid u rezultate analize, proračun za protoke je s toga proveden uz pomoć još dvije metode: Turc i SCS metoda. Naknadno su računski rezultati uspoređeni s podatcima izmjerenim na hidrološkim postajama u blizini aglomeracije (Tablica 1). Usporedba mjerenih i računskih podataka za sve metode pokazala je kako za promatrano područje aglomeracije Đurđenovac najveću pouzdanost daje metoda linearne korelacije.

**Tablica 1.** Usporedba računskih i izmjerenih protoka na području aglomeracije Đurđenovac
**Table 1.** Comparison of computed and measured flows in the area of agglomeration of Đurđenovac

| USPOREDBA MAKSIMALNIH PROTOKA SA MJERNIM VRIJEDNOSTIMA | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| STANICA | IZMJERENI PODATCI | | KARAKTERISTIKE SLIVOVA | | | REGRESIJSKI IZRAZ | | METODA TURC | | SCS METODA | |
| | VREMENSKI NIZ | $Q_{max}$ (m3/s) | A (km2) | H (mm) | T ($^0$C) | $Q_{max}$ (m3/s) | $\Delta Q_{max}$ (%) | $Q_{max}$ (m3/s) | $\Delta Q_{max}$ (%) | $Q_{max}$ (m3/s) | $\Delta Q_{max}$ (%) |
| *Beničanci, Vučica* | 39 god. (1975.-2015.) | 5,75 | 412,5 | 680 | 10,2 | 5,928 | 3,00 | 2,829 | 50,8 | 3,054 | 46,89 |
| *Orahovica, Vučica* | 27 god. (1986.-2001.; 2002.-2015.) | 1,04 | 93,4 | 780 | 9,8 | 1,165 | 10,75 | 0,887 | 14,7 | 0,961 | 7,60 |
| *Koška, Breznica* | 13 god. (2001.-2014.) | 1,72 | 84,02 | 700 | 10,2 | 1,038 | 39,67 | 0,615 | 64,2 | 0,8 | 53,49 |
| *Seginec, Donja Pištana* | 2 god. (1989.-1991.) | 0,14 | 13,3 | 800 | 9,5 | 0,138 | 1,55 | 0,136 | 2,86 | 0,124 | 11,43 |
| *Čačinci, Krajina* | 14 god. (2000.-2014.) | 0,909 | 43,26 | 780 | 9 | 0,502 | 44,82 | 0,434 | 52,26 | 0,362 | 60,18 |
| *Marjančaci, Vučica* | 6. god. (2008.-2014.) | 11,78 | 993 | 670 | 10,2 | 15,515 | 24,07 | 6,587 | 44,08 | 7,936 | 32,63 |

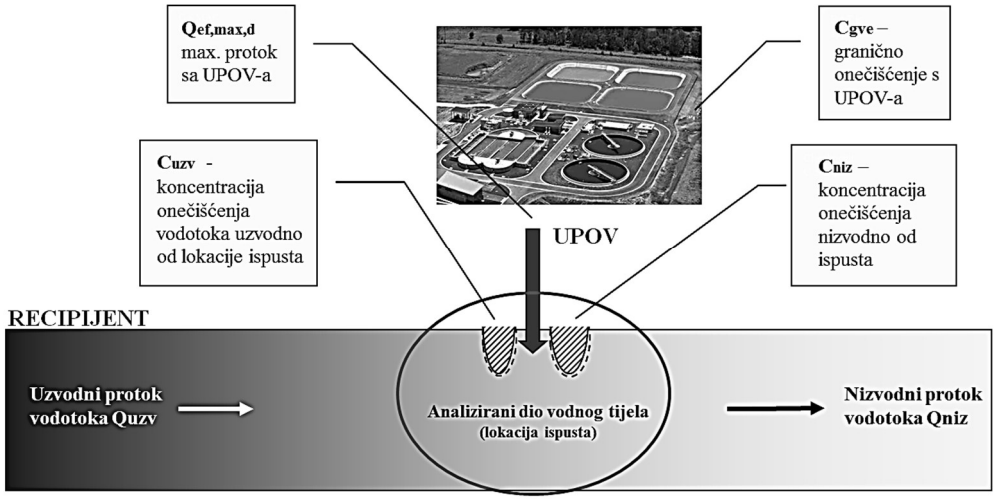
Treba napomenuti kako je dobiveni mjerodavni protok ($Q_{90\%}$) proračunat na osnovu odnosa određenih u okviru studijske dokumentacije za šire područje općine Đurđenovac, u sklopu linearne korelacije, stoga se ovi odnosi ne mogu primjenjivati na drugim slivovima.

*Određivanje dopuštene koncentracije onečišćenja*

Koncentracije onečišćujuće tvari u prijemniku nizvodno od ispuštanja efluenta, računa se prema formuli (1), pod pretpostavkom potpunog miješanja efluenta (Hrvatske vode, 2015.):

$$C_{niz} = \frac{C_{uzv} \times Q_{uzv} + C_{gve} \times Q_{efmaxd}}{Q_{niz}} \quad (1)$$

gdje $C_{uzv}$ predstavlja srednju godišnja vrijednost koncentracije onečišćujuće tvari u prijemniku uzvodno od mjesta ispuštanja efluenta. Za $Q_{uzv}$ [$m^3$/dan] se uvrštava protok prijemnika uzvodno od mjesta ispuštanja (mjerodavni protok), $Q_{niz}$ je protok prijemnika nizvodno od mjesta ispuštanja efluenta dobiven zbrojem $Q_{uzv}$ i $Q_{ef,max,d}$. $C_{gve}$ [mg/l] je zakonski određena koncentracija onečišćujuće tvari, dok se za $Q_{ef,max,d}$[$m^3$/dan] uvrštava maksimalni dnevni protok efluenta (Slika 4).




**Slika 4.** Prikaz analiziranog dijela vodnog tijela i osnovnih parametara trenutne metodologije
**Fig. 4.** View of the analyzed part of the water body and the basic parameters of the current methodology

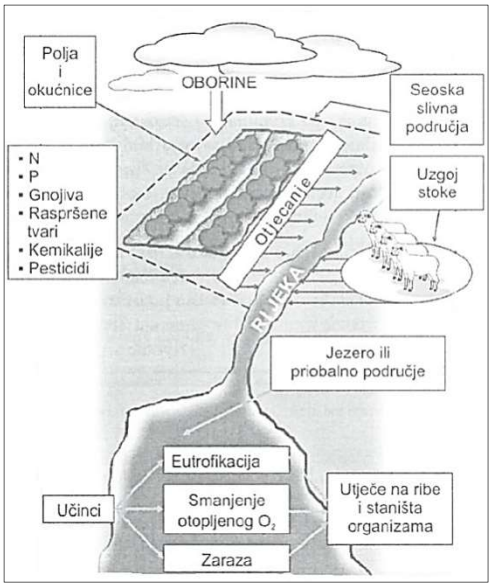
Nakon izračuna onečišćenja nizvodno od lokacije ispusta vrši se usporedba sa graničnim vrijednostima fizikalnih i fizikalno-kemijskih elemenata koji prate biološke elemente kakvoće voda (GVFK), na temelju čega se definira mogućnost prihvata onečišćenja u vodnom tijelu. Ukoliko je $C_{niz} \leq$ GVFK analizirano vodno tijelo može prihvatiti onečišćenje nastalo od pročišćenih otpadnih voda koje dolazi sa UPOV-a. U suprotnom, potrebno je definirati dozvoljeno opterećenje za ispuštanje u vodno tijelo i može li se takvo opterećenje ostvariti primjenom uređaja s BAT tehnologijom (Best Available Technology).

## Karakteristike otpadnih voda

Kvaliteta otpadne vode koja dolaze na UPOV-e veličine do 10.000 ES-a definira se najčešće kao biološko onečišćenje nastalo od sanitarnih otpadnih voda, naročito u ruralnim krajevima kakvih je mnogo na području RH. Ova pretpostavka sukladna je Direktivi 91/271/EEC u kojoj su svi privredni subjekti priključeni na SJO dužni svoje otpadne vode dovesti do stupnja onečišćenja koji minimalno odgovara stupnju sanitarnih otpadnih voda.
Osim sanitarnih (kućanskih) otpadnih voda u vodotocima su značajne količine zagađenja nastalog poljoprivrednim djelatnostima podijeljenim u tri glavna grupe (Slika 5):
1) Zagađenje u ratarstvu – ispiranje erodiranih čestica tla zajedno s gnojivom, otpadcima od proizvodnje, drenažnim i otpadnim vodama od navodnjavanja.
2) Zagađenje zbog uzgoja stoke i peradi – otpadci kod uzgoja, ispaša, nekontrolirano istjecanje vode zagađene gnojivom, antibiotici i dr.

3) Zagađenje zbog proizvodnog procesa – otpadne vode iz proizvodnog procesa, mljekare, klaonice i druge prehrambene industrije.

Prva grupa se isključivo definira kao raspršeni izvor onečišćenja, druga ovisno o lokaciji i načinu uzgoja uz raspršeni može predstavljati i točkasti izvor onečišćenja, kojeg je lakše kontrolirati. Treći izvor onečišćenja se svrstava u grupu industrijskih zagađivača, kojeg se tako i tretira.



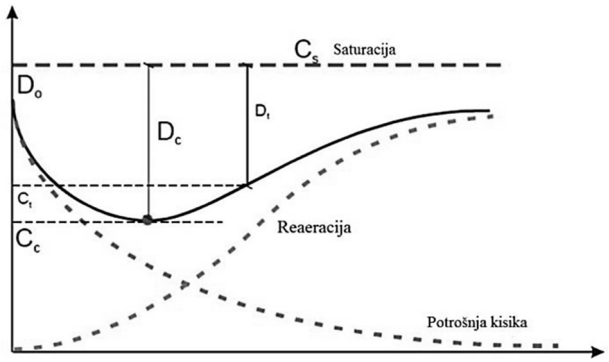

**Slika 5.** Otjecanje s poljoprivrednih površina (Margeta, 2007)
**Fig. 5.** Runoff from agricultural land (Margeta, 2007)

Od svih vrsta onečišćenja nastalih uslijed poljoprivredne djelatnosti najznačajnije je i najprisutnije raspršeno onečišćenje, poglavito hranjivim solima dušika (N) i fosfora (P) te onečišćenje zaštitnim tvarima, *herbicidi, pesticidi itd*. (Margeta, 2007). S toga se može zaključiti kako je zagađenje u ratarstvu najprisutnije te se njegov utjecaj može vidjeti na gotovo svim manjim vodotocima u Slavoniji. Utjecaj ratarstva kao raspršenog izvora onečišćenja u vodotocima posebno po pitanju ukupnog N i P na pretežito obradivim površinama treba posebno uzeti u obzir pri korištenju kombiniranog pristupa. U slučaju zatečenog lošeg stanja vodotoka (visoki parametri N i P) metodologija zabranjuje ispuštanje voda sa UPOV-a, bez obzira na tehnologiju pročišćavanja. Takav pristup je neopravdan, posebno na poljoprivrednom području gdje nisu provedene kontrole raspršenih izvora onečišćenja.

Industrijska se voda prije ispuštanja u SJO, ukoliko ne zadovoljava zakonom definirane granične vrijednosti opterećenja, mora posebno pročistiti, s toga se ove vrste otpadnih voda neće posebno objašnjavati.

**Karakteristike otvorenih vodotoka**

Prema američkoj Agenciji za zaštitu okoliša (U.S, Environmental Protection Agency –EPA) zagađenje se definira kao prisutnost tvari ili energije čija priroda, mjesto na kome se nalazi ili količina u kojoj je prisutna, proizvode neželjene posljedice u životnoj sredini. Pri tome osnovno svojstvo svih površinskih voda je mogućnost ograničenog prirodnog samopročišćavanja (autopurifikacija) kojim postepeno smanjuje prisutno onečišćenje u svome toku. Autopurifikacija voda predstavlja rezultat skupa procesa biokemijskih reakcija, koji dovode do transformacija unesenih otpadnih organskih i anorganskih tvari (kao hrane za mikroorganizme i drugu floru i faunu). Odnosno dovodi do redukcije i uklanjanja organskih i anorganskih tvari iz vode (Vujasinović i Matić, 2009).
Problem može nastati unošenjem prekomjernog onečišćenja, kojim se prvotno usporava proces autopurifikacije te na posljetku potpuno zaustavlja i blokira biorazgradnja (pročišćavanje). Takvom pojavom postepeno se povećavaju hranjive tvari od kojih su posebno opasni nitrati i fosfati (eutrofikacija vode). Karakteristika paralelnih procesa utroška i obnove kisika (reaeracija) koja se pojavljuje u svim vodotocima ovisi o mnogo faktora kao što su: temperatura, režim tečenja, vodnost itd. Značajan utjecaj predstavlja lokacija ispusta koja u slučaju uređaja manjih od 10.000 ES-a isključivo stvara pritisak na vodno tijelo po pitanju veće potrošnje kisika (biološke - BPK i kemijske - KPK).
Na osnovu prethodnih tumačenja može se zaključiti da je temeljni problem sadržan u tome što se s otpadnim vodama ispuštaju i znatne količine razgradivih otpadnih tvari, čime se osjetno povećava potrošnja otopljenog kisika iz prijemnika. Dodatno, kisik troši vodna flora i fauna, uključujući i mikroorganizme (prvenstveno bakterije) koji u isto vrijeme konzumiraju kisik i organsku tvar kojom se hrane (Vuković, 2016). Kombiniranim pristupom ne postoji mogućnost izračuna kemijske potrošnje kisika (KPK). Iz tog razloga se prema naputku Hrvatskih voda kao glavni element u procjeni utjecaja ispusta na recipijent sa uređaje II. stupnja uzima BPK.
Kada se govori o deficitu kisika (D) on predstavlja razliku između koncentracije otopljenog kisika (C) pri zasićenju (saturaciji) i stvarne koncentracije kisika u vodi u promatranom trenutku (pri zatečenim uvjetima temperature i tlaka). Mjesto kritičnog deficita kisika u riječnom toku je ono na kojem je koncentracija kisika najmanja, što je prikazano Slikom 6 (Ljubisavljević i sur., 2010).




**Do** – početni deficit kisika (mg/l),

**Dc** – kritični deficit kisika (mg/l),

**Dt** – deficit u vremenu „t" (mg/l),

**Cs** – saturacija u vodotoku (mg/l),

**Cc** – najmanja koncentracija kisika u vodotoku (mg/l),

**Ct** – koncentracija kisika nakon t vremena (mg/l),

**x os**– vrijeme u danima ili udaljenost u kilometrima

**Slika 6.** Prisutnost paralelnog procesa obnavljanja i utroška kisika u vodotocima
**Fig. 6.** Presence of parallel process of recovery and consumption of oxygen in watercourses

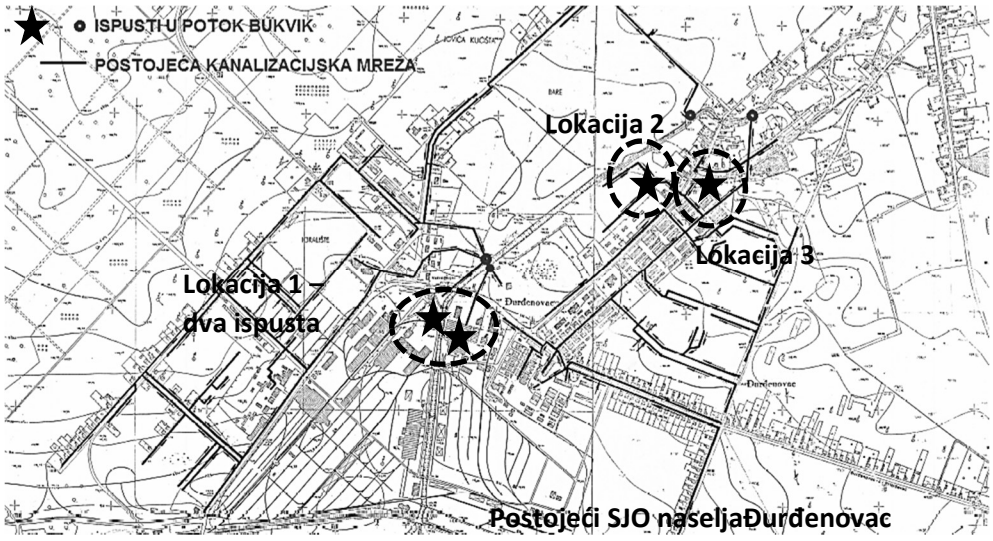
Primjenom ove spoznaje i analize potencijalnih vodotoka za prihvat pročišćenih otpadnih voda može se dobiti točnija i bolja definicija stvarnog pritiska i opterećenja na vodno tijelo kao i kritično mjesto deficita kisika.

## Moguća poboljšanja metodologije

*Neutralizacija postojećeg onečišćenja*

Trenutno se Kombiniranim pristupom ne mogu neutralizirati zatečena onečišćenja koja će se ukloniti nakon izgradnje SJO i pripadajućeg UPOV-a. Ovaj će se primjer konkretno prikazati na slučaju aglomeracije Đurđenovac. Na uzvodnom dijelu vodotok Bukvik, koji je usvojen kao najbolje tehničko-ekonomsko rješenje za prihvat efluenta s UPOV-a Đurđenovac, bilježi karakteristike dobrog i vrlo dobrog stanja vodnog tijela. Nakon prolaska vodotoka kroz naselje Đurđenovac i okolna naselja u sklopu aglomeracije (Našičko i Ličko Novo Selo, Sušine, Teodorovac) vodotok bilježi umjereno stanje vodnog tijela samo za fizikalno kemijski pokazatelj $BPK_5$, čime je cjelokupno konačno stanje vodotoka ocijenjeno

kao umjereno. Razlog pogoršanja dobrog stanja vodotoka nalazi se u velikom broju ispusta (tri lokacije u naselju Đurđenovac) iz kojih se nepročišćena otpadna voda sakupljena postojećim kanalizacijskim sustavom, direktno, bez obrade ispušta u vodotok Bukvik. Uz tri javna kanalizacijska ispusta postoji i veliki broj ilegalnih ispusta cijelim tokom rijeke u svim navedenim naseljima (Slika 7). Kako se najvećim dijelom u vodotok ispušta upravo sanitarna otpadna voda, za očekivati je pogoršanje vodotoka po pitanju $BPK_5$. Postojeći ispusti staviti će se izvan funkcije nakon izgradnje cjelokupnog sustava odvodnje aglomeracije Đurđenovac, čime se planira postići dobro stanje vodotoka Bukvik na cijelom njegovom toku. Na postojeći sustav odvodnje naselja Đurđenovac priključeno je 2150 stanovnika (70 % priključenosti). U planiranom razdoblju do 2046. god., na novi UPOV planirano je priključenje od 4500 ES sa cijele aglomeracije. Količina nepročišćene vode koja se trenutno ispušta u vodotok Bukvik odgovara 40 % ukupne količine otpadnih voda cijele aglomeracije. Stvarno trenutno opterećenje na vodotok može se smatrati i većim s obzirom na nepostojanje podataka ilegalnih ispusta, otjecanja procjednih voda s obradivih površina itd.




**Slika 7.** Ispusti iz postojeće kanalizacije naselja Đurđenovac u vodotok Bukvik
**Fig. 7.** Discharges from existing sewage system in settlement Đurđenovac into the watercourse Bukvik

Stanje vodnog tijela (Bukvik) je po svim kriterijima ocjenjeno kao dobro i vrlo dobro izuzev BPK5, što dovodi do zaključka da ispuštanje otpadnih (nepročišćenih) voda ima nepovoljan utjecaja na ocjenu kvalitete vodotoka. Kada se govori o organskom onečišćenju u vodotok

Bukvik trenutno se ispušta 129 kg/d onečišćenja (BPK), dok se nakon izgradnje UPOV-a s pretpostavljenim maksimalnim opterećenjem na uređaju prema procjeni zagađenja aglomeracije sukladno vrijednostima Njemačkog udruženja za vode, otpadne vode i otpad, očekuje količina onečišćenja od 47,3 kg/d (ATV, 1993).
U odnosu na zatečeno stanje, izgradnjom cjelokupnog kanalizacijskog sustava aglomeracije Đurđenovac očekuje se minimalno smanjenje pronosa onečišćenja u vodotoku Bukvik od 2,7 puta. Smanjenjem onečišćenja u vodotoku predviđa se postizanje dobrog stanja vodotoka Bukvik do narednog planskog razdoblja što je ujedno i definirano kao glavni cilj očuvanja vodnih tijela (Plan upravljanja vodnim područjima od 2016.-2021.).
U nastavku prikazana zaključna procjena izvršena je neutraliziranjem trenutnog onečišćenja koje dolazi u vodotok kroz neizgrađen sustav kanalizacije naselja koja će izgradnjom sustava biti spojena na UPOV (Tablica 2). Zaključnom analizom za vodotok Bukvik dokazalo se kako će uvjeti dobrog stanja vodnog tijela biti ostvareni pri maksimalnom opterećenju s UPOV-a i srednjem protoku vodotoka. Ova teza će se potvrditi u fazi rada redovnim monitoringom stanja vodotoka i efluenta. Ukoliko se ne ostvare ciljane vrijednosti do narednog planskog razdoblja prema Kombiniranom pristupu potrebno je primijeniti dodatne mjere.

**Tablica 2.** Procjena $C_{niz}$ i dozvoljenog opterećenja u vodotok Bukvik
**Table 2.** Estimation of Cniz and allowed load in the watercourse Bukvik

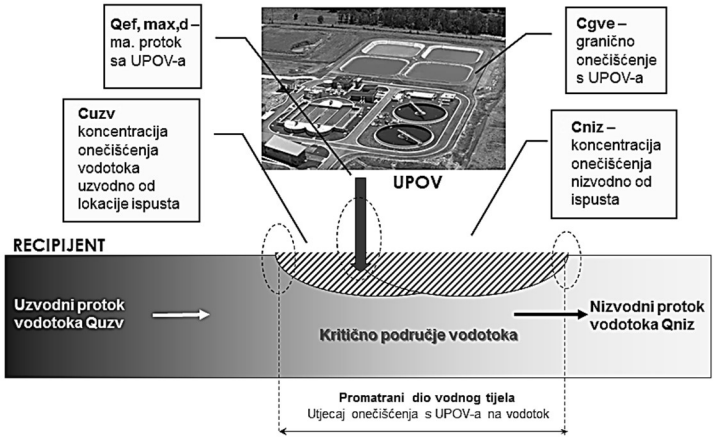
| **$BPK_5$ (mg $O_2$/l)** | |
|---|---|
| $Q_{ef,\ maxdn}$ ($m^3$/d) | 1 893,0 |
| $Q_{ef,\ maxgod}$ ($m^3$/d) | 1 262,0 |
| $C_{uzv}$ (mg/l) | 2,3 |
| $Q_{uzv}$ ($m^3$/d) | 21 600,0 |
| $Q_{niz}$ ($m^3$/d) | 23 493,0 |
| $C_{gve}$ (mg/l) | 25,0 |
| $C_{niz}$ (mg/l) | **4,13** |

**$C_{niz}$ < GVFK(GVK)**

| | |
|---|---|
| GVFK(GVK) | 5,0 |
| $SKVO_{PGK}$ | |
| $C_{doz,d}$ (mg/l) | **25** |
| $O_{dozd}$ (kg/d) | **47,32** |
| $O_{dozg}$ (kg/d) | **31,55** |

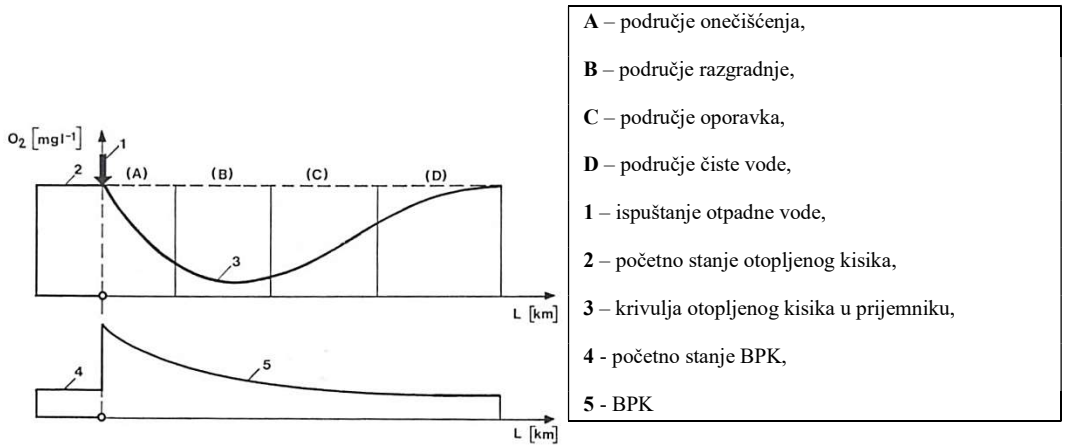
*Linijska analiza onečišćenja iz ispusta*

Kako je ranije navedeno, tretiranje i analiza onečišćenja isključivo na lokaciji ispusta može dovesti do krivih rezultata. Osim toga ovakvom primjenom se ne može definirati koliki utjecaj ispust ima na nizvodni dio vodotoka. S toga je na Slici 8 dan prijedlog za linijsku analizu onečišćenja vodnog tijela iz ispusta UPOV-a.




**Slika 8.** Linijska analiza onečišćenja vodnog tijela iz ispusta UPOV-a
**Fig. 8.** Line analysis of water pollution from the WWTP drainage

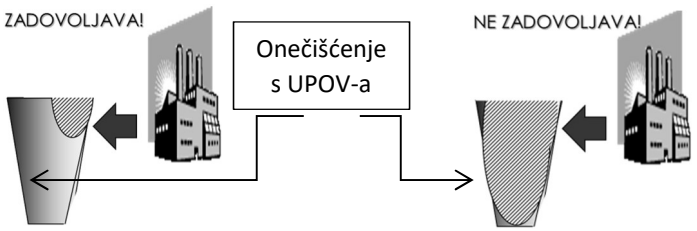
Kritično mjesto deficita kisika u riječnom toku uzrokovano uzvodnim ispustom može se, ovisno o ispuštenom onečišćenju, tlaku, temperaturi, brzini vodnog toka, vodnosti, geometriji korita i drugim značajnim parametrima, odraziti i stotinu kilometara nizvodno od ispusta. Na Slici 9 prikazati će se paralelan utjecaj ispusta i autopurifikacijskih svojstava u otvorenim vodotocima (Vuković, 2016).




**Slika 9.** Autopurifikacijska svojstva vodotoka i utjecaj ispusta s UPOV-a
**Fig. 9.** Autopurification properties of the watercourse and the impact of the WWTP discharge

*Onečišćenje u odnosu na popriječeni profil vodotoka*

Pri analizi adekvatnog recipijenta, ispušteno onečišćenje ne smije pokrivati cijeli profil vodotoka (Slika 10). Ova pojava može imati negativan utjecaj na biljni i životinjski svijet u vodnom tijelu, a time i na zdravlje ljudi (CIS-WFD, 2010). Opasnost od ove pojave izričito je velika na malim tokovima s malom vodnosti. Treba uzeti u obzir i tehnologiju pročišćavanja, kako nakon obrade otpadnih voda određene tehnologije ispuštaju veće količine efluenta s UPOV-a kao u slučaju SBR uređaja s malim brojem dnevnih ciklusa.




**Slika 10.** Primjer dobrog i rizičnog ispuštanja onečišćenja s UPOV-a u profil vodotoka
**Fig. 10.** An example of a good and risky pollution release from WWTP into the profile of the watercourse

## Zaključci

Mogućnosti poboljšanja metodologije u ovom radu dane su u skladu s metodologijom Hrvatskih voda (2015) koja nalaže kako će se primjena kombiniranog pristupa preispitivati i po potrebi dopunjavati, mijenjati i unaprjeđivati ovisno o novim saznanjima.
Mogućnosti poboljšanja metodologije u ovom radu mogu utjecati na:

- definiranje onečišćenja od lokacije ispusta do područja potpunog oporavka vodotoka, također se mogu odrediti minimalne udaljenosti između dva ispusta,
- definiranje kritičnog područja vodotoka, na kojem bi se ovisno o samom stanu vodnog tijela mogla uvesti apsolutna zabrana ispuštanja točkastih i raspršenih izvora onečišćenja,
- praćenje utjecaja uzvodnih onečišćivača na recipijent kao i moguću primjenu dodatnih mjera za postizanje i očuvanje dobrog stanja vodnih tijela,
- određivanje linijskog kretanja onečišćenja za razliku od trenutnog promatranja onečišćenja kao točkastog u sklopu metodologije,
- dodatne mogućnosti za točnije definiranje pogodnog recipijenta za prihvat pročišćenih otpadnih voda.

Sukladno navedenom mogućnosti poboljšanja primjene metodologije kombiniranog pristupa mogu značajno pospješiti i ubrzati proces ostvarenja dobrog stanja vodnih tijela, poglavito rijeka tekućica, na cjelokupnom području RH.

## Literatura

ATV STANDARD (1993.), ATV-A 126 „Principles for Wastewater Treatmentin Sewage Treatment Plants According to the Activated Sludge Process with Joint Sludge Stabilisation with Connection Values between 500 and 5000 Total Number of Inhabitants and Population Equivalents“, Hennef.

CIS-WFD (2010.), Technical Beckground Document on Identification of Mixing Zones.

Hrvatske vode (2015.), Metodologija primjene kombiniranog pristupa, Zagreb.

Ljubisavljević D., Babić B., Đukić A., Jovanović B. (2010.), Komunalna hidrotehnika, primeri iz teoprije i prakse, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, str. 227.

Margeta J. (2007.), Oborinske i otpadne vode: teret onečišćenja, mjere zaštite, Građevinsko-arhitektonski fakultet Split, str. 20 i str. 145-148.

Official Journal of the European Communities (2000.), DIRECTIVE 2000/60/EC OF THE EUROPEAN PARLAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 Octobar 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.

Pravilnik o graničnim vrijednosti emisija otpadnih voda (NN, 80/13, 43/14 i 27/15, 3/2016).

Srebrenović D. (1986.), Primijenjena hidrologija, Tehnička knjiga, Zagreb, str. 170-180.

UWWTD-REP (2007.), Terms and Definitions of the Urban Waste Water Treatment Directive 91/271/EEC, Brussels.

Vujasinović S. i Matić I. (2009.), Osnovi hidrogeoekologije, Univerzitet u Beogradu Rudarsko geološki fakultet, str. 147-155.

Vuković Ž. (2016.), Opskrba vodom i odvodnja I., Građevinski fakultet u Zagrebu, Zagreb, poglavlje 2.6. Pročišćavanje otpadnih voda.

# POSSIBILITIES FOR IMPROVEMENT OF THE METHODOLOGY FOR DETERMINING ADEQUATE RECIPIENT FOR ACCEPTANCE OF TREATED WASTE WATER FOR SETTLEMENTS UP TO 10.000 PE

**Save Španja, Sanda Šikić**

*IDT – inženjering d.o.o., K. P. Svačića 16, 31000 Osijek, Croatia*

*professional paper*

## Summary

An assessment of limitation boundaries of pollutant emission materials into surface water is determined by *The Methodology of Combined Approach*. This document is complied with all relevant legal acts and is passed and put into effect by Hrvatske vode in August 2015. Basic principle of *The Methodology of Combined Approach* is to reduce the pollution of water from point and diffuse sources of pollution in order to achieve appropriate water status, whereby the application of this methodology is obligatory for all bodies of water. In order to determine suitable location of wastewater treatment system, it is necessary to assess its purified content and an effect it has on the recipient. This paper will assess aforementioned effect of wastewater treatment systems for settlements with population equivalent up to 10 000. By administering the principles of *The Methodology* the problem of pollution is treated as a point source and is analysed solely at the critical point of the recipient (outlet location). Contents which flow out of wastewater treatment system are interpreted as biological, with BOD considered to be the main element of analysis in terms of *The Methodology* for all 2nd degree wastewater treatment systems. In order to achieve and preserve conditions for appropriate water status, the problem of pollution should be perceived as linear, and take into consideration the trajectory of water pollution from the outlet channel downstream. It is necessary to define critical length and limit additional pressure from other sources of pollution; both point and diffuse, onto the recipient.

*Keywords:* combined approach, recipient, permitted pollution, wastewater treatment system, outlet channel

# ODREĐIVANJE POLIBROMIRANIH DIFENIL-ETERA (PBDE) U VODI METODOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE S MASENOM SPEKTROMETRIJOM (GC-MS/MS)

UDK: 628.161.2

**Teuta Tompić*, Gordana Hajduk**

*Bioinstitut d.o.o., Rudolfa Steinera 7, 40000 Čakovec, Hrvatska*

*stručni rad*

## Sažetak

Polibromirani difenil-eteri (PBDE) koriste se kao dodaci sredstvima za sprječavanje plamena. Stoga ih nalazimo u plastičnim dijelovima automobila, televizora, računala, različitih električnih naprava, potom tepiha, namještaja, izolacijskih cijevi, električnih vodova i sl. Kako se PBDE-aditivi kemijski ne vežu za plastiku tako PBDE-i konstantno migriraju u okoliš. Dokazani su i u prašini obrisanoj s monitora računala. Postojani su, imaju bioakumulacijska svojstva te potencijal prijenosa na velike udaljenosti u okolišu. Poznati su toksični učinci na biljke i životinje uključujući i sisavce. Ovim radom opisana je metoda određivanja PBDE-a u vodi za ljudsku potrošnju, podzemnim, površinskim i otpadnim vodama. Uzorci vode za ispitivanje pripremaju se ekstrakcijom na čvrstoj fazi (SPE), a identifikacija i kvantifikacija se provodi tehnikom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom (GC-MS/MS). Prema trenutno važećoj regulativi Republike Hrvatske u površinskim i otpadnim vodama ispituje se 6 kongenera: BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 i BDE-154. Njihova suma se uspoređuje s propisanim standardima kakvoće odnosno graničnim vrijednostima. Validacijom metode je dokazana njena primjenjivost namijenjenoj svrsi te zadovoljenje zahtjeva regulative s obzirom na granice određivanja. Sudjelovanjem u međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima postignuti su zadovoljavajući rezultati pa je metoda akreditirana u skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17025:2007.

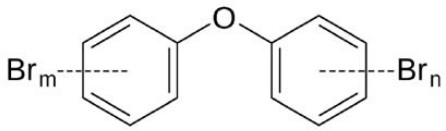
*Ključne riječi:* polibromirani difenil-eteri, voda, plinska kromatografija, masena spektrometrija

## Uvod

Polibromirani difenil-eteri (PBDE, BDE) su organske tvari, derivati difenil etera u kojima su 1 do 10 atoma vodika u aromatskom prstenu zamijenjeni atomima broma (Slika 1). Postoji 209 teoretski mogućih PBDE kongenera podijeljenih u deset grupa kongenera od mono- do deka-BDE (Darnerud, 2001). Koriste se u velikom broju proizvoda na bazi polimera, kao što su tekstil, namještaj i elektronika, u koje se dodaju kao inhibitori gorenja (Winid, 2015). Relativno slaba veza ugljik-brom je termolabilna. Toplinska energija oslobađa radikale broma koji zamjenjuju radikale ugljika, čime se smanjuje gorenje istovremenim smanjenjem topline i stvaranja ugljikovog monoksida (Siddiqi i sur., 2003). PBDE-i se kemijski ne vežu za materijale pa zbog toga vrlo lako migriraju u okoliš (Dodder i sur., 2012). Perzistentni su i imaju veliki bioakumulacijski potencijal,

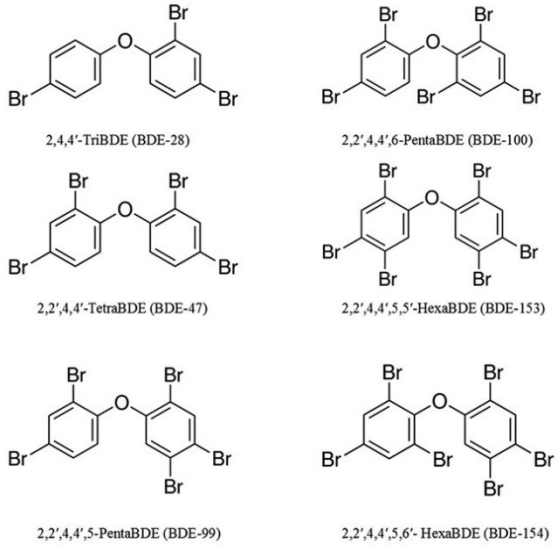
*teuta.tompic@bioinstitut.hr

zbog čega predstavljaju potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu (Hu i sur., 2010). Smatra se da je kućna prašina najčešći put preko kojeg su ljudi izloženi utjecaju PBDE-ova (Johnson i sur., 2013). Posjeduju razna fizikalno-kemijska i toksična svojstva. Obzirom da su kategorizirani kao potencijalni karcinogeni spojevi, njihova prisutnost u okolišu predstavlja veliku prijetnju (Vonderheide i sur., 2008).




**Slika 1.** Polibromirani difenil-eteri (PBDE)
**Fig. 1.** Polybrominated diphenyl ethers (PBDE)

Prema važećoj regulativi Republike Hrvatske u površinskim i otpadnim vodama ispituje se šest kongenera, a to su BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 i BDE-154 (Slika 2). Opisana je metoda i validacija metode za određivanje navedenih PBDE-a prisutnih u vodi za ljudsku potrošnju, podzemnim, površinskim i otpadnim vodama u kojima je sadržaj suspendirane tvari do 500 mg/L. Temelji se na EPA metodi 1614: Određivanje bromiranih difenil eter kongenera u vodi, tlu, sedimentu i tkivima pomoću HRGC/HRMS i ISO metodi 16694: Kvaliteta vode – Određivanje odabranih polibromiranih difenil-etera (PBDE) u cjelovitim uzorcima vode – Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi (SPE) na SPE diskovima i plinske kromatografije-spektrometrije masa (GC-MS).




**Slika 2.** Polibromirani difenil-eter kongeneri
**Fig. 2.** Polybrominated diphenyl ether congeners

## Materijali i metode

*Uzorkovanje*

Za uzorkovanje i ekstrakciju koristi se stakleno suđe. Odgovarajuće čišćenje staklenog suđa vrlo je važno jer može kontaminirati uzorak ili ukloniti analit od interesa iz uzorka adsorpcijom na svoju površinu. Uzorci se uzimaju u tamne staklene boce s PTFE čepom i čuvaju do ekstrakcije na tamnom mjestu pri temp. nižoj od 6 °C, najbolje između 1 i 5 °C. Volumen uzorka je 1000 mL, a ekstrakciju je potrebno provesti unutar 3 tjedna.

*Ekstrakcija i koncentriranje*

Ekstrakcija se provodi na automatiziranom ekstraktoru za ekstrakciju na krutoj fazi SPE-DEX 4790, Horizon Technology. Uzorci se ne filtriraju. U slučaju većih onečišćenja kao što su lišće, grančice i sl. uzorak se procijedi preko sita veličine 1 mm. Uzorku vode doda se interni standard ($^{13}C_{12}$-označeni BDE) čija upotreba smanjuje mogućnost grešaka tijekom injektiranja i pripreme uzoraka te omogućuje korekcije zbog razlika u konačnom volumenu ekstrakta i promjene u iskorištenju uzrokovane utjecajem matriksa. Ekstrakcija uzorka vode provodi se s C18 SPE diskovima prema programu navedenom u Tablici 1. Dobiveni ekstrakt suši se natrijevim sulfatom i koncentrira uparavanjem u struji dušika do volumena od približno 0,2 mL. Ekstrakt se važe te prenosi u „vial“ za analizu na plinskom kromatografu s masenim detektorom (GC-MS/MS).

**Tablica 1.** Ekstrakcijski program
**Table 1.** Extraction programme

| Korak | Otapalo | Vrijeme natapanja | Vrijeme sušenja |
|---|---|---|---|
| "Prewet" 1 | heksan | 1 min | 1 min 30 sec |
| "Prewet" 2 | metanol | 1 min | 1 min 30 sec |
| "Prewet" 3 | voda | 1 min | 5 sec |
| "Prewet" 4 | voda | 30 sec | 5 sec |
| Filtracija | | | |
| Sušenje na zraku - 5 min | | | |
| "Rinse" 1 | metanol | 1 min 30 sec | 1 min |
| "Rinse" 2 | heksan | 1 min 30 sec | 1 min |
| "Rinse" 3 | heksan | 1 min 30 sec | 1 min |
| "Rinse" 4 | heksan | 1 min 30 sec | 2 min |

## Rezultati i rasprava

*Identifikacija i kvantifikacija (GC-MS/MS analiza)*

Koncentrirani ekstrakt analizira se na GC-MS/MS uređaju, Shimadzu, na kapilarnoj koloni niske polarnosti, uz detekciju i kvantifikaciju dvostrukom masenom spektrometrijom uz

elektronsku ionizaciju (EI). Uvjeti rada na instrumentu navedeni su u Tablici 2. Masene koncentracije pojedinačnih PBDE-ova koje se mogu odrediti ovom metodom su ≥ 0,002 μg/L. Pojedinačni PBDE-ovi identificiraju se na različite načine.

**Tablica 2.** Uvjeti rada na instrumentu (GC-MS/MS)
**Table 2.** Instrument conditions (GC-MS/MS)

| | |
|---|---|
| Kolona za plinsku kromatografiju | Rtx-5MS, Restek |
| Vrijeme određivanja | 45 min |
| Temperatura injektora | 320 °C |
| Protok plina | 1,5 mL/min, helij |
| Temperatura pećnice | 310 °C |
| Temperatura MS sučelja | 280 °C |
| Temperatura izvora elektrona | 230 °C |

Relativno ili apsolutno retencijsko vrijeme signala molekulskog iona u uzorcima smije se razlikovati u odnosu na standard ± 0,2 %. Dva odabrana dijagnostička iona moraju biti prisutna u retencijskom vremenu specifičnom za tu tvar (Tablica 3). Omjer signal/šum za svaki maseni pik (za signal molekulskog iona) u uzorcima mora biti ≥ 2,5, a u standardu ≥ 10. Relativni intenziteti svih selektiranih dijagnostičkih iona mjereni u uzorku ne smiju se razlikovati više od ± (0,1 x *I* + 10) % od relativnih intenziteta određenih u kalibracijskim standardnim otopinama, gdje je *I* relativni intenzitet dijagnostičkog iona individualne referentne tvari. Sa svakom serijom uzoraka određuje se i slijepa proba. Za slijepu probu se koristi destilirana voda s kojom se provedu svi koraci kao i sa stvarnim uzorkom. Vrijednosti pojedinih PBDE-ova u slijepoj probi ne smiju biti veće od 50 % granica kvantifikacije.

**Tablica 3.** Odabrani dijagnostički ioni za GC-MS/MS analizu i relativne abundancije
**Table 3.** Chosen diagnostic ions for GC-MS/MS analysis and relative abundances

| Kongener | Ion 1 (m/z) | Ion 1 (m/z) |
|---|---|---|
| BDE-28 | 405,80>245,97 (100) | 407,80>247,97 (97) |
| BDE-47 | 483,71>325,88 (68) | 485,71>325,88 (100) |
| BDE-99 | 563,62>403,79 (100) | 565,62>405,78 (98) |
| BDE-100 | 563,62>403,79 (100) | 565,62>405,78 (98) |
| BDE-153 | 643,57>483,70 (100) | 645,53>485,69 (73) |
| BDE-154 | 643,57>483,70 (100) | 645,53>485,69 (73) |
| $^{13}$C-BDE-28 | 417,84>258,01 (100) | 419,84>260,01 (97) |
| $^{13}$C-BDE-47 | 495,75>335,92 (68) | 497,75>337,92 (100) |
| $^{13}$C-BDE-99 | 575,66>415,83 (100) | 577,66>417,83 (98) |
| $^{13}$C-BDE-153 | 653,57>493,74 (100) | 655,57>493,74 (73) |
| $^{13}$C-BDE-154 | 509,72>439,80 (100) | 511,72>439,80 (86) |

*Validacija metode*

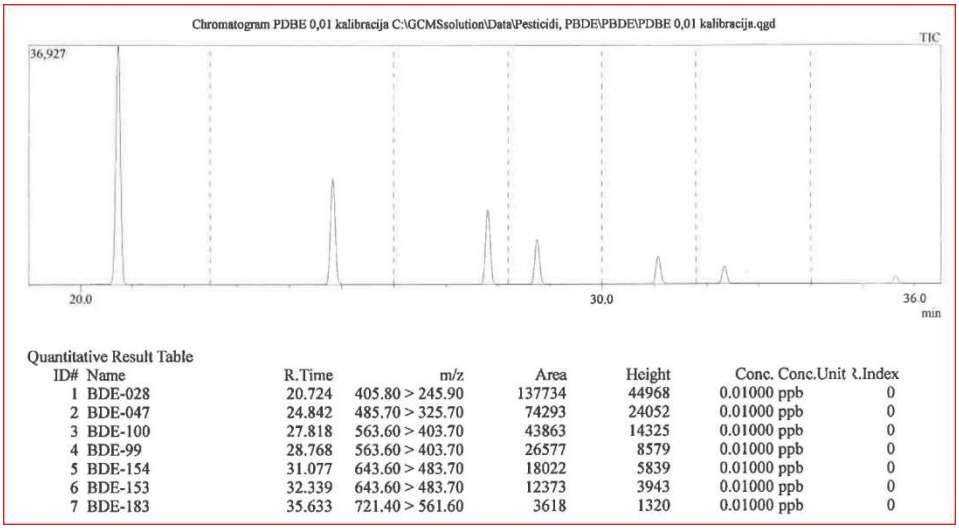
Određeni su sljedeći parametri validacije: granice kvantifikacije, selektivnost, linearnost, ponovljivost pripreme uzorka, ponovljivost injektiranja (mjerenja) i točnost. Skraćeni rezultati prikazani su u Tablici 4. Granice kvantifikacije određene su softverski iz kalibracijske krivulje i potvrđene deveterostrukim injektiranjem otopine standarda u tom koncentracijskom području (Tablica 5). Selektivnost metode izražena je preko vremena zadržavanja pojedinih PBDE-ova u otopini radnog standarda (Slika 3). Linearnost je određena injektiranjem šest otopina standarda koncentracija 1, 5, 10, 20, 50 i 100 µg/L (Slike 4 i 5). Krivulja linearne regresije za spoj BDE-028 prikazana je na Slici 5. Za provjeru ponovljivosti pripreme uzorka priređeni su uzorci s dodatkom 2 mL otopine standarda koncentracije 5 µg/L (Tablica 6). Ponovljivost mjerenja provjerena je injektiranjem otopine standarda koncentracije 5 µg/L šest puta (Tablica 7). Točnost metode provjerena je mjerenjem uzorka uz dodatak poznate koncentracije otopine standarda (5 µg/L). Rezultati točnosti metode po pojedinim spojevima prikazani su u Tablici 8. Kao što se vidi iz tablica koje prikazuju validacijske podatke svi rezultati su statistički obrađeni.

**Tablica 4.** Rezultati validacije analitičke metode.
**Table 4.** Analytical method validation results.

| Parametar | Rezultat-raspon | Kriterij prihvatljivosti |
|---|---|---|
| Selektivnost | odgovara | informacija |
| Linearnost | 0,9911-0,9995 | K≥0,99 |
| Ponovljivost pripreme uzorka | 13,0 – 32,5% | RSD ≤ 35% |
| Ponovljivost injektiranja | 2,43 do 5,22% | RSD ≤15% |
| Granica kvantifikacije | 0,000286-0,002030 µg/L | Informacija – zakonska regulative za površinske i otpadne vode < 0,005 µg/L) |
| Točnost | 98,1 – 128,8% | 60-140 % |

**Tablica 5.** Rezultati određivanja granice kvantifikacije
**Table 5.** Limit of quantification results

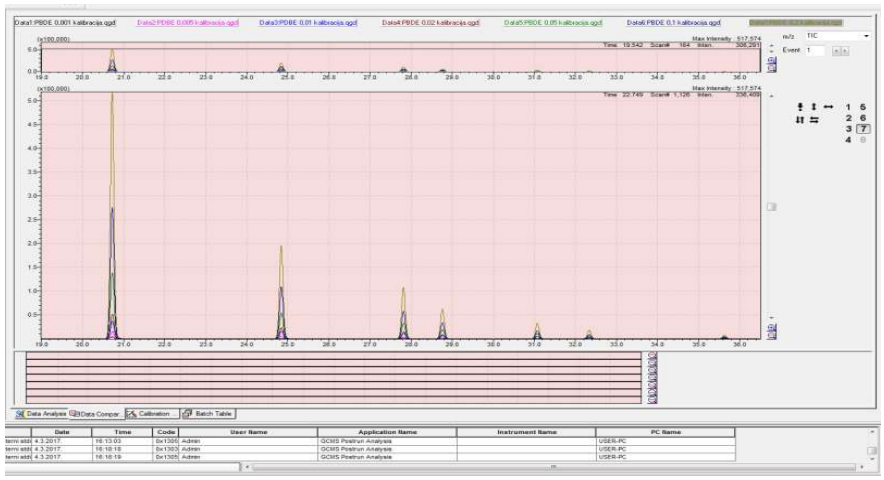
| Ime spoja | Granica kvantifikacije (µg/L) | Relativno standardno odstupanje (%) |
|---|---|---|
| BDE-028 | 0,000286 | 14,78 |
| BDE-047 | 0,000532 | 15,51 |
| BDE-100 | 0,000731 | 20,69 |
| BDE-099 | 0,001746 | 17,00 |
| BDE-154 | 0,001546 | 13,01 |
| BDE-153 | 0,002030 | 13,22 |



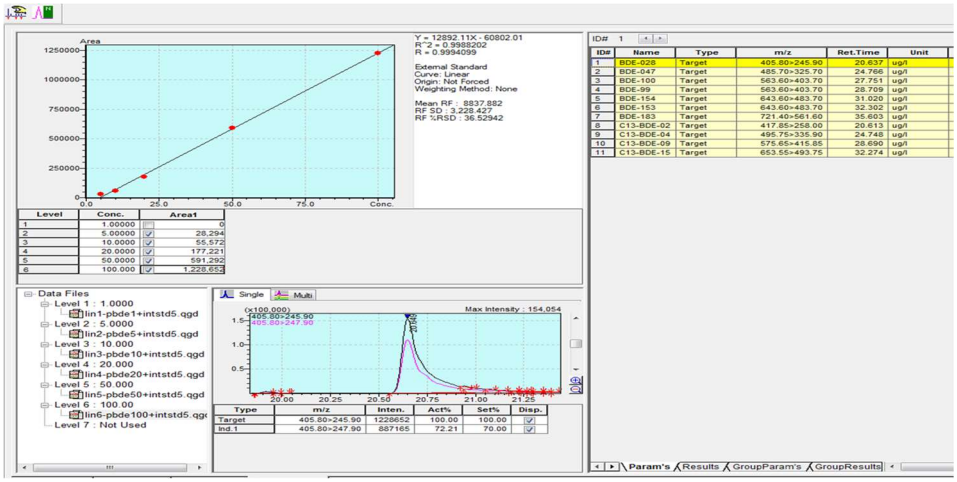

Quantitative Result Table

| ID# | Name | R.Time | m/z | Area | Height | Conc. | Conc.Unit | R.Index |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | BDE-028 | 20.724 | 405.80 > 245.90 | 137734 | 44968 | 0.01000 | ppb | 0 |
| 2 | BDE-047 | 24.842 | 485.70 > 325.70 | 74293 | 24052 | 0.01000 | ppb | 0 |
| 3 | BDE-100 | 27.818 | 563.60 > 403.70 | 43863 | 14325 | 0.01000 | ppb | 0 |
| 4 | BDE-99 | 28.768 | 563.60 > 403.70 | 26577 | 8579 | 0.01000 | ppb | 0 |
| 5 | BDE-154 | 31.077 | 643.60 > 483.70 | 18022 | 5839 | 0.01000 | ppb | 0 |
| 6 | BDE-153 | 32.339 | 643.60 > 483.70 | 12373 | 3943 | 0.01000 | ppb | 0 |
| 7 | BDE-183 | 35.633 | 721.40 > 561.60 | 3618 | 1320 | 0.01000 | ppb | 0 |

**Slika 3.** Kromatogram standardne otopine PBDE-a
**Fig. 3.** Chromatogram of PBDE standard solution



**Slika 4.** Kromatogrami kalibracijskih otopina PBDE-a
**Fig. 4.** Chromatograms of PBDE calibration solutions



**Slika 5.** Krivulja linearne regresije standardne otopine BDE-028
**Fig. 5.** Linear regression plot of BDE-028

**Tablica 6.** Rezultati provjere ponovljivosti pripreme uzorka.
**Table 6.** Sample preparation repeatability results

| Ime spoja | Koncentracija µg/L | Ponovljivost pripreme (RSD%) |
|---|---|---|
| BDE-028 | 0,01011 | 15,1 |
| BDE-047 | 0,00981 | 13,0 |
| BDE-100 | 0,00991 | 13,6 |
| BDE-099 | 0,01102 | 15,9 |
| BDE-154 | 0,01015 | 28,9 |
| BDE-153 | 0,01288 | 32,5 |

**Tablica 7.** Rezultati provjere ponovljivosti injektiranja
**Table 7.** Injection repeatability results

| Ime spoja | Koncentracija mg/L | Ponovljivost injektiranja (RSD%) |
|---|---|---|
| BDE-100 | 0,005 | 2,43 |
| BDE-099 | 0,005 | 4,33 |
| BDE-100 | 0,005 | 4,62 |
| BDE-099 | 0,005 | 4,20 |
| BDE-154 | 0,005 | 4,83 |
| BDE-153 | 0,005 | 5,22 |

**Tablica 8.** Rezultati provjere točnosti analitičke metode
**Table 8.** Method recovery results

| Ime spoja | Koncentracija µg/L | Iskorištenje (točnost) % |
|---|---|---|
| BDE-028 | 0,01011 | 101,1 |
| BDE-047 | 0,00981 | 98,1 |
| BDE-100 | 0,00991 | 99,1 |
| BDE-099 | 0,01102 | 110,2 |
| BDE-154 | 0,01015 | 101,4 |
| BDE-153 | 0,01288 | 128,8 |

## Zaključci

Toksični učinci PBDE-a, kancerogeno i mutageno djelovanje na živi svijet te velika rasprostranjenost i postojanost u okolišu ukazuju na sve veću potrebu za analitičkim određivanjem navedenih spojeva. Isto tako, određivanje PBDE-a u površinskim i otpadnim vodama zahtjev je zakonske regulative u Republici Hrvatskoj.
Analitičko ispitivanje ima visoku cijenu koštanja – sofisticirani instrumenti s visokom osjetljivošću, automatizirani ekstraktori i koncentratori, standarne otopine, otopine internih standarda, kemikalije i pribor.
Validacijski rezultati dobiveni u Laboratoriju Bioinstituta ukazuju da ispitana metoda odgovara namijenjenoj svrsi.

## Literatura

Aplication note: Determination of PBDEs in River Water Utilizing Automated SPE and Atlantic C18 SPE Disks in Conformance with EU Standards at IRSA, Horizon Technology, Inc., AN055-100211, 1-4.

Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Jóhannesson, T., Larsen, P. B., Viluksela, M. (2001): Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure and toxicology. *Environ. Health Perspect.* 109 (1), 49-68.

Dodder, N. G., Maruya, K. A., Lauenstein, G. G., Ramirez, J., Ritter, K. J., Schiff, K. (2012): Distribution and sources of polybrominated diphenyl ethers in the Southern California Bight. *Environ. Tox. Chem.* 31 (10), 2239-2245.

EPA 1614A (2010): Brominated diphenyl ethers in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS.

HRN EN 16694 (2015): Kvaliteta vode – Određivanje odabranih polibromiranih difenil-etera (PBDE) u cjelovitim uzorcima vode – Metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi (SPE) na SPE diskovima i plinske kromatografije-spektrometrije masa (GC-MS) (EN 16694:2015).

HRN EN ISO/IEC 17025 (2007): Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija (ISO/IEC 17025:2005+Cor.1:2006; EN ISO/IEC 17025:2005+AC:2006).

Hu, G. C., Dai, J. Y., Xu, Z. C., Luo, X. J., Cao, H., Wang, J. S., Mai, B. X., Xu, M. Q. (2010): Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater food chain of Baiyangdian Lake, North China. *Environ. Int.* 36 (4), 309-315.

ISO/TS 13530 (2009): Water quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis.

Johnson, P. I., Stapleton, H. M., Mukherjee, B., Hauser, R., Meeker, J. D. (2013): Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men. *Sci. Total Environ.* 445-446, 177-184.

Siddiqi, M. A., Laesig, R. H., Reed, K. D. (2003): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants-old diseases. Clin. Med. Res. 1 (4), 281-290.

Vonderheide, A., Mueller, K, Meija, J., Welsh, G. (2008): Polybrominated diphenyl ethers: causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity. Sci. Total. Environ. 400 (1-3), 425-436.

Winid, B. (2015): Environmental threats of natural water contamination with Polybrominated dyphenyl ethers (PBDEs). *Pol. J. Environ. Stud.* 24 (1), 47-55.

# DETERMINATION OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDE) IN WATER WITH GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY (GC-MS/MS)

**Teuta Tompić, Gordana Hajduk**

*Bioinstitut d.o.o., Rudolfa Steinera 7, 40000 Čakovec, Croatia*

*professional paper*

## Summary

Polybrominated diphenyl ethers (PBDE, BDE) are used in additives for preventing the flames. Therefore, they are found in plastic parts of cars, TVs, computers, various electrical devices, carpets, furniture, insulation pipes, power lines, etc. As the PBDE-additives do not chemically bind to plastic, they constantly migrate into the environment and they are found in the dust from computer monitors. They are stable, have bioaccumulative properties and potential transmission over long distances in the environment. They have toxic effects on plants and animals. This paper describes the method of determination of PBDEs in different kinds of water. Water samples are prepared by solid phase extraction (SPE), and the identification and quantification is carried out with the technique of gas chromatography mass spectrometry (GC-MS/MS). According to the current regulations of the Republic of Croatia in surface and waste waters, six congeners are examined: BDE-28, BDE-47 and BDE-99, BDE-100, BDE-153 and BDE-154. Sum of congeners is compared with the prescribed quality standards or limit values. Validation of the method has proven its applicability for intended purpose and meets the requirements of regulations. Satisfactory results were achieved by participating in interlaboratory comparisons and the method is accredited according to HRN EN ISO/IEC 17025: 2007.

*Keywords:* polybrominated diphenyl ethers, water, gas chromatography, mass spectrometry

# TERMOKEMIJSKA MODIFIKACIJA KOŠTICA MARELICE ZA UKLANJANJE PRIORITETNIH, HAZARDNO PRIORITETNIH I EMERGENTNIH TVARI IZ OTPADNE VODE

UDK: 628.316.12

**Maja Turk Sekulić[1*], Sabolč Pap[1], Tatjana Šolević Knudsen[2], Nikola Bošković[1], Dragan Adamović[1], Nevena Živančev[1], Jelena Radonić[1]**

*[1]Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Departman za inženjerstvo zaštitet životne sredine i zaštite na radu, Trg Dositelja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija*
*[2]Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - IHTM, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

Upotreba organskog otpada porijeklom iz industrijskih procesa kao prekursora za proizvodnju adsorbenasa niske cijene, prepoznato je kao ekološki prihvatljiva tehnika dekontaminacije otpadnih voda. U okviru rada, mehanički i termički obrađene koštice marelice aktivirane su korištenjem fosforne kiseline s ciljem poboljšanja adsorpcije $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ iona, naproksena i klorfenola. Fizikalno-kemijske karakteristike aktiviranih koštica određene su korištenjem Furierove transformacijske infracrvene spektroskopije (FTIR) i Brunauer-Emmet-Teller (BET) metode. Adsorpcijski potencijal ispitan je u šaržnom adsorpcijskom sustavu. Eksperimenti su realizirani promjenom pH vrijednosti (2–9), vremena kontakta (5–60 min), temperature (295, 305 i 315 K), ulazne koncentracije (5–500 mg/l) i količine adsorbensa (0,2–10 g/l). Pri optimalnim procesnim uvjetima, učinkovitost adsorpcije iznosila je preko 95 %. Kinetička i ravnotežna studija adsorbensa pokazala je bolje poklapanje s kinetikom pseudo-drugog reda i Langmuirovim modelom, u usporedbi s kinetikom pseudo-prvog reda i Freundlich-ovim adsorpcijskim modelom. Eksperimentalna, teorijska i simulacijska ispitivanja pripreme, strukture i svojstava dobivenog aktivnog ugljena ukazuju na to da kemijski aktivna i visoko-porozna površina, neznatna priprema, izuzetan adsorpcijski kapacitet i dostupnost značajnih količina sirovina, omogućavaju korištenom materijalu da privuče i adsorbira odabrane organske i anorganske onečišćujuće tvari na preferencijalan, vrlo učinkovit i ekonomičan način.

*Ključne riječi:* „Low cost“ adsorbensi, koštice marelice, prioritetne, prioriteno onečišćujuće i emergentne tvari, šaržni adsorpcijski sustav

## Uvod

Zemlje u razvoju suočene su s velikim problemom neobrađenih ili djelomično obrađenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda koje se direktno ispuštaju u površinske vodotokove. Poseban problem postoji na područjima gdje poljoprivreda predstavlja značajnu privrednu djelatnost, i gdje se obradivo zemljište često navodnjava iz obližnjih

[*]majaturk@uns.ac.rs

rijeka ili kanala koji su kontaminirani onečišćivačima porijeklom iz nepročišćenih otpadnih tokova. Primjena alternativnih, ekonomski isplativih tehnologija za uklanjanje najznačajnijih onečišćivača iz grupe prioritetnih, hazardno prioritetnih i emergentnih tvari iz vode koja se koristi u sustavima za navodnjavanje osigurala bi višestruke ekonomske prednosti i prednosti s aspekta zaštite okoliša, uključujući: (i) smanjenu potrošnju vode iz vodovodnih sustava, (ii) poboljšanje kvalitete i prinosa poljoprivrednih proizvoda, (iii) zaštitu zdravlja stanovništva, (iv) smanjenje troškova sustava za navodnjavanje, (v) zaštitu poljoprivrednog zemljišta od kontaminacije i, s druge strane, obogaćenje zemljišta hranjivim tvarima. Poseban izazov novim tehnologijama je upotreba ostataka od poljoprivrednih proizvoda, kojom bi se stvorio zatvoren ciklus zaštite okoliša i upravljanja tokovima komunalnog i industrijskog organskog otpada. U tom kontekstu, zeleni biosorpcijski procesi mogu se pozicionirati kao jedna od najučinkovitijih separacijskih tehnologija. Sistematična implementacija klasične obrade vode koji zahtijevaju visoke investicije i sofisticiranu opremu, neprihvatljiva je za države s niskim i srednjim primanjima. U takvim slučajevima, aktivni ugljen dobiven iz različitih otpadnih bioloških materijala može ponuditi optimalno rješenje. Njegova kemijski aktivna i visoko porozna površina, niski operativni troškovi, dobar sorpcijski potencijal, kao i laka lokalna dostupnost u specifičnim slučajevima, omogućavaju danom mediju da ukloni onečišćivače iz vodenih sustava na učinkovit i ekonomski isplativ način.

## Materijali i metode

### *Priprema i analiza adsorbensa*

Koštice marelice prikupljene su u zasadima voća u okolini Novog Bečeja (Srbija), i oprane. Samljeveni prirodni materijal je impregniran s 50 % otopinom $H_3PO_4$. Impregnirani uzorci su dalje termički obrađeni u električnoj peći na temperaturi od 500 ºC. Nakon pirolize, uzorci su detaljno oprani sa destiliranom vodom, sve dok pH vode nije dostigla stabilnu vrijednost pH=5. Pripremljeni ugljen je, nakon aktivacije fosfornom kiselinom, označen kao *AsPhA* (*Apricot stones Phosphoric Acid*).
Specifična površina, ukupni volumen, kao i volumen mikro, mezo i makropora procijenjena je korištenjem *Brunauer-Emmet-Teller* jednadžbe s *Autosorb iQ* instrumentom (*Quantachrome, USA*). Furierova transformacijska infracrvena spektroskopija je realizirana na spektrometru (*Nexus 670, Thermo Nicolet, USA*) kako bi se odredile funkcionalne grupe na dobivenom ugljenu.

### *Eksperiment adsorpcije*

Adsorpcija iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ je ispitivana u šaržnom režimu. Utjecaj početne pH vrijednosti, doze adsorbensa i temperature na učinkovitost uklanjanja iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ je ispitivan podešavanjem početne koncentracije metala (100 mg/l) pri različitim pH

vrijednostima (2-9), dozama adsorbensa (0,2-10 g/l) i temperature (295-315 K). Vrijednosti pH su podešavane korištenjem 0,1 mol/l otopine HCl ili 0,1 mol/l otopine $NH_4OH$. Za kinetička ispitivanja, eksperimenti su provedeni s 50 ml modelne otopine početne koncentracije metala od 100 mg/l, pri pH=6 i različitim vremenima kontakta (5-300 min). Parametri adsorpcijskih izotermi su dobiveni variranjem početne koncentracije adsorbata od 5-500 mg/l, pri pH=6. Postotak uklanjanja adsorbata i ravnotežni adsorpcijski kapacitet, $q_e$, procijenjeni su primjenom jednadžbi 1 i 2.

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

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

gdje je $C_0$ početna koncentracija adsorbata (mg/l), $C_e$ je konačna koncentracija adsorbata nakon adsorpcije (mg/l), $V$ je zapremina rastvora (l), a $m$ je masa ugljena (g).

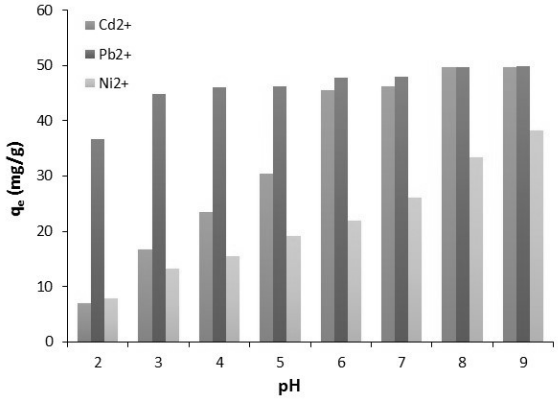
## Rezultati i rasprava

*Fizikalno-kemijske karakteristike adsorbensa*

*BET* površina dobivenog adsorbensa iznosila je 1099 $m^2/g$. Procijenjeni volumen mikropora je 0,391 $cm^3/g$, što iznosi 77 % ukupnog volumena od 0,505 $cm^3/g$. Volumen mezopora iznosio je 0,022 $cm^3/g$. Velika specifična površina, kao i mikro- i makro-porozna struktura su od ključnog značaja za postizanje visokog kapaciteta adsorpcije iona metala.
FTIR spekar je korišten kako bi se dobile informacije o kemijskoj strukturi i funkcionalnim grupama na površini adsorbensa. Površina *AsPhA* je bogata funkcionalnim grupama koje sadrže kisik iz karboksilnih, karbonilnih, fenolnih i organofosfornih skupina. Prisustvo kiselih funkcionalnih grupa na površini *AsPhA* također je potvrđeno i s vrijednosti $pH_{pzc}$ (3,98), što ukazuje na kiseo karakter dobivenog materijala (Kaouah i sur., 2013). Ove funkcionalne grupe imaju visok afinitet prema ionima teških metala.

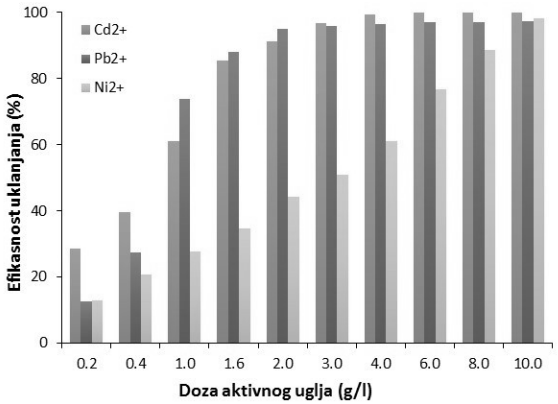
*Parametri koji utječu na proces adsorpcije*

Utjecaj pH na kapacitet adsorpcije za ione $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ ispitivan je u opsegu pH vrijednosti od 2,0-9,0. Modelne otopine pojedinih metala (100 mg/l) doveden je u kontakt s aktivnim ugljenom (2,0 g/l) u trajanju od 30 min na 22,0±1 °C. Slika 1 pokazuje da kapacitet adsorpcije iona metala raste s povećanjem pH vrijednosti, u svim slučajevima. Međutim, promjene u adsorpciji iona $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ znatno su veće nego u slučaju iona $Pb^{2+}$, u opsegu pH od 2,0-7,0, što se može pripisati karakteristikama iona kadmija i nikla.



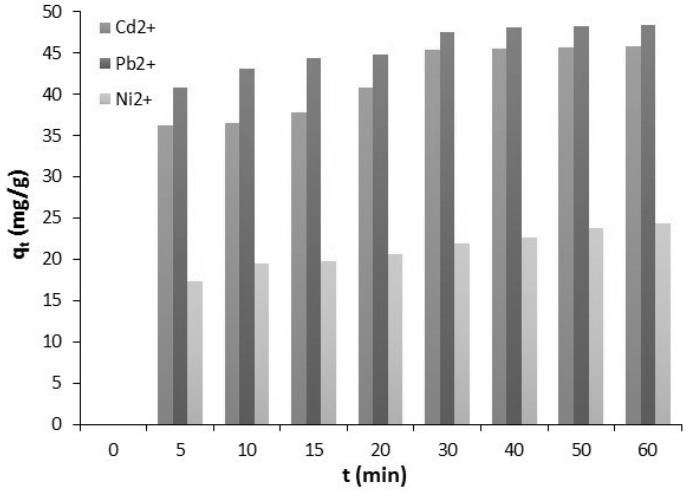

**Slika 1.** Učinak pH na adsorpciju iona metala na *AsPhA*
**Fig. 1.** Effect of pH on adsorption of metal ions on *AsPhA*

Učinak doze adsorbensa je ispitivan pri početnoj koncentraciji ispitivanih metala od 100 mg/l, temperaturi od 22,0±1 °C i pH od 6,0, variranjem koncentracija *AsPhA* od 0,2 do 10,0 g/l. Iz Slike 2 može se uočiti da se postotak uklanjanja iona metala povećava s povećanjem doze ugljena, što se može pripisati povećanju površine adsorbensa, broja pora i broja nezasićenih aktivnih mjesta na adsorbensu (Lalhruaitluanga, i sur., 2010). Uklanjanje iona $Pb^{2+}$ i $Cd^{2+}$ se povećava s 12,5 na 95,1 % i od 28,6 na 94,1 % kada se doza *AsPhA* poveća od 0,2 do 2,0 g/l. Pri dozi od 2,0 g/l *AsPhA* uspostavlja se ravnoteža adsorpcije iona $Pb^{2+}$ i $Cd^{2+}$, zbog čega se ona smatra optimalnom i korištena je u daljim eksperimentalnim koracima. Postotak uklanjanja iona $Ni^{2+}$ se povećavao unutar čitavog ispitivanog opsega.



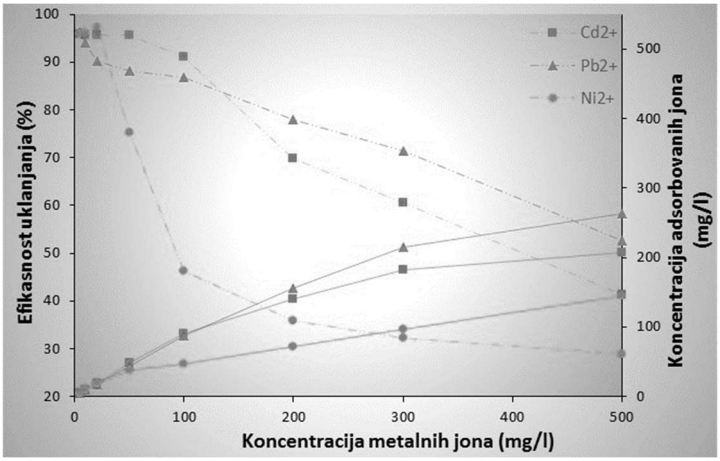

**Slika 2.** Učinak doze adsorbensa na adsorpciju iona metala na *AsPhA*
**Fig. 2.** Effect of the adsorbent dose on the adsorption of metal ions on *AsPhA*

Utjecaj vremena kontakta na kapacitet adsorpcije iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ ispitivan je u vremenskom intervalu od 5-60 min. Modelne otopine metala (100 mg/l) dovedene su u kontakt s adsorbensom (2,0 g/l) pri pH=6 i temperaturi od 22,0±1 °C. Slika 3 pokazuje da je adsorpcija iona metala vrlo brza na početku procesa, a zatim se, tijekom duljeg vremenskog intervala, polako povećava i dostiže ravnotežu 30 min nakon početka adsorpcije, kada kapacitet adsorpcije iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ iznosi 47,5, 45,4 i 21,9 mg/g. Brza adsorpcija na početku procesa može biti prouzrokovana miješanjem, kao i koncentracijskim gradijentom na aktivnoj površini ugljena. Procjena utjecaja vremena kontakta na učinkovitost adsorpcije pokazala je da nakon 30 minuta odvijanja procesa ne postoje značajne promjene u brzini adsorpcije. Rezultati ukazuju na to da se vezivanje iona metala može odvijati interakcijama s funkcionalnim skupinama (Mohammadi i sur., 2014).




**Slika 3.** Učinak vremena kontakta na adsorpciju iona metala na *AsPhA*
**Fig. 3.** Effect of contact time on the adsorption of metal ions on *AsPhA*

Utjecaj početne koncentracije iona metala ispitan je pri koncentracijama: 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300 i 500 mg/l, pri čemu si ostali parametri bili konstantni i to pri optimalnim vrijednostima (temperatura je iznosila 22.0±1 °C, pH 6,0, doza adsorbensa 2,0 g/l i vrijeme kontakta od 30 min). Adsorpcija, odnosno učinkovitost uklanjanja iona metala se povećavao s porastom njihove početne koncentracije (Slika 4).




**Slika 4.** Učinak koncentracije adsorbata na adsorpciju na *AsPhA*
**Fig. 4.** Effect of the adsorbate concentration on the adsorption on *AsPhA*

Uočena pojava je vjerojatno rezultat toga što je odnos početnog broja molova ispitivanih iona i mjesta raspoloživih za adsorpciju na površini adsorbensa visok pri visokim početnim koncentracijama (Lalhruaitluanga i sur., 2010). Kapacitet adsorpcije *AsPhA* je povećan s 2,4 na 131,6 mg/g za $Pb^{2+}$, s 2,4 na 103,5 mg/g za $Cd^{2+}$ i s 2,4 na 72,1 mg/g za $Ni^{2+}$, pri povećanju početne koncentracije iona metala s 5 na 500 mg/l.

*Kinetika adsorpcije*

Kako bi se utvrdila dinamika odvijanja procesa adsorpcije, za ispitivanje eksperimentalnih podataka koriste se brojni kinetički modeli, uključujući: reakciju pseudo-prvog i pseudo-drugog reda.
Izraz za kinetički model pseudo-prvog reda glasi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) t \qquad (3)$$

gdje je $K_1$ (1/min) konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda i određuje se iz nagiba i odsječka pravca koji prikazuje ovisnost log ($q_e - q_t$) od $t$.
Kinetički model pseudo-drugog reda se može opisati jednadžbom 4.

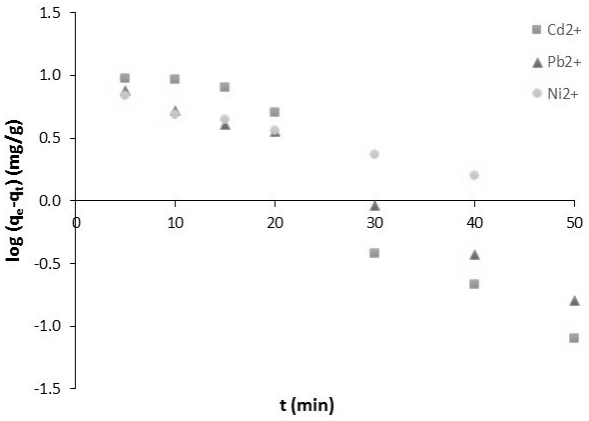
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (4)$$

gdje je $K_2$ (g/mg·min) konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda i određuje iz nagiba i odsječka pravca koji prikazuje ovisnost $t/q_t$ od $t$.

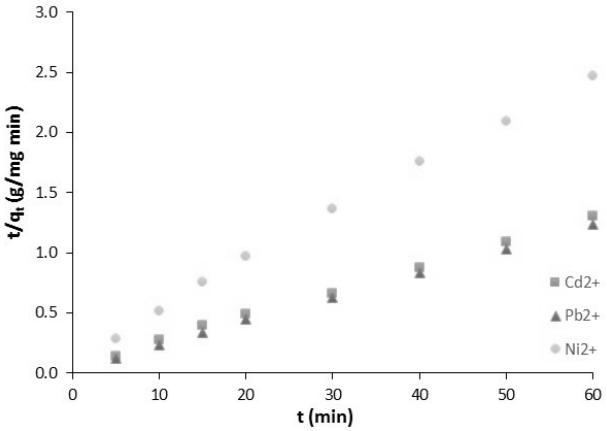
Svi parametri dobiveni kinetičkim modelima, koeficijenti korelacije i greške prikazani su u Tablici 1. Grafički prikaz kinetike adsorpcije iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ prikazan je na slikama 5 i 6. Kinetički model pseudo-drugog reda ima vrlo visoku vrijednost $R^2$ za sve kinetičke podatke. Vrijednosti *RMSE* i *ERRSQ* za kinetički model pseudo-drugog reda su najmanje u usporedbi s drugim modelom. Dobiveni podaci ukazuju na to da se adsorpcija iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ na *AsPhA* odvija prema mehanizmu reakcije drugog reda, kao i da je proces vezivanja iona metala uglavnom kontrolirana kemisorpcijom.

**Tablica 1.** Kinetički parametri adsorpcije iona $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$ i $Cd^{2+}$ na *AsPhA*
**Table 1.** Kinetic parameters for the adsorption of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions onto AsPhA

| Metalni jon | | $Pb^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| $q_{e,\,exp}$ (mg/g) | | 48,435 | 45,825 | 24,280 |
| Kinetički model pseudo-prvog reda | $q_{ecal}$ (mg/g) | 14,325 | 29,679 | 9,935 |
| | $K_1$ (1/min) | -0,089 | -0,121 | -0,055 |
| | $R^2$ | 0,984 | 0,940 | 0,931 |
| | RMSE | 0,090 | 0,239 | 0,116 |
| | ERRSQ | 0,041 | 0,286 | 0,067 |
| Kinetički model pseudo-drugog reda | $q_{ecal}$ (mg/g) | 49,712 | 48,296 | 25,362 |
| | $K_2$ (g/mg min) | 0,013 | 0,007 | 0,011 |
| | $R^2$ | 0,999 | 0,998 | 0,998 |
| | RMSE | 0,007 | 0,019 | 0,042 |
| | ERRSQ | $2{,}9\cdot10^{-4}$ | 0,002 | 0,010 |




**Slika 5.** Kinetika pseudo-prvog reda $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ na *AsPhA*
**Fig. 5.** Pseudo-first order kinetics plot of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ onto *AsPhA*




**Slika 6.** Kinetika pseudo-drugog reda $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ na *AsPhA*
**Fig. 6.** Pseudo-second order kinetics plot of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ onto *AsPhA*

*Adsorpcijske izoterme*

Adsorpcijske izoterme su od velike važnosti za razumijevanje mehanizma adsorpcije. Kako bi se objasnio mehanizam adsorpcije, korištene su dvo-parametarske izoterme, Langmuirova i Freundlichova.
Linearni oblik Langmuirove izoterme je prikazana jednadžbom 5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

gdje je $C_e$ ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/l), $q_e$ adsorpcijski kapacitet u stanju ravnoteže (mg/g), $K_L$ Langmuirova ravnotežna konstanta (l/mg) i $q_{max}$ je kapacitet zasićenja (mg/g).

Freundlichova izoterma je empirijski model i pretpostavlja postojanje heterogenih adsorpcijskih centara na površini adsorbensa. Linearni oblik Freundlichove adsorpcijske izoterme je predstavljen jednadžbom 6:

$$logq_e = logK_f + \frac{1}{n}logC_e \quad (6)$$

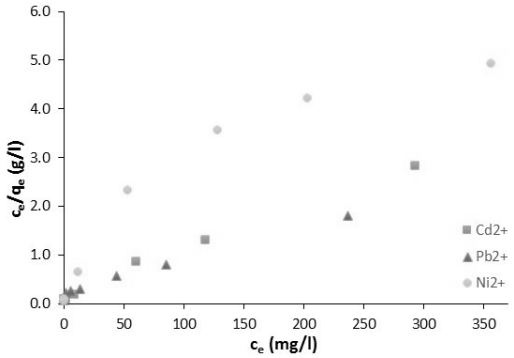
gdje je $K_f$ konstanta Freundlichove izoterme (l/g) i $n$ je Freundlichov eksponent. Vrijednosti $1/n$ se kreću u intervalu od 0-1, s tim da, ako je $1/n$ bliže 0, intenzitet adsorpcije je veći.
Izračunati parametri, koeficijenti korelacije i funkcije pogreške su prikazani u Tablici 2. Grafički prikaz modela prikazan je Slikama 7 i 8. Najniže vrijednosti *RMSE* i *ERRSQ* i

najveća vrijednost $R^2$ su dobivene korištenjem Langmuirovog modela za ion $Cd^{2+}$ i Freundlichovog modela za ione $Ni^{2+}$ i $Pb^{2+}$.

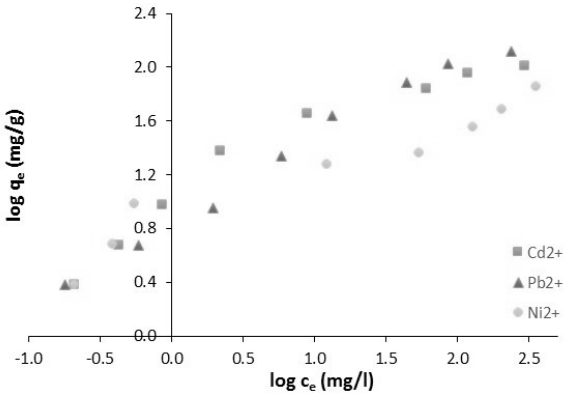
**Tablica 2.** Konstante *Langmuirove*, *Freundlich* i *Dubinin–Radushkevich* izoterme za $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ ione
**Table 2.** Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich isotherm constants for $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions

| Metalni jon | | $Pb^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| $q_{max,exp}$ (mg/g) | | 171,395 | 103,485 | 76,270 |
| Langmirova izoterma | $q_{max}$ (mg/g) | 179,476 | 105,844 | 78,798 |
| | $K_L$ (l/mg) | 0,040 | 0,077 | 0,018 |
| | $R^2$ | 0,925 | 0,994 | 0,842 |
| | RMSE | 0,089 | 0,085 | 0,826 |
| | ERRSQ | 0,048 | 0,043 | 4,097 |
| Frojndlihova izoterma | $K_f$ (l/mg) | 8,607 | 9,023 | 3,775 |
| | 1/n | 0,628 | 0,450 | 0,492 |
| | $R^2$ | 0,955 | 0,920 | 0,988 |
| | RMSE | 0,066 | 0,189 | 0,146 |
| | ERRSQ | 0,026 | 0,215 | 0,127 |

Rezultati dobiveni za $Pb^{2+}$ i $Ni^{2+}$ najbolje korespondiraju Freundlihovoj adsorpcijskoj izotermi, dok oni dobiveni za $Cd^{2+}$ najbolje korespondiraju Langmuirovoj izotermi. Langmuirova adsorpcijska izoterma se zasniva na modelu koji pretpostavlja da se adsorpcija odvija u mono-molekularnom sloju na površini adsorbensa. Prema Langmuirovom modelu, postignut je značajan kapacitet adsorpcije za ione $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ koji iznosi: 179,476 mg/g, 105,844 mg/g i 78,798 mg/g. Freundlichov koeficijent $K_f$, koji je mjera kapaciteta adsorpcije, smanjuje se redoslijedom $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$, što je dobiveno i za Langmuirov koeficijent $K_L$ (Tablica 2). Freundlichova adsorpcijska izoterma je pokazatelj heterogenosti površine adsorbensa, što dovodi do zaključka da je površina *AsPhA* izrazito heterogenog sastava što pogoduje odvijanju procesa adsorpcije (Rao i sur., 2009).



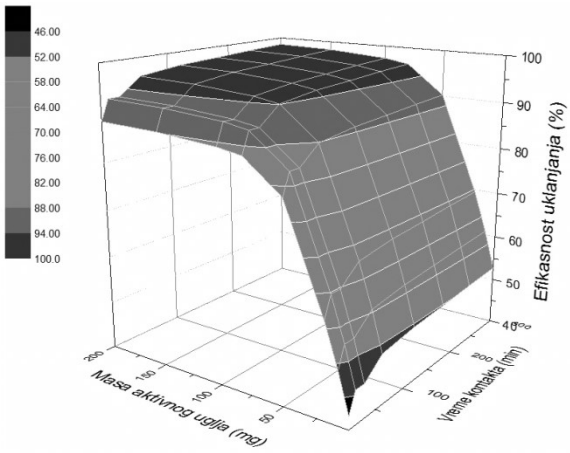

**Slika 7.** Langmuirova izoterma adsorpcije iona $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$ i $Cd^{2+}$ na *AsPhA*
**Fig.7.** The linearized Langmuir isotherm of $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$ and $Cd^{2+}$ ions onto *AsPhA*




**Slika 8.** Freundlichova izoterma adsorpcije iona $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$ i $Cd^{2+}$ na *AsPhA*
**Fig. 8.** The linearized Freundlich isotherm of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ and $Ni^{2+}$ ions onto *AsPhA*

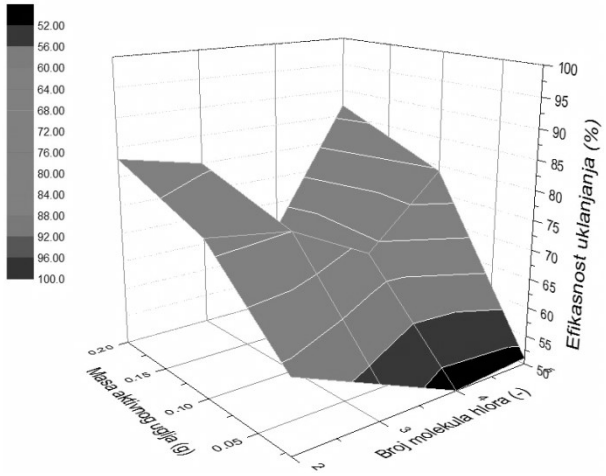
*Preliminarna istraživanja adsorpcije naproksena i klorfenola na AsPhA*

S ciljem procjene afiniteta adsorpcije spojeva iz grupe farmaceutika na *AsPhA*, ispitan je utjecaj doze adsorbensa i početne koncentracije naproksena.
Različite mase ugljena dodane su u 50 ml modelne otopine s različitim početnim koncentracijama naproksena. Vrijednost pH je podešena na 6 korištenjem otopine 0,1 mol/l $NH_4OH$.
Iz Slike 9 se jasno uočava da povećanje mase adsorbensa i smanjenje početne koncentracije naproksena dovodi do povećanja učinkovitosti uklanjanja. Korištenjem 1 g/l adsorbensa u modelnu otopinu početne koncentracije naproksena od 10 mg/l, postiže se učinak uklanjanja preko 95 %.




**Slika 9.** Utjecaj mase aktivnog ugljena i vremena kontakta na učinkovitost uklanjanja NPX
**Fig. 9.** Influence of the adsorbent dosage and initial naproxen concentration on the removal efficiency

Druga grupa ispitivanih organskih mikroonečišćivača bili su spojevi iz grupe klorfenola. Tri različite mase adsorbensa su korištene: 2, 10 i 20 mg u 100 ml modelne otopine s početnom koncentracijom klorfenola od 500 ng/l (koncentracija svakog pojedinačnog spoja u otopini). Vrijednost pH je podešena na 6 korištenjem rastvora 0,1 mol/l $NH_4OH$.
Na Slici 10 se vidi da povećanje mase adsorbensa dovodi do povećanja učinkovitosti uklanjanja klorfenola. Broj atoma klora prisutnih u strukturi ispitivanih spojeva ima različit utjecaj na učinkovitost adsorpcije. Naime, korištenjem *AsPhA* postiže se učinkovitost preko 80 % za sve klorfenole, osim za 2,3,4,6-tetrahlorfenol. Korištenjem 0,2 g/l adsorbensa u modelnim otopinama može se postići učinkovitost uklanjanja od približno 80 % za diklorfenol i triklorfenol, 65 % za tetraklorfenol i preko 85 % za pentaklorfenol.




**Slika 10.** Utjecaj mase aktivnog ugljena i broja molekula hlora na efikasnost uklanjanja hlorofenola
**Fig. 10.** Influence of the biochar dosage on the removal efficiency of chlorophenols

## Zaključci

Novi aktivni ugljen (*AsPhA*) je sintetiziran od koštica *Prunus armeniaca* (otpad od prerade voća) termokemijskom aktivacijom sa $H_3PO_4$ na 500 ºC i primijenjen za uklanjanje iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ iz vodenih otopina u šaržnim adsorpcijskim eksperimentima. *AsPhA* ima poroznu i heterogenu strukturu, visoku $S_{BET}$ (1098,9 $m^2/g$) i ukupan volumen pora (0,505 $cm^3/g$).
Šaržni adsorpcijski eksperimenti pokazuju da optimalni uvjeti rada pri 140 rpm, pH=6,0, dozi adsorbensa od 2 mg/l i kontaktnom vremenu 30 min daju visoku učinkovitost uklanjanja (preko 95 %) za ione $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$.
Proces adsorpcije teških metala se može opisati teorijskim modelom pseudo-drugog reda (kemisorpcija). Ravnotežno stanje može se dobro opisati Freundlichovom i Langmuirovom

izotermom, a maksimalni adsorpcijski kapacitet iona $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ i $Ni^{2+}$ na *AsPhA* iznosio je 179,48, 105,84 i 78,80 mg/g.
Preliminarni rezultati ukazuju da postoji visok afinitet naproksena i spojeva iz grupe klorfenola k adsorpciji na *AsPhA*, s učinkovitosti uklanjanja 95 % i 85 %.
Provedeno istraživanje je dalo ohrabrujuće rezultate, predviđajući dobru primjenjivost modificiranog *Prunus armeniaca* ugljena kao ekološkog, reciklabilnog i visoko učinkovtog materijala za adsorpciju. U skladu s dobivenim rezultatima, zaključeno je da je *AsPhA* obećavajuće i ekonomski prihvatljivo rješenje za remedijaciju i dekontaminaciju voda kontaminiranih teškim metalima i organskim mikroonečišćivačima.

*Zahvala*

Navedeno istraživanje financirano je od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (evidencioni broj projekta III46009).

## Literatura

El-Hendawy, A.N.A. (2009): The role of surface chemistry and solution pH on the removal of $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ ions via effective adsorbents from low-cost biomass. *J. Hazard. Mater.* 167, 260–267.

Kaouah, F., Boumaza, S., Berrama, T., Trari, M., Bendjama, Z. (2013): Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H3PO4 for the removal of Basic Red 46. *J. Clean. Prod.* 54, 296–306.

Lalhruaitluanga, H., Jayaram, K., V Prasad, M.N., Kumar K.K. (2010): Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of Melocanna baccifera Roxburgh (bamboo)-A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 175, 311–318.

Lalhruaitluanga, H., V Prasad M.N., Radha K. (2011): Potential of chemically activated and raw charcoals of Melocanna baccifera for removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Desalination.* 271, 301–308.

Mohammadi, S.Z., Hamidian, H., Moeinadini, Z. (2014): High surface area-activated carbon from Glycyrrhiza glabra residue by ZnCl2 activation for removal of Pb(II) and Ni(II) from water samples. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4112–4118.

Rai, M.K., Shahi, G., Meena, V., Meena, R., Chakraborty, S., Singh, R.S., Rai, B.N. (2016): Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from Mango seed kernel. *Resour. Technol.* 2, 955.

Rao, M.M., Ramana, D.K., Seshaiah, K., Wang, M.C., Chien, S.W.C. (2009): Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. *J. Hazard. Mater.* 166, 1006–1013.

Stawiński, W., Węgrzyn, A., Freitas, O., Chmielarz, L., Mordarski, G., Figueiredo S. (2017): Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid- base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent. *Sci. Total Environ.* 576, 398–408.

# THERMOCHEMICAL MODIFICATION OF APRICOT KERNELS FOR REMOVAL OF PRIORITY, HAZARDOUS PRIORITY AND EMERGING SUBSTANCES FROM AQUEOUS WASTES

**Maja Turk Sekulić[1], Sabolč Pap[1], Tatjana Šolević Knudsen[2], Nikola Bošković[1], Dragan Adamović[1], Nevena Živančev[1], Jelena Radonić[1]**

*[1]University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Health, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*
*[2]University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy – ICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Serbia*

*original scientific paper*

## Summary

The use of organic waste originating from industrial processes as precursors for the production of low cost adsorbents, has been recognized as an environmentally acceptable technique for decontamination of wastewater. Within the research, mechanically and thermally treated apricot stones were activated using the phosphoric acid in order to improve the sorption of $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, and $Ni^{2+}$ ions, naproxen and chlorophenols. Physico-chemical properties of activated stones were determined using the Scanning Electron Microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. The sorption potential was investigated in the batch adsorption mode. The experiments were carried out by varying the pH (2-9), contact time (5-60 min), temperature (295, 305 and 315 K), solute concentration (5-500 mg/l) and adsorbent dose (0.2-10 g/l). Under optimal process conditions, the separation efficiency was over 95%. The equilibrium and kinetic studies of adsorption showed a better fit with the kinetics of the pseudo-second order and Langmuir model, comparing to the pseudo-first order and Freundlich adsorption model, respectively. Experimental, theoretical and simulation investigation of preparation, structure and properties of the obtained activated carbon indicate that chemically active and highly-porous surface, minimal preparation, excellent sorption capacity and availability of the significant amounts of raw material, provide the used media to attract and sorb selected organic and inorganic polluting substances in a preferential, highly efficient and cost-effective manner.

*Keywords:* low-cost adsorbent, apricot stones, priority, hazardous priority and emerging substances, batch adsorption mode

# UKLANJANJE SINTETSKOG BOJILA MALAHITNOG ZELENILA POMOĆU MICELIJSKIH PELETA *Trametes versicolor*

UDK: 628.316.12

**Natalija Velić[1]*, Kazimir Antunović[1], Hrvoje Pavlović[1], Antonija Kezerle[2], Kristina Mastanjević[1], Darko Velić[1]**

*[1]Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska*
*[2]Vodovod-Osijek d.o.o., Poljski put 1, 31000 Osijek, Hrvatska*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

U ovom radu istražena je mogućnost upotrebe micelijskih peleta gljive bijelog truljenja *Trametes versicolor* CCBAS AG 613 s ciljem uklanjanja sintetskog bojila malahitnog zelenila iz vodene otopine. Istraživan je utjecaj početne koncentracije biomase, koncentracije malahitnog zelenila i dodatka glukoze u otopinu bojila na postotak uklanjanja bojila. U gotovo svim provedenim pokusima postotak uklanjanja bojila nakon 24 h iznosio je preko 80 %. Povećanjem početne koncentracije biomase došlo je do povećanja postotka uklanjanja bojila; dok je povećanje koncentracije bojila, neovisno o početnoj koncentraciji biomase, imalo suprotan učinak. Dodatak glukoze u vodenu otopinu bojila rezultirao je manjim postotkom uklanjanja bojila. Nadalje, istražena je mogućnost ponovnog korištenja peleta u drugom ciklusu. U ponovljenom testu peleti su zadržali sposobnost uklanjanja bojila iz vodene otopine malahitnog zelenila, ali u nešto manjem postotku nego prilikom prvog korištenja. Ovi preliminarni rezultati upućuju na mogućnost korištenja micelijskih peleta *T. versicolor* CCBAS AG613 za biološku obradu otpadnih voda obojenih malahitnim zelenilom.

*Ključne riječi:* malahitno zelenilo, micelijski peleti, *T. versicolor*, uklanjanje bojila

## Uvod

Sintetska bojila koje se koriste u tekstilnoj i farmaceutskoj industriji, kao i u industriji papira, kože i hrane često onečišćuju otpadne vode iz ovih industrija te, posljedično, prirodne prijamnike u koje se ispuštaju nedovoljno pročišćene obojene otpadne vode (Singhi sur., 2011). One tako uzrokuju značajno onečišćenje površinskih i podzemnih voda (Annuar i sur., 2009). Bojila su vrlo otporna na razgradnju pomoću mikroorganizama koji su odgovorni za biološku obradu otpadnih voda. Nadalje, takve su strukture (zbog svoje primjene koja zahtijeva njihovu postojanost) da do njihove biološke razgradnje ne dolazi brzo. Stoga je učinkovitost uklanjanja bojila na konvencionalnim uređajima za biološku obradu otpadnih voda, gdje je zadržavanje vode u sustavu relativno kratko, nerijetko vrlo mala (Yesilada i sur., 2003).

*natalija.velic@ptfos.hr

Metode za uklanjanje bojila iz otpadnih voda dijele se na fizikalno-kemijske i biološke metode (Robinson, 2001). Fizikalno-kemijske metode, iako najčešće primjenjivane, često su skupe i mogu dovesti do nastajanja toksičnih produkata razgradnje ili različitih (kemijskih) muljeva koje je potrebno dodatno zbrinjavati (Sandhya i sur., 2005). Prednosti bioloških metoda uklanjanja bojila su niska cijena, visoka učinkovitost uklanjanja bojila, mogućnost potpune biorazgradnje bojila (mineralizacija) ili nastajanje razgradnih produkata koji su, najčešće, manje toksični od polaznog spoja. Osnovi nedostaci su različita tehnička ograničenja poput smanjene mogućnosti kontrole procesa, zahtijevanih većih površina za opremu u kojoj se odvija proces, veća osjetljivost na promjene okolišnih uvjeta (pH, temperatura, koncentracija kisika, prisutnost različitih toksičnih spojeva), manja fleksibilnost dizajniranja i vođenja procesa te duže vrijeme potrebno za uklanjanje bojila uslijed uzgoja mikroorganizama (Gupta i Suhas, 2009).
Biološke metode uklanjanja bojila uključuju i aerobne i anaerobne procese, kao i kombinaciju istih te različite vrste mikroorganizama: bakterije, gljive, alge. Gljive bijelog truljenja, u koje se ubraja i vrsta *Trametes versicolor* korištena u ovom radu, primjer su mikroorganizama koji se uobičajeno koriste u bioremedijaciji, jer mogu razgraditi velik broj strukturno različitih onečišćujućih tvari, uključujući i velik broj različitih bojila. Oksidativna sposobnost ovih gljiva povezuje se s njihovim enzimskim sustavom (unutarstaničnim te, posebice, izvanstaničnim) (Forgacs i sur., 2004). Kada se ove gljive uzgajaju submerzno (dubinski) stvaraju specifične morfološke oblike, tzv. pelete pomoću kojih se u bioreaktorima lakše vode procesi (Borràs i sur., 2008).
Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost upotrebe micelijskih peleta gljive bijelog truljenja *T. versicolor* CCBAS AG613 u svrhu uklanjanja sintetskog bojila malahitnog zelenila iz vodene otopine.

## Materijali i metode

*Mikroorganizam*. Kao radni mikroorganizam korištena je gljiva bijelog truljenja *T. versicolor* CCBAS AG613 (Culture Collection of *Basidiomycetes*, Prag, Češka). Gljiva je uzgajana na krumpirovom agaru s glukozom (Liofilchem, Piane Vomano, Italija) tijekom sedam dana pri 27 °C. Kao inokulum u daljnjim pokusima korišteni su micelijski diskovi promjera 6 mm.
*Uzgoj micelijskih peleta T. versicolor.* Za uzgoj micelijskih peleta korištena je modficirana hranjiva podloga prema Tišma i suradnici (2010). Pripremljena je hranjiva podloga za uzgoj micelijskih peleta sljedećeg sastava: 10 g $L^{-1}$ glukoze; 0,8 g $L^{-1}$ $KH_2PO_4$; 2 g $L^{-1}$ $NH_4NO_3$; 0,4 g $L^{-1}$ $Na_2HPO_4$; 0,5g $L^{-1}$ $MgSO_4 \times 7H_2O$ i 2 g $L^{-1}$ kvaščevog ekstrakta. 40 mL sterilne otopine inokulirano je s 10 mL suspenzije spora radnog mikroorganizma. Suspenzija spora pripremljena je tako što je u 40 mL sterilne vode dodan micelijski disk (promjera 6 mm) s krute hranjive podloge i homogenizirano kroz 15 min. Uzgoj micelijskih peleta proveden je na tresilici (IKA-KS 260 basic, Staufen, Njemačka) pri 120 okr $min^{-1}$ i sobnoj temperaturi

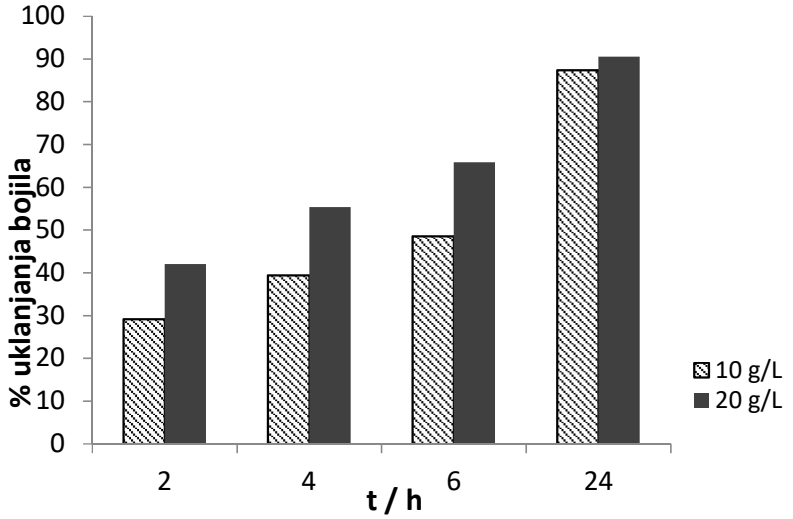
tijekom 5 dana. Dobiveni micelijski peleti filtracijom su odvojeni od tekuće podloge, obilno isprani sterilnom destiliranom vodom i korišteni u daljnjim eksperimentima.
*Uklanjanje bojila.* U 50 mL otopine bojila (masene koncentracije 5, 15 i 25 mg $L^{-1}$) dodani su micelijski peleti (koncentracija biomase 10 i 20 g $L^{-1}$ izraženo kao g $_{\text{mokre biomase}}$ / V $_{\text{otopine bojila}}$). Slijepa proba sadržavala je samo 50 mL otopine bojila, bez dodatka micelijskih peleta. Tikvice su ostavljene na tresilici pri 120 okr $min^{-1}$ i sobnoj temperaturi. Uzorci za određivanje koncentracije bojila izuzimani su nakon 2, 4, 6 i 24 sata te centrifugirani pri 6000 okr $min^{-1}$ (IKA mini G, Staufen, Njemačka) u trajanju od 10 minuta. Dobiveni supernatant korišten je za određivanje koncentracije bojila spektrofotometrijski (SHIMADZU, UV-1700 Pharma Spec., Njemačka) pri valnoj duljini od 623 nm.
Ponovljeni test uklanjanja proveden je prema gore opisanom postupku, pri čemu su korišteni micelijski peleti iz prvog ciklusa dobiveni filtriranjem otopine bojila nakon 24 h. Postotak uklanjanja bojila izračunat je korištenjem jednadžbe 1:

$$\% \text{ uklanjanja bojila} = 100\ (\gamma_0 - \gamma) / \gamma_0 \qquad (1)$$

gdje je $\gamma_0$ početna koncentracija bojila, a $\gamma$ koncentracija bojila nakon određenog vremena.
Testovi uklanjanja provedeni su u dva ponavljanja, dok je postotak uklanjanja bojila za svaki pojedini test izražen kao prosječna vrijednost tri ponavljanja.

## Rezultati i rasprava

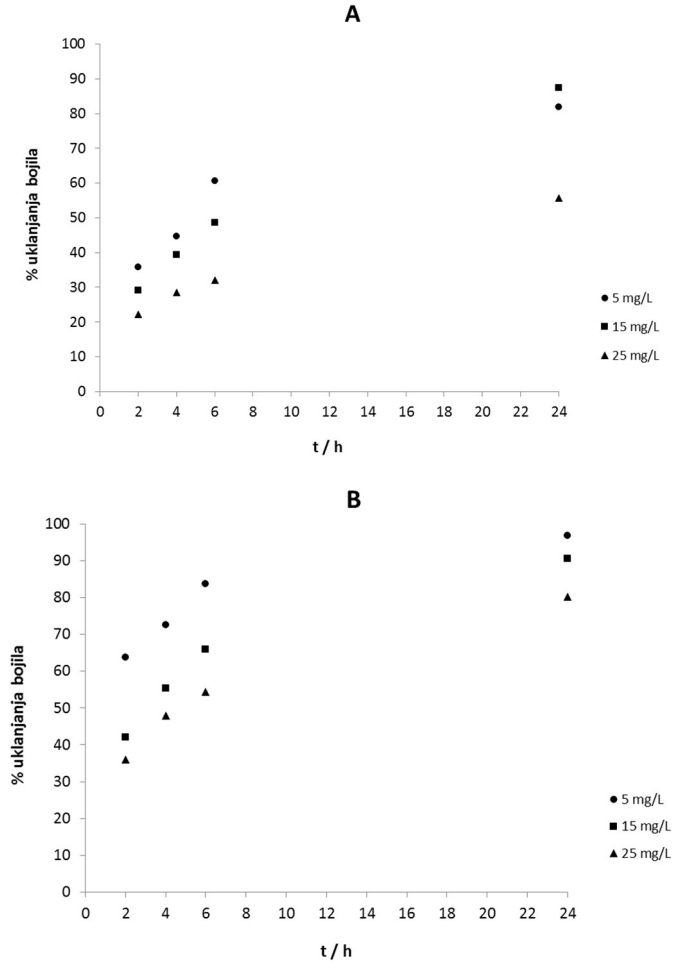
Rezultati dobiveni ovim istraživanjem prikazani su na slikama 1-4. S dobivenim micelijskim peletima *T. versicolor* CCBAS AG613 uspješno su provedeni testovi uklanjanja bojila iz vodene otopine različitih koncentracija. Postotak uklanjanja, nakon 24 h, iznosio je preko 80 % u gotovo svim provedenim pokusima. Najveći postotak uklanjanja bojila od 96,86 % postignut je pri početnoj koncentraciji biomase od 20 $gL^{-1}$ i koncentraciji bojila od 5 mg $L^{-1}$. Iz rezultata prikazanih na slici 1 vidljivo je kako je povećanjem početne koncentracije biomase došlo do povećanja postotka uklanjanja bojila. U prvih šest sati eksperimenta postotak uklanjanja je veći kada je upotrjebljena veća početna koncentracija biomase, dok se nakon 24 sata ova razlika smanjuje i postotak uklanjanja je vrlo sličan za obje početne koncentracije biomase i iznosi oko 90 %. Ovo je u skladu s istraživanjem koje su proveli Yesilada i suradnici (2003) koji su istraživali uklanjanje bojila Astrazon Red FBL pomoću micelijskih peleta gljive bijelog truljenja *Funalia trogii*, kao i s istraživanjem koje su proveli Zheng i suradnici (1999) s *Penicillium* izolatom i bojilom Poly R-478. Oba istraživanja pokazala su kako mehanizam uklanjanja bojila u početnim fazama eksperimenta uključuje biosorpciju, nakon čega slijedi uklanjanje (obezbojenje) djelovanjem enzima, odnosno mikrobnog metabolizma. Pri većoj početnoj koncentraciji biomase više je sorpcijskih mjesta dostupnih za vezivanje bojila, što se očituje većom učinkovitošću uklanjanja bojila u prvih šest sati eksperimenta.



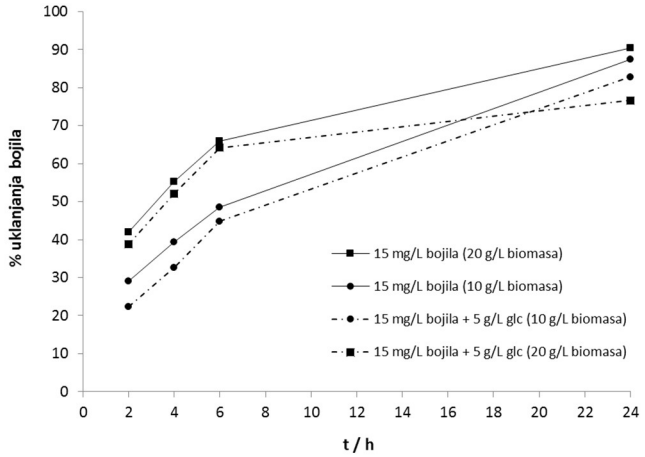

**Slika 1.** Utjecaj početne koncentracije biomase na postotak uklanjanja bojila (temp. = 25 °C, $n$ = 120 okr min$^{-1}$, $\gamma_{bojilo}$ = 15 mg L$^{-1}$)
**Fig. 1.** The effect of initial biomass concentration on dye removal (temp. = 25 °C, $n$ = 120 rpm, $\gamma_{dye}$ = 15 mg L$^{-1}$)

Prema Nigam i suradnicima (2000) koncentracije bojila određene u obojenim otpadnim vodama kreću se u rasponu od 10 – 50 mg L$^{-1}$. Odabrane koncentracije malahitnog zelenila u ovom istraživanju iznosile su 5, 15 i 25 mg L$^{-1}$, a rezultati istraživanja utjecaja povećanja koncentracije bojila na postotak uklanjanja bojila pomoću peleta prikazani su na Slici 2. Povećanjem koncentracije bojila, neovisno o početnoj koncentraciji biomase, došlo je do smanjenja postotka uklanjanja bojila. Veće koncentracije bojila mogu djelovati toksično na radni mikroorganizam, što dovodi i do smanjenja učinkovitosti procesa, odnosno povećanje koncentracije bojila dovodi do smanjenja postotka uklanjanja bojila (Yesilada i sur., 2002).
Neka istraživanja pokazala su kako se dodatkom vanjskog izvora ugljika, ali i hranjivih tvari (dušika i fosfora) u otopinu bojila koja sadrži micelijske pelete gljiva povećava učinkovitost uklanjanja bojila, posebice kada se peleti višekratno koriste. Dodatni izvor ugljika, poput glukoze, pri tome potiče (ubrzava) proces uklanjanja i povećava stabilnost micelijskih peleta (Yesilada i sur., 2003; Knapp i sur., 1997). Tijekom ovog istraživanja dodatak vanjskog izvora ugljika (glukoza u koncentraciji 15 mg L$^{-1}$) u vodenu otopinu bojila rezultirao je nešto manjim postotkom uklanjanja bojila (Slika 3).
Kako bi se istražila mogućnost ponovnog korištenja peleta, odnosno sposobnost uklanjanja bojila kroz duži vremenski period, provedeni su ponovljeni testovi uklanjanja. Nakon prvog ciklusa u trajanju od 24 sata, peleti su ponovno korišteni u drugom ciklusu, također u trajanju od 24 sata. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4. Iz rezultata je vidljivo kako u drugom ciklusu dolazi do

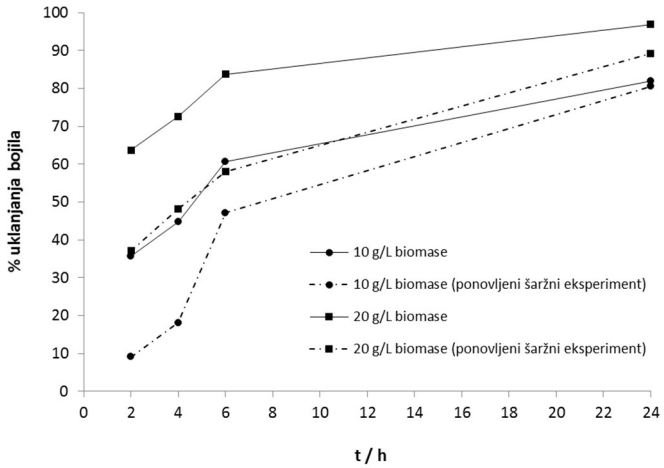
kontinuiranog smanjenja postotka uklanjanja bojila, bez obzira na početnu koncentraciju biomase, što je u skladu s literaturom (Yesilada i sur., 2003). Ovi rezultati su očekivani, posebice u prvim fazama pokusa kada se uklanjanje odvija biosorpcijom, budući je dio adsorpcijskih mjesta već zauzet bojilom u prvom ciklusu. U kasnijim fazama (nakon 24 h) kada prevladava uklanjanje mikrobnim metabolizmom, odnosno djelovanjem enzima, smanjuje se razlika u postotku uklanjanja za prvi i drugi ciklus. Povećanjem početne koncentracije biomase dolazi do povećanja postotka uklanjanja bojila i u ponovljenom testu uklanjanja.




**Slika 2.** Utjecaj koncentracije bojila na postotak uklanjanja bojila (temp. = 25 °C, $n$ = 120 okr min$^{-1}$): **a)** $\gamma_{biomasa}$ = 10 g L$^{-1}$, **b)** $\gamma_{biomasa}$ = 20 g L$^{-1}$
**Fig. 2.** The effect of initial dye concentration on dye removal (temp. = 25 °C, $n$ = 120 rpm): **a)** $\gamma_{biomass}$ = 10 mg L$^{-1}$, **b)** $\gamma_{biomass}$ = 20 g L$^{-1}$




**Slika 3.** Utjecaj dodatka glukoze na postotak uklanjanja bojila
(temp. = 25 °C, $n$ = 120 okr min$^{-1}$, $\gamma_{bojilo}$ =15 mg L$^{-1}$, $\gamma_{glukoza}$ = 5 g L$^{-1}$, $\gamma_{biomasa}$ = 10 i 20 g L$^{-1}$)
**Fig. 3.** The effect of glucose addition on dye removal
(temp. = 25 °C, $n$ = 120 rpm, $\gamma_{dye}$ =15 mg L$^{-1}$, $\gamma_{glucose}$ = 5 g L$^{-1}$, $\gamma_{biomass}$ = 10 and 20 g L$^{-1}$)




**Slika 4.** Ponovljeni test uklanjanja pomoću peleta *T. versicolor*
(temp. = 25 °C, $n$ = 120 okr min$^{-1}$, $\gamma_{bojilo}$ =15 mg L$^{-1}$ ,$\gamma_{biomasa}$ = 10 i 20 g L$^{-1}$)
**Fig. 4.** Repeated-batch decolorization test using *T. versicolor* mycelial pellets
(temp. = 25 °C, $n$ = 120 rpm, $\gamma_{dye}$ =15 mg L$^{-1}$ ,$\gamma_{biomass}$ = 10 and 20 g L$^{-1}$)

## Zaključci

Micelijski peleti gljive bijelog truljenja *T. versicolor* CCBAS AG613 pokazali su se učinkoviti u uklanjanju sintetskog bojila malahitnog zelenila iz vodenih otopina u koncentraciji od 5 do 15 mg $L^{-1}$. U gotovo svim provedenim pokusima postotak uklanjanja bojila nakon 24 h iznosio je preko 80 %. Peleti su uspješno korišteni za uklanjanje bojila u dva uzastopna ciklusa, pri čemu su zadržali sposobnost uklanjanja bojila iz vodene otopine malahitnog zelenila, ali u nešto manjem postotku nego prilikom prvog korištenja, što ukazuje kako je mehanizam uklanjanja vjerojatno kombinacija biosorpcije i mikrobne razgradnje bojila. Preliminarni rezultati dobiveni ovim istraživanjem upućuju na mogućnost korištenja micelijskih peleta *T. versicolor* CCBAS AG613 za biološku obradu otpadnih voda obojenih malahitnim zelenilom. Daljnja istraživanja potrebna su kako bi se bolje definirao proces, odnosno optimirali uvjeti vođenja procesa (pH, temperatura, intenzitet miješanja, dodatak hranjivih tvari i sl.) te kako bi se identificirali produkti mikrobne razgradnje malahitnog zelenila.

## Literatura

Annuar, M.S.M., Adnan, S., Vikineswary, S., Chisti, Y. (2009): Kinetics and energetics of azo dye decolorization by *Pycnoporus sanguineus*. *Water, Air Soil Poll.* 202, 179-188.

Borrás, E., Blànquez, P., Sàrra, M., Caminal, G., Vicent, T. (2008): *Trametes versicolor* pellets production: Low-cost medium and scale-up. *Biochem. Eng. J.* 42, 61.-66.

Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G.(2004): Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30, 953-971.

Gupta, V. K., Suhas (2009): Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. *J. Environ. Manage.* 90(8), 2313–42.

Knapp, J.S., Zhang, F.M., Tapley, K.N.(1997): Decolourisation of Orange II by wood-rotting fungus. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69, 289-296.

Nigam, P., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D., Marchant, R.(2000): Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technol.*72, 219–226.

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.

Sandhya, S., Padmavathy, S., Swaminathan, K., Subrahmanyam, Y.V., Kaul, S.N. (2005): Micro aerophilic-aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater. *Process Biochem*. 40, 885-90.

Singh, G., Koerner, T., Gelinas, J.-M., Abbott, M., Brady, B., Huet, A.-C., Charlier, C., Delahaut, P., Godefroy, S.B. (2011): Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. *Food Addit. Contam*. A 28, 731-739.

Tišma, M., Sudar, M., Vasić-Rački, Đ., Zelić, B. (2010): Mathematical model for *Trametes versicolor* growth in submerged cultivation. *Bioprocess Biosyst. Eng*. 33(6), 749-758.

Yesilada, O., Asma, D., Cing, S. (2003): Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochem.* 38 (6), 933-938.

Zheng, Z., Levin, R.E., Pinkham, J.L., Shetty, K.(1999): Decolorization of polymeric dyes by novel *Penicillium* isolate. *Process Biochem.* 34, 31-37.

# REMOVAL OF SYNTHETIC DYE MALACHITE GREEN USING *Trametes versicolor* MYCELIAL PELLETS

**Natalija Velić[1], Kazimir Antunović[1], Hrvoje Pavlović[1], Antonija Kezerle[2], Kristina Mastanjević[1], Darko Velić[1]**

[1]*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia*
[2]*Vodovod-Osijek d.o.o., Poljski put 1, 31000 Osijek, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

The aim of this study was to investigate the malachite green removal (decolourisation) ability of white rot fungus *Trametes versicolor* CCBAS AG613 mycelial pellets. The effect of initial biomass concentration, malachite green concentration and glucose addition on dye percentage removal was investigated. The dye percentage removal of more than 80% was achieved after 24 h in almost all runs. An increase in the initial biomass concentration positively affected the removal, resulting in higher dye percentage removal. However, the increase in dye concentration had the opposite effect. The addition of glucose to the dye solution resulted in slightly lower dye percentage removal. Furthermore, the longevity of pellets' decolourisation activity was tested in repeated-batch mode. When used in repeated-batch mode, pellets still exhibited the malachite green decolourisation activity but to a slightly lower extent. These preliminary results indicate that *T. versicolor* CCBAS AG613 mycelial pellets could be effectively used for bioremediation of malachite green coloured wastewaters.

*Keywords:* malachite green, mycelial pellets, *T. versicolor*, dye removal

# MONITORING KONCENTRACIJE KLORIDA I SULFATA U BUNARIMA B-17 I B-18 CRPILIŠTA VINOGRADI KOD OSIJEKA

UDK: 628.112-047.36 (497.543)

**Jelena Vešligaj Turkalj[1*], Željka Romić[1], Mario Jakopec[1], Angelina Paić[1], Melita Pašić[1], Mirna Habuda-Stanić[2]**

*[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*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

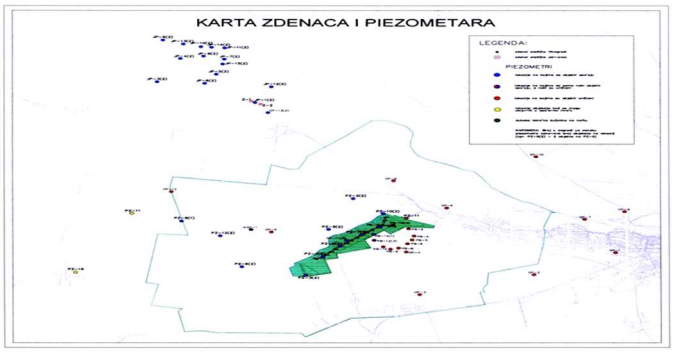
Vodocrpilište Vinogradi nalazi se zapadno od grada Osijeka koje vodom snabdjeva stanovnike grada Osijeka i okolnih naselja. Kakvoća vode koja se zahvaća iz 18 bunara, kontinuirano je pod nadzorom. Monitoring kakvoće podzemne vode vodocrpilišta Vinogradi, na mikrobiološke i fizikalno-kemijske parametre, provodi se jednom mjesečno. Višegodišnjim praćenjem utvrđena je ujednačena kakvoća podzemne vode kod većine bunara vodocrpilišta, osim kod uzoraka vode iz bunara B-17 i B-18 kod kojih su utvrđene povišene koncentracije klorida i sulfata. U ovom radu prikazani su rezultati analiza kakvoće podzemne vode bunara B-17 i B-18 vodocrpilišta Vinogradi u razdoblju od 2011. do 2016. godine koji pokazuju oscilacije i povećane koncentracije klorida i sulfata tijekom ispitivanog razdoblja. Ipak, utvrđene vrijednosti i dalje su u granicama dozvoljenih vrijednosti prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).

*Ključne riječi:* crpilište vinogradi, sulfati, kloridi, bunari B-17 i B-18

## Uvod

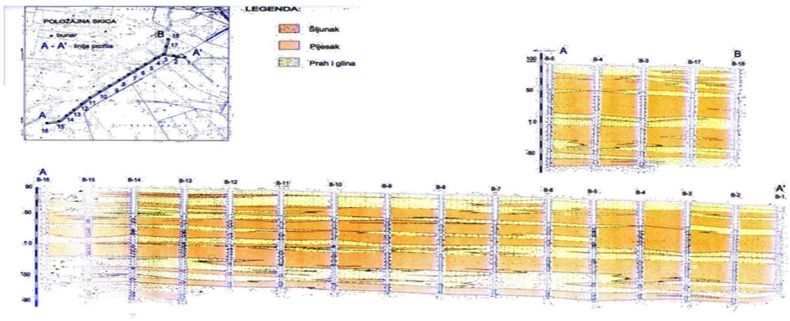
Grad Osijek se nalazi u sjeveroistočnom dijelu Republike Hrvatske i predstavlja glavni privredni i kulturni centar regije. Kao izvor vodoopskrbe za oko 110 000 ljudi koristi se podzemna voda crpilišta Vinogradi (Slika 1) koje se nalazi zapadno od grada Osijeka i obuhvaća 18 bunara. U skladu s izdanim vodoprivrednim uvjetima, provodi se kontinuirano praćenje 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.

[*]jvturkalj@gmail.com




**Slika 1.** Položaj bunara na vodocrpilištu Vinogradi
**Fig. 1.** Location of water wells at water well field Vinogradi

Na crpilištu zahvaćeni vodonosni slojevi su 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 (Slika 2). 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 sprječava korištenje zaštitnih sredstava i umjetnih gnojiva u poljoprivredi na užem prostoru vodocrpilišta.
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 do 78,7 m. Napajanje podzemnih voda odvija se infiltracijom padalina, čiji iznos je procijenjen u rasponu od 12 do 19 % godišnjih padalina kroz razdoblje od 1985. do 1987. (Urumović 1987).
Geološka građa osječke regije određena je njenim položajem u rubnom dijelu dravske potoline. To je tektonska depresija u kojoj su istaložene debele naslage tercijarne i kvartarne starosti.




**Slika 2.** Litološki profil bunara crpilišta Vinogradi
**Fig. 2.** Lithological profile of the Vinogradi water well field

Mineralni sastav pijesaka ispitan je na više lokacija i ukazuje na kvalitativnu ujednačenost mineralnog sastava. Od nivoa do nivoa gotovo se uvijek pojavljuju isti minerali, a variraju samo njihove količine i međusobni odnosi. Prevladavajući je sastojak kvarc (70-80 %). Uz kvarc se ponegdje kao značajniji sastojci (2-15 %) pojavljuju tinjci, kalcit i odlomci karbonatnih stijena, a kao redoviti, ali u malim količinama (1-8 %) javljaju se amfiboliti, epidot, granati i feldspati. U pravilu su redoviti, ali kao akcesorni sastojci, turmalin, apatit i cirkon, a u ponekim od uzoraka pojavljuje se andaluzit, silimanit, klorit, disten, rutil, pirokseni i titanit (Urumović i sur., 1987).
Eksploatacijski bunari na području crpilišta Vinogradi izgrađeni su u razdoblju od 1980. do 1986. godine. Do 1988. godine korišteno je samo 15 bunara, a od tada je 18 bunara u pogonu s prosječnom dubinom od 143 m (Urumović i sur., 1987).
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 te 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 te su ugrađene crpke optimalnog rada pri navedenoj izdašnosti i na predviđene gubitke u cjevovodu.
Na kakvoću vode neposredno utječe smještaj crpilišta Vinogradi, odnosno istočni rub Madarinačke depresije koju karakterizira zadebljanje slojeva pijeska i porast udjela propusnih slojeva u ukupnoj debljini naslaga. Obnavljanje podzemnih voda u ovim predjelima je pod dominantnim utjecajem ambijenta u sloju iz kojeg je zahvaćena. Na kakvoću podzemnih voda utječu reduktivni uvjeti uslijed kojih se u vodi pojavljuju povišene koncentracije željeza, mangana i pratećih elemenata voda te je vodu nužno kondicionirati.
Od dana puštanja u rad crpilišta Vinogradi obavljaju se redovita ispitivanja kemijske i bakteriološke kakvoće vode. Zbirna voda iz svih 18 bunara na crpilištu, koja dolazi cjevovodom sirove vode na obradu u sustav za pripremu pitke vode ispituje se svakodnevno, dok se voda pojedinačnih bunara ispituje jednom mjesečno. Iako se monitoring kakvoće podzemne vode provodi kod svih bunara vodocrpilišta jednom mjesečno, u ovom radu prikazani su rezultati od 2011. do 2016. godine za bunare B-17 i B-18 kod kojih je uočeno povećanje koncentracije klorida i sulfata.
Cilj ovoga rada bio je primjenom dostupnih podataka tijekom petogodišnjeg razdoblja pratiti kretnje koncentracija klorida i sulfata u bunarima B-17 i B-18 crpilišta Vinogradi te utvrditi dolazi li do porasta koncentracija klorida i sulfata.

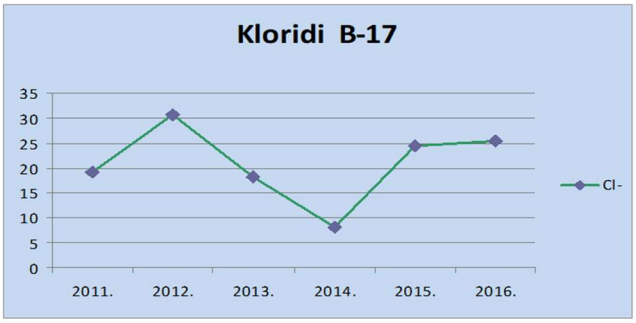
## Materijal i metode

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.

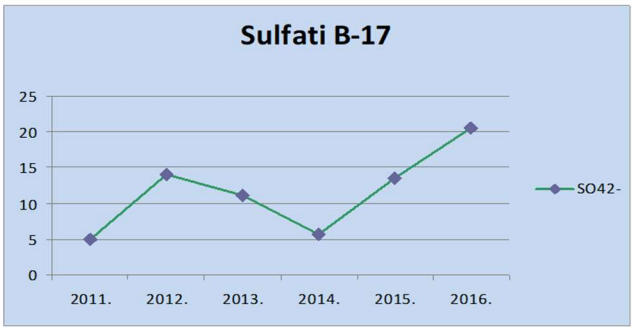
Uzorci vode uzimani su u staklene boce od 250 ml. Zatim je 3 do 5 minuta voda tekla kako bi otekla ona količina vode koja je bila sadržana u cijevi (APHA, 2005). Nakon što je boca napunjena vodom, odmah je pažljivo zatvorena.
Uzorci vode za analizu klorida i sulfata uzorkovani su po zdencima crpilišta Vinogradi, a u sklopu redovnih internih analiza. Uzorci su uzimani jednom mjesečno u razdoblju od 2011. do 2016. godine. Tijekom spomenutog razdoblja, podaci su prikupljeni u sklopu kontinuiranog monitoringa kakvoće vode Laboratorija za kontrolu vode (Vodovod-Osijek d.o.o.). Uzorci su analizirani u prostoru Laboratorija za analizu pitke vode Vodovod Osijek d.o.o. gdje se godišnje dolazi do više od 550 podataka o kvaliteti sirove vode na proširene pokazatelje iz analize "B", sukladno pravilniku (NN 125/13, 141/13 i 128/15).
Analize su provedene na ionskom kromatografu DIONEX ICS 3000 prema normiranim metodama za analizu klorida i sulfata (HRN EN ISO 10304:1998). Rezultati su obrađeni deskriptivnom statistikom (srednja aritmetička vrijednost) te su prikazani grafički.
Za izradu grafičkih prikaza i tablica korišten je računalni program Microsoft Office Excel (Microsoft Office 2007).

## Rezultati i rasprava

Na području grada Osijeka voda iz bunara s crpilišta Vinogradi predstavlja sirovinu za proizvodnju vode za piće. Područje oko vodocrpilišta je pod nadzorom kako ne bi došlo do zagađenja podzemnih voda, a monitoring kakvoće vode se kontinuirano provodi. Fizikalno-kemijske karakteristike i mikrobiološki sastav vode na vodocrpilištu treba biti ujednačen bez obzira na promjene u okolišu, s obzirom na dobru zaštitu od vanjskog onečišćenja, a stanje vode unutar bunara ovisi o geološkim uvjetima vodonosnika.
Prosječne vrijednosti utvrđenih koncentracija klorida i sulfata tijekom praćenog razdoblja prikazane su na Slikama 3-6.

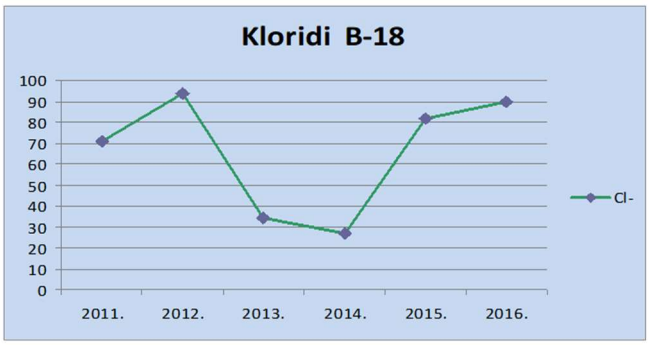



**Slika 3.** Srednje vrijednosti koncentracije klorida u uzorcima podzemne vode iz bunara B-17 za razdoblje 2011. do 2016.
**Fig. 3.** Average values of chloride concentrations in groundwater from well B-17 for the period 2011 to 2016




**Slika 4.** Srednje vrijednosti koncentracije sulfata u uzorcima podzemne vode iz bunara B-17 za razdoblje od 2011. do 2016.
**Fig. 4.** Average values of sulphate concentrations in groundwater from well B-17 for the period 2011 to 2016

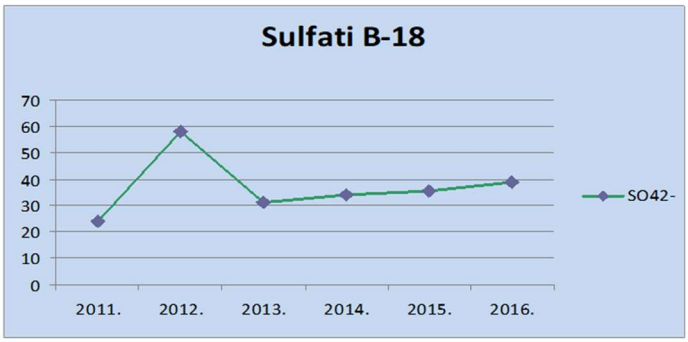
Iz navedenih prikaza uočava se oscilacija u koncentracijama klorida i sulfata u bunarima B-17 i B-18. Najviše vrijednosti koncentracije klorida zabilježene su 2012. godine kada je u uzorku vode iz bunara B-17 zabilježena najviša koncentracija od 45,06 mg $Cl^-$/l, dok je iste godine najviša koncentracija klorida u uzorcima iz bunara B-18 iznosila 144,87 mg $Cl^-$/l. 2012. godine uočene su i najviše koncentracije sulfata koje su za bunar B-17 iznosile 27,09 mg $SO_4^{2-}$/l, a za bunar B-18 91,34 mg $SO_4^{2-}$/l.




**Slika 5.** Srednje vrijednosti koncentracije klorida u uzorcima podzemne vode iz bunara B-18 za razdoblje od 2011. do 2016.
**Fig. 5.** Average values of chloride concentrations in groundwater from well B-18 for the period 2011 to 2016

Prosječne vrijednosti koncentracija klorida i sulfata za bunar 18 prikazane su na Slikama 5 i 6. Tijekom 2014. godine zabilježene su prosječno najniže koncentracije sulfata i klorida u bunarima B-17 i B-18. Prosječna vrijednost koncentracije klorida iznosila je 8,22 mg $Cl^-$/l,

a sulfata 5,68 mg $SO_4^{2-}$/l u B-17, dok je kod bunara B-18 prosječna koncentracija klorida iznosila 26,83 mg $Cl^-$/l, a sulfata 33,83 mg $SO_4^{2-}$/l.




**Slika 6.** Srednje vrijednosti koncentracije sulfata u bunaru B-18 za razdoblje od 2011. do 2016.
**Fig. 6.** Average values of sulphate concentrations in groundwater from well B-18 for the period 2011 to 2016

Povećanje koncentracija sulfata i klorida ponovno se bilježi tijekom posljednje tri godine praćenja (2014.-2016.), što utječe na kakvoću sirove vode, no utvrđene vrijednosti su značajno manje od maksimalno dozvoljenih vrijednosti (MDK) koje iznose za 250 $SO_4^{2-}$/l i 250 mg $Cl^-$/l prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13). Pretpostavlja se da na promjene koncentracija klorida i sulfata utječe neposredna blizina tzv. Brondinog kanala u kojeg se ulijevaju oborinske vode obližnjeg područja.

## Zaključci

Na temelju monitoringa vode iz bunara na crpilištu Vinogradi, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

• Koncentracije klorida i sulfata u bunarima B-17 i B-18 oscilirale su tijekom ispitivanog razdoblja s tendencijom rasta u posljednje tri godine što je negativno utjecalo na kakvoću vode.

• Zabilježene vrijednosti niže su maksimalno dozvoljenih vrijednosti (250 mg $SO_4^{2-}$/l i 250 mg $Cl^-$/l) koje propisuje Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).

• Povišene koncentracije klorida i sulfata povezuju se s blizinom Brondinog kanala u kojeg se ulijevaju oborinske vode obližnjeg područja.

## Literatura

APHA, American Public Health Association (2005): Standard methods for the examination of water and wastewater, New York.

Ministarstvo zdravlja, Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).

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.

# MONITORING OF CHLORIDES AND SULPHATES CONCENTRATIONS IN THE WELLS B-17 AND B-18 WATER SUPPLY VINOGRADI NEAR OSIJEK

**Jelena Vešligaj Turkalj[1], Željka Romić[1], Mario Jakopec[1], Angelina Paić[1], Melita Pašić[1], Mirna Habuda-Stanić[2]**

*[1]Vodovod-Osijek d.o.o., Poljski put 1, 31000 Osijek, Croatia*
*[2]Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

Vinogradi water well field is located in the west of the town of Osijek, and represents the source of drinking water for population of the town of Osijek. The quality of groundwater drilled from 18 wells is under continuous monitoring and implies one-month determination of microbiological and physico-chemical parameters. The results of the analysis showed that the quality of groundwater taken from wells is mostly the same, except for the groundwater taken from wells B-17 and B-18 in which oscillation and heightened sulphate and chloride concentrations were detected. This paper presents the values of sulphate and chloride concentrations detected in groundwater samples taken from wells B-17 and B-18 during the period 2011- 2016. The results show the oscillation of chloride and sulphate concentrations with increasing trend from 2013 to 2016. Although elevated, detected concentrations of sulphate and chlorides are still lower than maximum permissible concentration set by Croatian regulations.

*Keywords:* Vinogradi water well field, sulphate, chloride, wells B-17 and B-18

# KAKVOĆA MORA ZA KUPANJE NA PODRUČJU OPATIJE OD 2001. DO 2016.

UDK: 341.221.23 (497.5 Opatija) "2001/2016"

**Darija Vukić Lušić[1,2]*, Arijana Cenov[1], Marin Glad[1], Aleksandar Bulog[1,2], Dražen Lušić[2]**

*[1]Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Krešimirova 52 a, 51000 Rijeka, Hrvatska*
*[2]Medicinski fakultet Rijeka, Katedra za zdravstvenu ekologiju, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Hrvatska*

*izvorni znanstveni rad*

## Sažetak

Kakvoća mora za kupanje jedan je od ključnih elemenata turističke ponude priobalnih destinacija. Tijekom gotovo tri desetljeća provedbe nacionalnog programa monitoringa hrvatske obale Jadrana mijenjala se zakonska legislativa, način statističke obrade podataka i kriteriji ocjenjivanja. Ovaj rad prikazuje rezultate mikrobiološke kakvoće, koji su jednoznačno statistički obrađeni, na način propisan aktualnom Uredbom (NN 73/2008). Time je omogućena slika kakvoće mora za kupanje na području Opatije na dužoj vremenskoj skali. Rad daje prikaz kakvoće mora na plažama Opatijskog područja (18 lokacija) u šesnaestogodišnjem periodu od 2001. do 2016. Najveće mikrobiološko opterećenje evidentirano je na lokacijama Hotela Kristal i kupališta Slatina, a najmanje na kupalištu Puntica. Također, opisan je slučaj pojave onečišćenja mora na području kupališta Slatina u 2013. g., višeinstitucionalni angažman rješavanja ovog problema, provedba dodatnog monitoringa izvan sezone 2013./2014. (ukupno 325 uzoraka), mjere sanacije kao i rezultati provedenih mjera. Rezultati rutinskog monitoringa pokazali su da je ukupna kakvoća mora na području Opatije u promatranom razdoblju bila najlošija u godinama 2001. i 2002., te 2013., kada je zabilježena pojava onečišćenja kupališta Slatina. Nakon puštanja u rad Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Ičićima (2012.), sanacije oštećenja na tlačnom vodu (2013.), more je na svim opatijskim lokacijama izvrsne kakvoće.

*Ključne riječi:* kakvoća mora za kupanje, mikrobiološki parametri, onečišćenje vode, sanacijske mjere, program dodatnog ispitivanja

## Uvod

Kakvoća mora za kupanje jedan je od glavnih elemenata koji utječu na odluku o izboru turističke destinacije. Republika Hrvatska među prvim je mediteranskim zemalja koja je započela sustavno provoditi program praćenja kakvoće mora na plažama. Program ispitivanja započeo je 1986. g., a od 1989. g. provodi se u kontinuitetu na cijelom hrvatskom jadranskom i otočnom prostoru. Uzorkovanje se provodi na više od 900 lokacija (broj lokacija, u manjoj mjeri, varira od sezone do sezone), od kojih je najveći broj u Primorsko-goranskoj županiji (oko 250).

*darija.vukic-lusic@zzjzpgz.hr

*Pravni okvir*

Tijekom 30 godina provedbe ovog programa došlo je do promjene zakonskih propisa koji su regulirali ovo područje, promijenili su se mikrobiološki parametri na kojima se temeljila ocjena vode, kriteriji ocjenjivanja odnosno granične vrijednosti pojedinih kategorija kakvoće, kao i način statističke obrade rezultata.
U razdoblju od 1996. – 2009. u primjeni je bila Uredba o standardima kakvoće mora na morskim plažama (NN 33/1996). Predmetnom Uredbom definirano je ispitivanje tri mikrobiološka parametra (ukupni koliformi, fekalni koliformi i fekalni streptokoki), a vode su razvrstane u dvije kategorije kakvoće. Ocjena se temeljila na praćenju postotka uzoraka koji zadovoljavaju kriterije navedene u Tablici 1. More na morskoj plaži nije zadovoljavalo propisane standarde kakvoće ako je više od 20 % analiziranih uzoraka prelazilo definirane granične vrijednosti i/ili ako je kod uzoraka koji ne odgovaraju zadanim vrijednostima, numerička vrijednost koncentracije mikrobioloških parametara prelazila utvrđene vrijednosti za više od 100 %.

**Tablica 1.** Kriteriji Uredbe o standardima kakvoće mora na morskim plažama (NN 33/1996)
**Table 1.** Criteria of the national Regulation of sea quality standards at sea beaches (Official Gazette, No. 33 of 1996)

| **Indikator** | **Koncentracija/Concentration (CFU/100 ml)** |
|---|---|
| Ukupni koliformi / Total coliforms | 500 u 80% uzoraka / in 80% of samples |
| | 1000 u 20% uzoraka / in 20% of samples |
| Fekalni koliformi / Feacal coliforms | 100 u 80% uzoraka / in 80% of samples |
| | 200 u 20% uzoraka / in 20% of samples |
| Fekalni streptokoki / Feacal streptococci | 100 u 80% uzoraka / in 80% of samples |
| | 200 u 20% uzoraka / in 20% of samples |

Od 2009. g. na snagu stupa Uredba o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008), koja je usklađena s EU Direktivom o vodi za kupanje (2006/7/EC). Direktiva propisuje ispitivanje dva mikrobiološka pokazatelja (*E. coli* i crijevne enterokoke), a voda se razvrstava u 4 kategorije kakvoće (izvrsno, dobro, zadovoljavajuće i nezadovoljavajuće). Hrvatska je za parametar *E. coli* iskoristila mogućnost primjene strožih kriterija, u odnosu na EU Direktivu (Tablica 2).
Sustav ocjenjivanja kakvoće mora temelji se na $\log_{10}$ normalnoj raspodjeli koncentracija mikrobioloških pokazatelja, određivanjem 90-og i 95-og percentila vrijednosti. Metoda uzima u obzir apsolutne vrijednosti svih koncentracija, što rezultira preciznijom procjenom graničnih koncentracija, te pruža uvid u vremenske varijacije kakvoće mora.

**Tablica 2.** Kriteriji Uredbe o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008) i EU Direktivom o vodi za kupanje (2006/7/EC)
**Table 2.** Criteria of the national Regulation of the bathing seawater quality (Official Gazette No. 73 of 2008) and Bathing Water Directive (2006/7/EC)

| KAKVOĆA / QUALITY | EC | | ENT | |
|---|---|---|---|---|
| | EU | CRO | EU | CRO |
| **Izvrsna / Excellent** | 250[a] | 150[a] | 100[a] | 100[a] |
| **Dobra / Good** | 500[a] | 300[a] | 200[a] | 200[a] |
| **Zadovoljavajuća / Sufficient** | 500[b] | 300[b] | 185[b] | 185[b] |
| **Nezadovoljavajuća / Poor** | > 500[b] | > 300[b] | > 185[b] | > 185[b] |

[(a)]Temeljeno na vrijednosti 95-og percentila / Based upon a 95-percentile evaluation
[(b)]Temeljeno na vrijednosti 90-og percentila / Based upon a 90-percentile evaluation

Na temelju rezultata praćenja kakvoće mora, prema graničnim vrijednostima mikrobioloških pokazatelja za pojedinu kategoriju kakvoće, prema Uredbi (NN 73/2008) određuje se: pojedinačna ocjena (nakon svakog ispitivanja tijekom sezone kupanja), godišnja ocjena (po završetku sezone kupanja za tu sezonu) i konačna ocjena (za četverogodišnje razdoblje po završetku posljednje sezone kupanja i tri prethodne sezone). Kriteriji za pojedinačnu ocjenu određeni su u nacionalnoj Uredbi (NN 73/2008), ali ne i u EU Direktivi (2006/7/EC).

*Područje Grada Opatije*

Opatijsko područje jedno je od popularnih hrvatskih turističkih destinacija u kojem se kakvoća mora za kupanje ispituje na 18 lokacija. U cilju praćenja kakvoće mora za kupanje tijekom dužeg vremenskog razdoblja u kojem su se opisane promjene regulative dogodile, podaci su obrađeni na jednoznačan način, postupkom propisanim aktualnom Uredbom (NN 73/2008). Potrebno je napomenuti kako je u navedenoj Uredbi parametar ukupni koliformi izostavljen, dok se parametar *E. coli* smatra podudarnim s fekalnim koliformima, a crijevni enterokoki ekvivalentni s fekalnim streptokokima (Vukić Lušić i dr., 2013).

## Materijali i metode

*Razdoblje 1996. – 2008.*

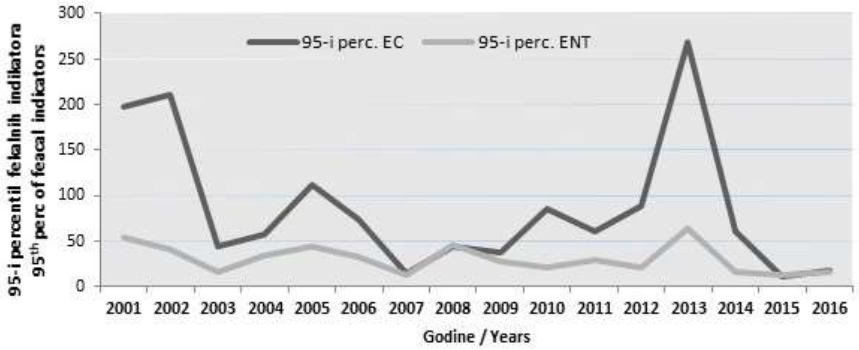
Za detekciju ukupnih koliformnih bakterija koristila se metoda membranske filtracije, a hranjiva podloga za rast ispitivanih bakterija bila m-Endo LES agar (Biolife, Italija, Standard Methods 21st Edition, 9222B).
U cilju kultivacije grupe fekalnih koliformnih bakterija korištena je metoda membranske filtracije i hranjiva podloga m-FC agar (Biolife, Italija, Standard Methods 21st Edition, 9222D).
Za kultivaciju fekalnih streptokoka koristila se hranjiva podloga Kanamycin Esculin Azid agar – KEA (Biolife, Italija).

*Razdoblje 2009. – 2016.*

Od 2009. – 2014. g. za određivanje *E. coli* u morskoj vodi primijenjena je metoda membranske filtracije po normi HRN EN ISO 9308-1:2000 (Rapid test). Kao hranjiva podloga korišten je dvoslojni agar TSA/TBA (eng. Tryptone Soy Agar / Tryptone Bile Agar, Biolife, Italija).
Od 2015. – 2016. primijenjeno je novo izdanje norme HRN EN ISO 9308-1:2014, koja propisuje upotrebu kromogenog CCA agara (Chromogenic Coliform Agar, Biolife, Italija).
Crijevni enterokoki su u navedenom razdoblju ispitivani metodom membranske filtracije po normi HRN EN ISO 7899-2:2000.
Salinitet mora mjeren je terenskim salinometrom "YSI Model 30".

## Rezultati i rasprava

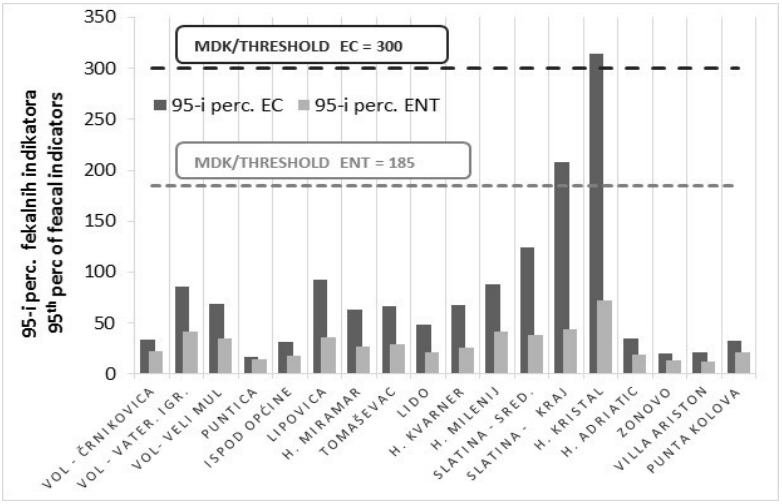
Obzirom na promjene u načinu ocjenjivanja kakvoće mora za kupanje i postupka statističke obrade podataka, bez jednoznačne obrade podataka nije moguće na određenom području pratiti kakvoću u širem vremenskom kontekstu. Stoga su rezultati ispitivanja kakvoće mora za kupanje na 18 lokacija na području Grada Opatije iz razdoblja prije 2009. (prije primjene aktualne Uredbe NN 73/2008) ocjenjeni prema današnjim kriterijima, kako bi se mogle pratiti promjene u vremenskom i prostornom kretanju koncentracija ispitivanih mikroorganizama.
Na Slici 1 se može vidjeti kako su najveće koncentracije ispitivanih parametara zabilježene 2001. i 2002. g., prije značajnijih ulaganja u komunalnu infrastrukturu na opatijskom području. Razdoblje od 2003. – 2013. g. bilo je stabilno, s niskim vrijednostima fekalnih indikatora (*E. coli* i enterokoka). Godine 2013. zabilježen je maksimum promatranih pokazatelja uslijed onečišćenja mora na pojedinim lokacijama, nakon čega su se u slijedeće tri godine vrijednosti spustile na minimum (2014. – 2016.).




**Slika 1.** Godišnje kretanje koncentracija *E. coli* i enterokoka u razdoblju 2001. – 2016. na 18 lokacija opatijskog područja
**Fig. 1.** Annual concentrations of *E. coli* and enterococci during the 2001-2016 period at 18 locations of the Opatija's area

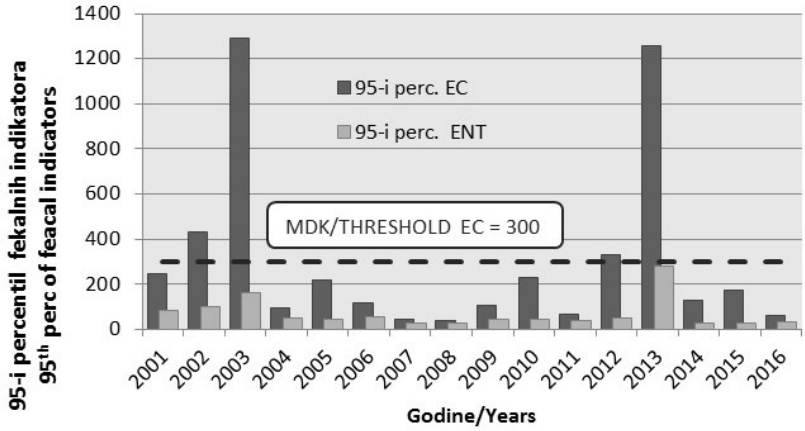
Najmanje zabilježene vrijednosti tijekom posljednje tri godine u promatranom razdoblju povezuju se s puštanjem u rad Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Ičićima (UPOV) 2012. g., Slika 2. Izuzetak je sezona 2013., kada je na pojedinim lokacijama zabilježeno prekoračenje dozvoljenih graničnih vrijednosti za mikrobiološke pokazatelje.
Prema prostornoj distribuciji rezultata, samo lokacije Hotel Kristal i Slatina – kraj pokazuju dugoročnu nesukladnost s aktualnim kriterijima (Slika 3).

**Slika 2.** Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda UPOV, Ičići pušten u rad 2012. g.
**Fig. 2.** Wastewater treatment device in Ičići, put into operation in 2012

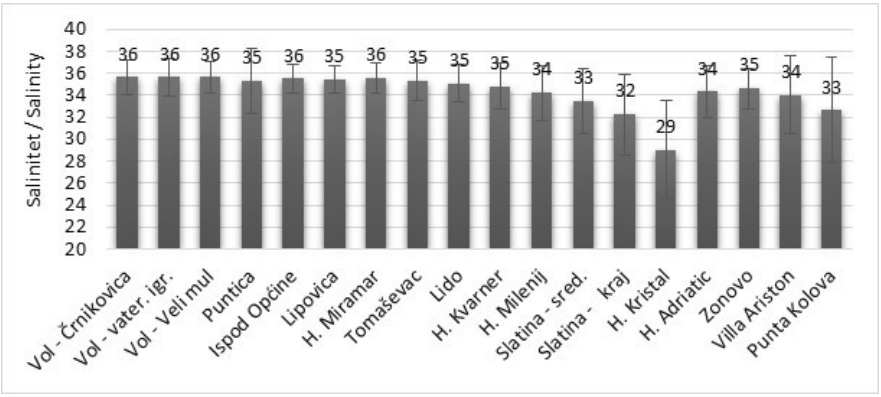



**Slika 3.** Prostorno kretanje koncentracija *E. coli* i enterokoka u razdoblju 2001. – 2016. na području Grada Opatije
**Fig. 3.** Spatial changes of *E. coli* and enterococci during the 2001 – 2016 period at the area of Municipality of Opatija

Liburnijsko područje, a posebno uže područje opatijskog priobalja, karakteriziraju mnogobrojni izvori slatke odnosno bočate vode, koja u obliku vrulja i priobalnih izvora utječe u more. Najizraženija zona istjecanja na promatranom području je kanal Slatina (na dionici između zapadnog ruba Slatine i hotela Admiral) te izvor Kristal (kod Hotela Kristal), koji ljeti ima najstabilniji protok. Stoga je osnovana pretpostavka bila kako spomenutim onečišćenjima na navedene dvije lokacije (Slike 4-5) pridonose upravo podzemne vode koje se, na tim izvorima, dreniraju u more (NZZJZ PGŽ, 2015).




**Slika 4.** Koncentracije mikrobioloških pokazatelja na lokaciji Hotela Kristal u razdoblju 2001. – 2016.
**Fig. 4.** Concentration of microbiological indicators at the location of Hotel Kristal during the 2001 – 2016 period




**Slika 5.** Srednje vrijednosti saliniteta na promatranim lokacijama
**Fig. 5.** Average salinity values at observed locations

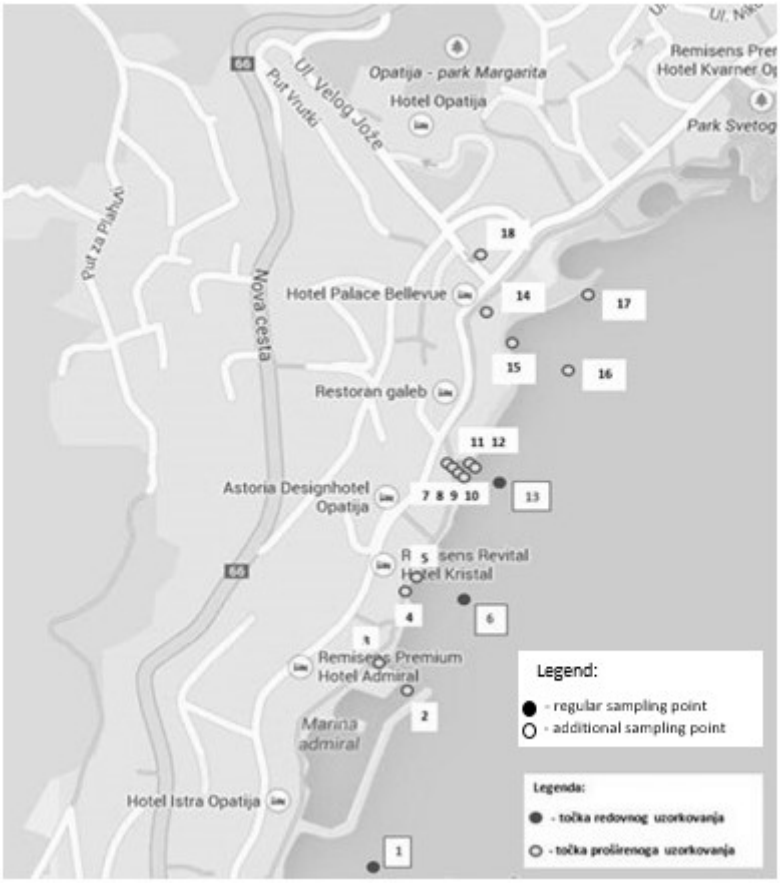
Izrazit utjecaj slatke vode na lokacijama Hotela Kristal i Slatina – kraj može se pratiti i prema vrijednostima saliniteta (Slika 5). Smanjenje saliniteta morske vode dobar je pokazatelj utjecaja kopnenih voda, koje pri tome najčešće služe kao transporteri onečišćenja, kako iz bliže okoline, tako i iz udaljenijih dijelova njihovih slivova.
Na preostalih 16 ispitivanih lokacija vrijednosti mikrobioloških pokazatelja bile su niže od graničnih vrijednosti propisanih Uredbom (73/2008), a najbolja kakvoća mora zabilježena je na lokaciji Puntica (Slika 3).

*Zabrana kupanja na dijelu plaže Slatina*

U sezoni 2013., uslijed ponavljanog višednevnog onečišćenja mora na lokaciji Slatina – kraj, dana 26. srpnja Inspekcija zaštite okoliša nalaže zabranu kupanja, postavlja se službena ploča s znakom zabrane kupanja kao i prepreka na morskom dijelu plaže (NZZJZ PGŽ, 2015).

**Slika 6.** Postavljanje službene ploče zabrane kupanja u sezoni 2013. na lokaciji Slatina – kraj
**Fig. 6.** Setting-up the official bathing ban board for the 2013 season at the location Slatina – the end

Obzirom na nezadovoljavajuću ocjenu lokacija Hotel Kristal i Slatina – kraj u sezoni 2013., na zahtjev Grada Opatije uspostavljen je prošireni program ispitivanja koji se proveo izvan sezone kupanja (od listopada 2013. do lipnja 2014.), u cilju prikupljanja dodatnih informacija o vrsti i porijeklu onečišćenja koje uzrokuje pogoršanje kakvoće obalnog mora na navedenim lokacijama.
Osim lokacija uključenih u redovni monitoring, uzorkovane su i lokacije koncentriranih dotoka s kopna u more, a broj uzoraka varirao je ovisno o hidrološkim prilikama, odnosno o aktivnosti navedenih izvora. U slučajevima kada su bili aktivni svi izvori, uzorkovanje je provedeno na 18 lokacija (Slika 7). Ukupno je ispitano 325 uzoraka.




**Slika 7.** Prikaz područja ispitivanja proširenog monitoringa s označenim lokacijama uzorkovanja
**Fig. 7.** A display of the extended monitoring testing area with sampling locations tagged

Pristupilo se aktivnom praćenju kakvoće voda samih priobalnih izvora Kristal i Admiral, kao i voda koje istječu kanalom Slatina. Tom kanalu gravitiraju bujične oborinske vode šireg slivnog područja, vode ocjednog izvora Vrutki koji se nalazi iznad Nove ceste u Opatiji, dijelovi sustava kanalizacijske odvodnje, a u najnižem dijelu toka i preljevne izvorišne vode priobalnih izvora u toj zoni (NZZJZ PGŽ, 2015).
Pojava onečišćenja mora na kupalištu Slatina 2013. g. i rezultati proširenog monitoringa bili su podloga za aktivnosti i mjere sanacije provedene od strane Komunalca d.o.o., u sastavu društva Liburnijske vode d.o.o., Opatija, kao i nekih drugih subjekata priključenih na sustav odvodnje komunalnih otpadnih voda.

Tako se dana 12.08.2013. g. pristupilo sanaciji na tlačnom vodu CS Admiral, pri čemu su zamijenjeni oštećeni dijelovi cijevi. Sanacija se izvodila na šetnici uz hotel Savoy (Slika 8). Također, sanacijski radovi izvodili su se na dijelovima kanalizacijskog sustava pojedinih hotela, poput Hotela Kristal.

**Slika 8.** Prikaz sanacije tlačnog voda na šetnici uz hotel Savoy od strane djelatnika Komunalca, d.o.o., Opatija (Izvor: Liburnijske vode, d.o.o., Opatija)
**Fig. 8.** A display of the relief of pressurized wastewater pipeline at the hotel Savoy walkaway carried out by the employees of the company Komunalac d.o.o. Opatija (Source: Liburnijske vode, d.o.o., Opatija)

Provedene mjere sanacije značajno su utjecale na kakvoću moru u periodu koji je slijedio, dakle na sezone 2014. – 2016., Slika 9.

| Sezona / Season | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|---|---|---|---|---|
| **GODIŠNJA OCJENA / ANNUAL ASSESSMENTS** | | | | |
| Sezone / Seasons | **2010-2013** | **2011-2014** | **2012-2015** | **2013-2016** |
| **KONAČNA OCJENA / FINAL ASSESSMENTS** | | | | |

Klasifikacija vode za kupanje / Bathing water classification
Izvrsna / Excellent
Nezadovoljavajuća / Poor

**Slika 9.** Godišnje i konačne ocjene za lokaciju Slatina – kraj u razdoblju 2013. – 2016.
**Fig. 9.** Annual and final assessments of water quality for the location Slatina – end, during the 2013 – 2016 period

Međutim, iz Slike 9 se može vidjeti kako su, unatoč izvrsnim godišnjim ocjenama na lokaciji Slatina – kraj, konačne ocjene još uvijek nezadovoljavajuće, obzirom u set podataka za izračun konačne ocjene još uvijek uključuju podaci iz 2013. godine, kad su uslijed onečišćenja zabilježene koncentracije *E. coli* koje su dosezale i do 2600 CFU/100 ml.
Navedeno govori u prilog važnosti provedbe preventivnih radnji u sprječavanju pojave onečišćenja, koja za posljedicu imaju dugoročnu štetu za turističku promidžbu.
EU Direktiva o kakvoći vode za kupanje 2006/7/EC postavila je cilj da do kraja 2015. g. sve vode za kupanje na morskim plažama u EU moraju biti barem „zadovoljavajuće" kakvoće. Unatoč uloženim značajnim naporima tijekom desetogodišnjeg razdoblja od stupanja navedene Direktive na snagu, taj cilj nije u potpunosti ostvaren, odnosno ostvaren je u samo sedam zemalja EU članica. Hrvatska je jedna od tih zemalja (uz Cipar, Estoniju, Grčku, Latviju, Maltu i Sloveniju), što predstavlja veliko postignuće za našu zemlju. U cilju održanja Hrvatske u ″top 5 zemalja″ po kakvoći mora za kupanje u okvirima EU, potrebno je monitoring kakvoće mora na plažama neprekidno razvijati i nadopunjavati, kao i promovirati izvrsnu kakvoću mora na hrvatskim plažama.

## Zaključci

- ukupna kakvoća mora na području Opatije u promatranom razdoblju bila je najlošija 2001. i 2002. g., te u sezoni 2013., kada je na jednoj od glavnih plaža došlo do onečišćenja mora zbog čega je kupanje zabranjeno
- najmanje mikrobiološko opterećenje izmjereno je posljednje tri praćene sezone (2014. – 2016.)
- od 18 promatranih lokacija najviše koncentracije ispitivanih parametara i najveće varijacije u rezultatima izmjerene su na lokacijama Hotela Kristal i kupališta Slatina, a najmanje na kupalištu Puntica
- onečišćenje kupališta Slatina bilo je posljedica neispravnosti u funkcioniranju pojedinih dijelova kanalizacijske mreže, a ne utjecaja priobalnih izvora, kako se isprva sumnjalo; nakon provedenih mjera sanacije, more je posljednje tri sezone izvrsne kakvoće
- provedene aktivnosti pokazale su da rutinski monitoring kakvoće mora za kupanje predstavlja važan alat koji omogućava detekciju fekalnog onečišćenja te zaštitu zdravlja kupača; definiranje i provedba proširenog monitoringa u specifičnim situacijama može doprinijeti detekciji uzroka pojave onečišćenja

## Literatura

Directive 2006/7/EC (2006): Directive 2006/7/EC of the European parliament and of the council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC.

Mossel, D.A.A., Bijker P.G.H., Eelderink I. (1978): Kanamycin Aesculin Azide Agar. *Arch Lebensmittelhyg.* 29, 121-127.

NZZJZ PGŽ (2015): Program proširenog ispitivanja kakvoće mora na području Slatine 2013/2014 u cilju zaštite zdravlja od utjecaja štetnih čimbenika okoliša, Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Rijeka, Hrvatska.

NN 33/1996 (1996): Uredba o standardima kakvoće mora na morskim plažama.

NN 73/2008 (2008): Uredba o kakvoći mora za kupanje.

Vukić Lušić, D., Lušić, D., Pešut, D., Mićović, V. Glad, M., Bilajac, L., Peršić, V. (2013): Evaluation of equivalence between different methods for enumeration of fecal indicator bacteria before and after adoption of the new Bathing Water Directive and risk assessment of pollution. *Mar Pollut Bull* 73, 252-257.

# SEA BATHING WATER QUALITY IN OPATIJA AREA 2001 – 2016

**Darija Vukić Lušić[1,2], Arijana Cenov[1], Marin Glad[1], Aleksandar Bulog[1,2], Dražen Lušić[2]**

*[1]Teaching Institute of Public Health, Krešimirova 52 a, 51000 Rijeka, Croatia*
*[2]Department of Environmental Health, Faculty of Medicine, University of Rijeka, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Croatia*

*original scientific paper*

## Summary

Sea bathing water quality is one of the key elements of touristic offer of coastal destinations. During the almost three decades of this programme conduct on the Croatian Adriatic coast, legal requirements have changed, along with statistical elaboration of the data as well as the evaluation criteria. This study elaborates the results of the microbiological analysis according to the actual Directive (Official Gazette No 73/2008). This has enabled the actual picture of seawater quality in Opatija area during the longer time scale. This study presents the quality of seawater at the beaches of the Opatija area (18 locations) during the 16-year period (2001-2016). The highest microbiological pollutions were detected at the locations of the Hotel Kristal and Slatina beach and the lowest at the location of Puntica beach. Moreover, a case of 2013 seawater pollution in the area of Slatina beach was described: a multi-institutional commitment in resolving of this issue, carrying out the additional off-season monitoring 2013/2014 (325 samples), the measures of remediation as well as the results of the implemented measures. The results of the routine monitoring showed that overall quality of the seawater in Opatija area during the observed period was the lowest in the years 2001, 2002 and 2013, when the first notice of pollution of the Slatina beach was registered. After the first Wastewater treatment device in Ičići was put into operation (2012) and the repair of damaged pressurized pipeline was finished (2013), the seawater quality has received excellent grade at all Opatija's locations.

*Keywords:* bathing water quality, microbiological parameters, water pollution, remedial measures, supplemental program

*7th International Scientific and Professional Conference*
*WATER FOR ALL*
9th and 10th March 2017
Osijek, Croatia

***Proceedings***

# METHOD VALIDATION OF MICROCYSTIN-LR IN WATER

UDC: 556.551
004.415.5

**Gorica Vuković[1], Marina Đukić[1], Vojislava Bursić[2]*, Aleksandra Popović[2], Aleksandra Petrović[2], Sonja Gvozdenac[3], Jasna Grabić[2], Radoš Zemunac[2]**

[1]*Institute of Public Health of Belgrade, Bulevar despota Stefana 54A, 11000 Belgrade, Serbia*
[2]*University of Novi Sad, Faculty of Agryculture, Dositeja Obradovića 2, 21000 Novi Sad, Serbia*
[3]*Institute of Feald and Vegetable crops, Maksima Gorkog, 21000 Novi Sad, Serbia*

*review*

## Summary

The worldwide occurrence of cyanobacterial blooms due to water eutrophication evokes extreme concerns. These blooms produce cyanotoxins which are hazardous to living organisms. Microcystin-LR (MC-LR) is the most studied and frequently encountered toxin produced by the cyanobacteria in the contaminated water. Microcystin-LR is a hepatotoxic for animals and humans, and the International Agency for Research on Cancer has classified MC-LR as a possible tumor promotion. A liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-ESI–MS/MS) method has been developed and validated to identify and quantify trace levels of MC-LR in lake water. The method was validated according to SANTE/11945/2015. The spiked water samples passed through the 45 μm regenerated cellulose filter membranes, and the water sample was concentrated by SPE (solid phase extraction) on Oasis HLB. The eluate was evaporated to near dryness, then resolved in mobile phase and analyzed by LC-MS/MS.The calibration curve of MC-LR was linear within the range of 0.01-0.2 μg/mL. The $R^2$ was 0.9956. The average recovery (0.1; 0.2 and 0.5 μg/L) was 86.0±7.95%. The LOQ was 0.1 μg/L. The obtained method provides a very high sensitivity, good reproducibility, appropriate linearity and can be applied with a high reliability to the analysis of the MC-LR content in lake water samples.

*Keywords*: water, MC-LR, validation, LC-MS/MS

## Introduction

Nutrient rich, eutrophic, warm and low turbulent conditions in freshwater bodies typically promote the dominance of cyanobacteria within phytoplankton communities. The excessive proliferation of cyanobacteria leads to blooms that disrupt ecosystems, adversely affect the taste and odour of water. Owing to the high surface water temperature and a persistent water column stratification, cyanobacterial water blooms have, in recent years, occurred in eutrophic lakes, rivers and reservoirs worldwide (Cong et al., 2006). There are 234 identified microcystins (MCs) (Meriluoto et al., 2017), but the most commonly analysed are MC-RR, LR, LW and LF. Many of the common cyanobacterial species (called "blue-green algae") produce toxic metabolites, during bloom events (Vuković et al., 2017) and they are

*bursicv@polj.uns.ac.rs

unicellular organisms often growing in colonies or filaments (Vuković et al., 2014). Approximately 50-70% of cyanobacterial blooms have been proved to be acutely toxic since some of the cyanobacteria species had the ability to produce toxins. MCs are common toxins produced mainly by cyanobacteria belonging to the genera *Microcystis, Anabaena, Planktothrix,* and *Nostoc*. To date, nearly 80 variants of MCs have been reported in cyanobacteria in natural or laboratory cultivated waters (Li et al., 2011).
Many of the common cyanobacterial species produce toxic metabolites which can be lethal to wildlife, domestic livestock and humans (Mekerbi et al., 2009). Moreno et al. (2005) pointed out that the toxins produced by cyanobacterial bloom can be transferred from cyanobacterial cells to different fish tissues. MCs can induce hepatic diseases and liver cancer. Human deaths from drinking water polluted by MCs were reported by various countries since 1878 (Xu et al., 2008).
Microcystin-LR is one of the most prevalent and potent microcystins (Li et al., 2011), it is designated as possibly carcinogenic to humans by the International Agency for Research on Cancer (IARC). The variable residues of MC-LR are L-arganine and L-leucine (Fig. 1). The World Health Organization guideline recommended limitation of MC-LR to 1 µg/L in drinking water.

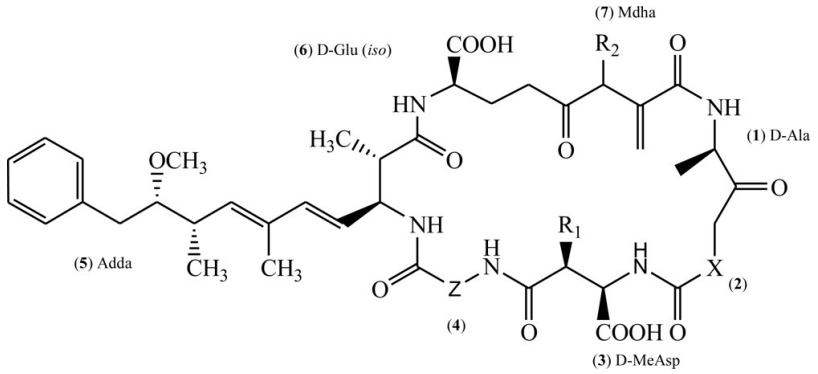



**Fig.1.** General structure of microcystin: MC-LR X represents l-Leucine; Z l-Arginine; $R_1$ and $R_2$ $CH_3$ (Campos and Vasconcelos, 2010)

Waterblooms of cyanobacteria and their cyanotoxins are also common in the majority of surface waters in Serbia (Natić et al., 2012), so the need for a rapid, sensitive, and reliable analytical method for determination of trace amounts of microcystin-LR in water was the main objective of this paper. In that manner, the validation of liquid chromatography electrospray ionization tandem triple quadrupole mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS) method with the multiple reaction monitoring mode (MRM) for the determination of MC-LR in lake water was done.

## Materials and methods

**Analytical standards** The MC-LR and nodularin (internal standard) were purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA) in the concentration of 10 μg/mL in methanol.Stock standard solution of MC-LR was prepared in methanol, and stored at -20 ºC. At the same conditions, the nodularin in the concentration of 0.05 μg/mL, was stored. Methanol (for HPLC, Ultra Gradient Grade), was purchased from J.T.Backer (United Stated). Formic acid (98/100%, laboratory reagent grade) was from Fischer Scientific (Loughborough, UK). Pure water was obtained from Purelab® ELGA water purification system (Vivendi Water Systems Ltd UK). Glass microfiber filters (GF/A) were from Whatman, Cat. No.6880-2504 (Maidstone, UK). Econofilters regenerated cellulose (0.45 μm) were from Agilent, Germany and OASIS HLB from Waters.

**Instrumentation and chromatographic conditions for LC-MS/MS** LC was performed with an Agilent 1200 HPLC system equipped with a G1379B degasser, a G1312B binary pump, a G1367D autosampler and a G1316B column oven (Agilent Technologies, USA). Chromatography separation was achieved by Zorbax Ecllipse XDB C18 column (50 x 4.6 mm, 1.8 μm) (Agilent, USA) maintained at 30 °C. The analytical separation was performed using methanol as mobile phase A, and water as mobile phase B, both containing 0.1% formic acid with gradient mode (0 min: 60% B, 10 min: 5% B, 15min: 5% B, stop time: 17 min, post time: 5 min. The flow rate was maintained at 0.5 mL/min. The mass analysis was carried out with an Agilent 6410B Triple Quadrupole mass spectrometer equipped with multi-mode ion source (MMI, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). The data acquisition and quantification was conducted using MassHunter Workstation software B.04.01 (Agilent Technologies 2010). The following ionization conditions were used: electrospray ionisation (+ESI) positive ion mode, drying gas (nitrogen) temperature 325 °C, vaporizer 220 °C, drying gas flow rate 5 L/min, nebulizer pressure 40 psi and capillary voltage 2500 V. The dwell time was 100 ms.

## Validation parameters

The method was validated according to SANTE/11945/2015.
The limit of detection (LOD) was determined as the lowest concentration giving a response of three times the average baseline. The ratio signal/noise in the obtained chromatograms for the LOD was calculated by MassHunter Qualitative Software.
The linearity was checked at the concentrations of 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 and 0.2 μg/mL.
The recovery was checked, by enriching of a blank sample (lake water with no MC-LR detection) with the working standard of MC-LR, at the concentration levels of 0.1, 0.2 and 0.5 μg/mL (in five replicates).

The precision of the method in terms of repeatability (% $RSD_r$) (intra-day precision) and reproducibility (% $RSD_R$) (inter-day precision) was investigated by the spiked samples analysed in five replicates on the same and different days.

## MC-LR extraction

The spiked water samples were filtered through the 45 μm regenerated cellulose filter membranes, the water sample was concentrated by SPE (solid phase extraction) on Oasis HLB. The first step was the column conditioning with 5 mL of MeOH, then loading 100 mL of sample, drying the cartridges during 5 min with vacuum, MC-LR elution with 1 mL of MeOH (twice), evaporation and reconstitution in 0.5 mL of mobile phase. After that, the extract is ready for the LC-MS/MS analyses.

## Results and discussion

For the quantification the ion with the best signal sensitivity (Q) was preferred and for the confirmation the second transition (q) and the ratio of abundances between both ion transitions (Q/q) was used. The cone voltages were selected according to the sensitivity of the precursor ions and the collision energies were chosen to give the maximum intensity of the fragment ions obtained. The product-ion spectra obtained on triple quadrupole instrument generally provide fragments which are of diagnostic value for structural elucidation and confirmation.
The MRM transitions (*m/z*) for MC-LR and nodularin were given in the Table 1.

**Table 1.** Acquisition data

| Compound Name | Precursor Ion | | Product Ion | Dwell | Frag (V) | CE (V) | Polarity |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MC-LR | 996.2 | → | 213.2 | 100 | 135 | 70 | Positive |
| MC-LR | 996.2 | → | 135.2 | 100 | 170 | 90 | Positive |
| Nodularin | 825.5 | → | 135 | 100 | 100 | 70 | Positive |
| Nodularin | 825.5 | → | 103.1 | 100 | 80 | 100 | Positive |

## Method validation data

The calibration curve, in the range of 0.01 to 0.2 μg/mL for MC-LR, was linear in the studied working range with the correlation coefficients higher than 0.99 ($y=6.828833E-004x^2+0.417885x-0.060655$, $R^2=0.9956$) (Fig. 2).

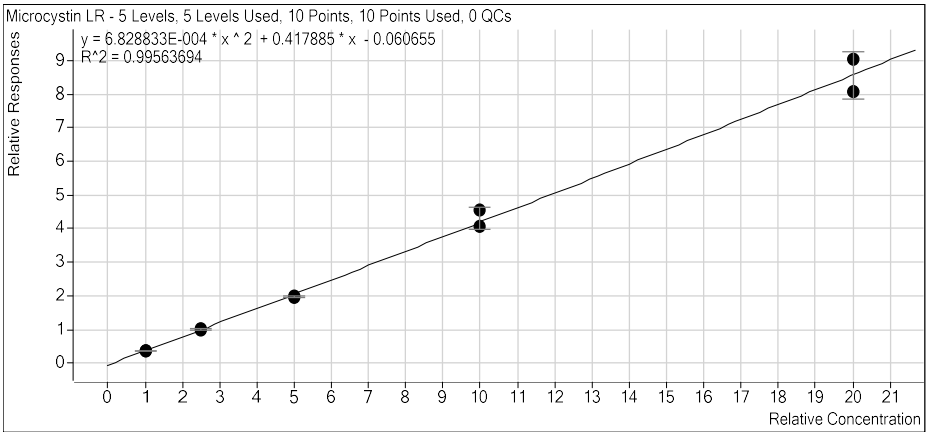



**Fig. 2.** MC-LR calibration curve

The average recoveries of MC-LR spiked on three levels (0.1, 0.2 and 0.5 µg/L) were 86.0% with obtained RSD value of 7.95% (Table 2).

**Table 2.** Recovery

| Spiking levels (µg/L) | Recovery (%) | RSD (%) |
|---|---|---|
| 0.02 | 88.4 | 14.44 |
| 0.04 | 78.8 | 2.41 |
| 0.1 | 90.9 | 6.99 |

The precision of the method in terms of repeatability ($RSD_r$) and reproducibility ($RSD_R$) was evaluated calculating the relative standard deviation (%RSD) of spiked samples at three levels in five replicates on the same and different days. The good accuracy and precision results were obtained in intra-day and inter-day analysis. The LOD was calculated by MassHunter Software, for those concentrations that provide a signal to noise ratio of 3:1. The obtained LOD value for MC-LR was 0.03 µg/L. The limits of quantifications (LOQs) were set and experimentally confirmed at level of 0.1 µg/L. This limit is well below the established World Health Organization guideline recommended for the limitation concerning MC-LR of 1µg/L in drinking water.

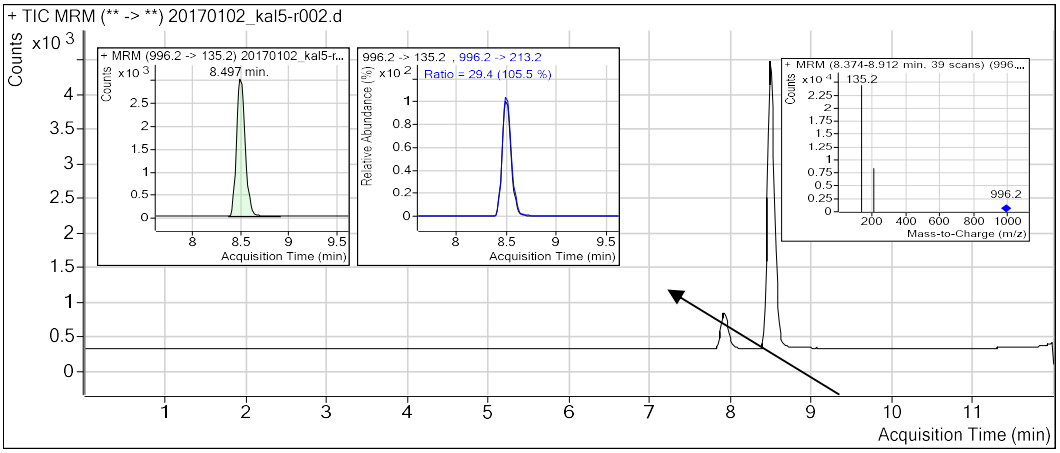



**Fig. 3.** TIC chromatogram of MC-LR with MRM chromatograms at the concentration level of 0.02 µg/mL

The method occurance was checked out through PT-LGC AQUACHECK PT Scheme, Round 519 with z score of 0.31.

## Conclusions

The validation of the LC-MS/MS method using OASIS HLB for the extraction of MC-LR has been successfully performed in accordance with SANTE 11945/2015. The method provides a very high sensitivity, good reproducibility, appropriate linearity and can be applied with a high reliability to the analysis of the MC-LR content in lake water samples.
The basic validated parameters were obtained: good linearity with $R^2$>0.99 within the calibration ranged from 0.01-0.2 µg/mL; the average recovery (0.1, 0.2 and 0.5 µg/kg) was 86.0±7.95%. The good accuracy and precision results were also obtained in intra-day and inter-day analysis. The LOQ was 0.1 µg/L.
The method occurance was checked out through PT-LGC AQUACHECK PT Scheme, Round 519 with z score of 0.31.

*Acknowledgements*

The authors acknowledge the financial support of the Ministry of Education and Science, Republic of Serbia, Project Ref. TR31018 and III43005.

## References

Campos, A., Vasconcelos, V. (2010): Molecular mechanisms of microcystin toxicity in animal cells, *Int. J. Mol. Sci.11*(1), 268-287.

Cong, L., Huang, B., Chen, Q., Lu, B., Zhang, J., Ren, Y. (2006): Determination of trace amount of microcystins in water samples using liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 569, 157–168.

Li, W., Duan, J., Niu, C., Qiang, N., Mulcahy, D. (2011): Determination of microcystin-LR in drinking water using UPLC tandem mass spectrometry–matrix effects and measurement, *J. Chrom. Sci.* 49, 665-670.

Mekebri, A., Blondina, G.J., Crane, D.B. (2009): Method validation of microcystins in water and tissue by enhanced liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chrom. A.* 1216, 3147–3155.

Moreno, I.M., Molina, R., Jos, A., Pic´o, Y., Camean, A.M. (2005): Determination of microcystins in fish by solvent extraction and liquid chromatography*, J. Chrom. A.* 1080, 199–203.

Natić, D., Jovanović, D., Knežević, T., Karadžić, V., Bulat, Z., Matović, V. (2012): Microcystin-LR in surface water of Ponjavica River, *Vojnosanit. Pregl.* 69(9), 753–758.

SANTE/11945/2015. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

Vuković, G., Đukić, M., Bursić, V., Popović, A., Marinković, D., Petrović, A., Ivanović, I. (2017): Ecological risk assessment of microcystins on aquatic organisms: Determination of MIC-LR, RR and YR in water, DNAqua-Net Kick off conference, EU cost CA15219, 6-9.03.2017. Essen, Germany, Digital abstract book, 77.

Vuković, G., Vlajković, J., Tadić, M., Risanović, I., Mandić, M., Stojanović, Z., Bursić, V. (2014): Determination of microcystin-LR, -RR and –YR in water by liquid chromatography tandem mass spectrometry, 16th DKMT Conference on Environmental and Health, 25-26.04.2014. Arad, Romania, Book of abstracts, 53.

WHO, Guidelines for drinking-water quality, in: Addendum to vol. 2, Health Criteria and Other Supporting Information, second ed., World Health Organisation, Geneva, 1998.

Xu, W., Chen, Q., Zhang, T., Cai, Z., Jia, X., Xie, Q., Ren, Y. (2008): Development and application of ultra performance liquid chromatography–electrospray ionization tandem triple quadrupole mass spectrometry for determination of seven microcystins in water samples. *Anal. Chim. Acta.*626, 28–36.

# TECHNOLOGIES FOR REMOVAL OF UV FILTERS

UDC: 628.316.12

**Nevena Živančev*, Srđan Kovačević, Zoran Čepić, Maja Turk Sekulić, Jelena Radonić**

*University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia*

*review*

## Summary

UV filters are compounds used in cosmetics and in materials such as plastics, adhesives, rubber for prevention of damage due to sunlight irradiation etc. These compounds are considered to be emerging contaminants, due to their presence in the environment and the fact that the risks associated with their presence are still insufficiently and inadequately explored. As a result of widespread use of UV filters, the majority of these compounds ends up in wastewater, where they are usually not removed or degraded in wastewater treatment plants (WWTPs). The consequence could be contamination of natural water resources, i.e. rivers, lakes and oceans. The removal of UV filters in WWTPs greatly depends on the implemented technology. In this paper, the removal technologies for two UV filters, benzophenone-3 ((2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-phenylmethanone) and octocrylene (2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylprop-2-enoate) were studied. These two compounds were selected for research because benzophenone-3 is considered to be more hydrophilic and octocrylene more lipophilic. The best technology for removal of both of these compounds is reported to be membrane filtration, especially reverse osmosis.

*Keywords:* UV filters, octocrylene, benzophenone-3, wastewater

## Introduction

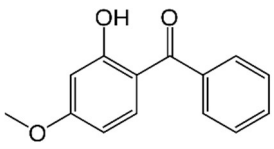
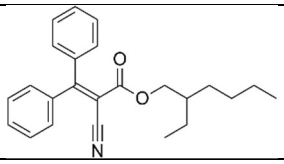
UV filters are ultraviolet-absorbing or reflecting compounds, which are used in personalcare products and some materials for protection from sunlight irradiation. The increased use of these compounds is the result of the growing concern about negative consequences of exposure to sunlight. This intensification of use has awakened the attention on the fate and behaviour of such substances in the environment, especially in aquatic ecosystems, due to the worldwide contamination from widespread use in human activities. Also, some of the UV filter compounds can accumulate in biota and act as endocrine disruptors (Hernández-Leal et al., 2011; Li et al., 2015).

Due to the fact that very little data on the fate of these contaminants is available, it is of great interest to further research the possibility of decreasing the amounts or removing UV filters from the environment.

*nevenazivancev@uns.ac.rs

The majority of UV filter compounds end up in wastewaters. Therefore, it is highly important to monitor concentrations of these emerging contaminants and to study their behaviour in wastewater treatment plants (WWTPs) in order to define the best removal mechanism and to reduce the quantities released into the environment.
The aim of this research was to review a large number of reported studies and to find the best removal technology for two UV filter compounds: benzophenone-3 ((2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-phenylmethanone) and octocrylene (2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylprop-2-enoate). These two compounds were selected for research due to their physico-chemical properties: benzophenone-3 is considered to be more hydrophilic with $\log K_{OW}$=3.6 and octocrylene is considered to be lipophilic with $\log K_{OW}$=6.88 (Blüthgen et al., 2012; Gago-Ferrero et al., 2013; Ramos et al., 2016) (Table 1).

**Table 1.** Physico-chemical properties of benzophenone-3 and octocrylene

| **Name** | **Benzophenone-3** | **Octocrylene** |
|---|---|---|
| **IUPAC name** | (2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-phenylmethanone | 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylprop-2-enoate |
| **Molecular structure** |  |  |
| **Molecular weight [g/mol]** | 228.24 | 361.48 |
| **Solubility in water [g/L]** | 0.0037 | Insoluble |
| **$\log K_{OW}$** | 3.6 | 6.88 |
| **Boiling point [°C]** | 224 | 218 |

Benzophenone-3 and octocrylene are also two of the most commonly used organic UV filter compounds in personalcare products (Grabicova et al., 2013; Manová et al., 2013), and therefore would be an interesting study for further research. The aim of this paper is to find removal technologies that would be suitable for removing both benzophenone-3 and octocrylene.

## Removal technologies for UV filters

Wastewaters are the main recipient of UV filters contamination in the environment. Therefore, the occurrence and removal of these compounds in wastewaters are extremely interesting for research. The removal of contaminants in WWTPs greatly depends on the implemented technology and some of the WWTPs are capable of removing UV filters from water and sludge.

The primary treatment in WWTPs is mechanical or physico-chemical removal of suspended materials and the biochemical oxygen demand (BOD). The processes of decantation, sedimentation, clarification, flotation and coagulation are mostly used in this phase of water treatment (Spellman, 2013). Mechanical processes are generally not sufficient for removal of UV filters, and the aquatic environment is compromised through their continuous release (Ramos et al., 2016). During sedimentation in primary treatment, settleable and suspended solids tend to precipitate in the sedimentation tank or basin and sludge accumulates at the bottom (Spellman, 2013). The water moving slowly through the sedimentation tank has the possibility of reducing contamination by sorption processes onto the sludge, depending on the amount of the accumulated sludge. UV filters, including benzophenone-3 and octocrylene, have a relatively high boiling point (Table 1), and the compounds that are stable to biological or chemical degradation can be removed by sorption onto sludge (Ramos et al., 2016). This is extremely important for contaminants like octocrylene, which is insoluble in water and has a high octanol-water partitioning because it could be the dominant way to eliminate this type of compounds from the water (Kupper et al., 2006). On the other hand, benzophenone-3 has a lower octanol-water partitioning coefficient, and the removal rate of benzophenone-3 by sorption on the primary sludge is low (Ramos et al., 2016).
After the primary treatment, the next phase is secondary treatment, which has the purpose of the residual organics and suspended solids removal. It uses activated sludge and trickling filter, in order to convert organic waste into stabilized compounds that could be easily removed (Spellman, 2013). Benzophenone-3 is reported to be removed from communal and industrial waters by both trickling filters and activated sludge in rates higher than 65 and 85%, respectively (Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Negreira et al., 2009). In secondary treatment, it is usually unclear whether the removal of the compounds is due to sorption or degradation (Ramos et al., 2016). In research done by Liu et al. (2012), the main process for removal of octocrylene is sorption, and degradation is dominant for benzophenone-3.
The advanced treatments found in tertiary wastewater treatments are expected to remove the compounds that were not previously removed by primary or secondary treatments. Tertiary treatments usually consist of nutrient removal, and it could include disinfection as a post-treatment (Ireland E.P.A, 1997, Spellman, 2013). The removal of benzophenone-3 and octocrylene during tertiary treatments are generally reported to be low and only a few studies have been made so far on their removal (Ramos et al., 2016). In several studies, the method using membranes has shown to be efficient in removing both benzophenone-3 and octocrylene, with a removal rate of even more than 60% for the studied membrane filtration, whether it was ultrafiltration, nanofiltration or reverse osmosis membranes (Ramos et al., 2016, Krzeminski et al, 2017).

## Conclusions

Primary treatment in WWTPs is generally insufficient for removing UV filter compounds, but some of the lipophilic substances can be sorbed onto the sludge. Due to the fact that

octocrylene is highly lipophilic, it tends to sorb onto sludge. During the secondary treatment, it is unclear if the compounds have degraded or if they were removed by sorption.
Tertiary treatment is still rare in WWTPs. The technology that is efficient in removal of both benzophenone-3 and octocrylene is reported to be membrane filtration, especially reverse osmosis membranes (Ramos et al., 2016; Krzeminski et al., 2017). Reverse osmosis has limits for implementation at the large-scale, due to high operational costs and other technical limitations.
There is a need for further research in this area, in order to gain a technology for removing both, highly lipophilic octocrylene, and more hydrophilic benzophenone-3, which would be more affordable than membrane filtration.

*Acknowledgments*

This research was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia, under the Project No. III46009.

## References

Blüthgen, N., Zucchi, S., & Fent, K. (2012): Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (Danio rerio). *Toxicol. Appl. Pharm.* 263(2), 184-194.

Gago-Ferrero, P., Alonso, M. B., Bertozzi, C. P., Marigo, J., Barbosa, L., Cremer, M., ... & Malm, O. (2013): First determination of UV filters in marine mammals. Octocrylene levels in Franciscana dolphins. *Environ. Sci. Technol.* 47(11), 5619-5625.

Grabicova, K., Fedorova, G., Burkina, V., Steinbach, C., Schmidt-Posthaus, H., Zlabek, V., Randak, T. (2013): Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) following a chronic toxicity test. *Ecotox. Environ. Safe.* 96, 41-47.

Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., & Buisman, C. J. N. (2011): Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, 45(9), 2887-2896.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009): The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43(2), 363-380.

Krzeminski, P., Schwermer, C., Wennberg, A., Langford, K., & Vogelsang, C. (2017): Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment. *J. Hazard. Mater.* 323, 166-176.

Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R. C., De Alencastro, L. F., Grandjean, D., & Tarradellas, J. (2006): Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment *Water Res.* 40(14), 2603-2612.

Ireland, E. P. A. (1997). Waste Water Treatment Manuals: Primary, Secondary and Tertiary Treatment. Environmental Protection Agency, Wexford, Ireland.

Li, L., Wang, X., Zhang, D., Guo, R., & Du, X. (2015): Excellent adsorption of ultraviolet filters using silylated MCM-41 mesoporous materials as adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* 328, 26-33.

Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S. (2012): Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environ. Pollut.* 165, 225-232.

Manová, E., von Goetz, N., Hauri, U., Bogdal, C., & Hungerbühler, K. (2013): Organic UV filters in personal care products in Switzerland: a survey of occurrence and concentrations. *Int. J. Hyg. Envir. Heal.* 216(4), 508-514.

Negreira, N., Rodríguez, I., Ramil, M., Rubí, E., & Cela, R. (2009): Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 638(1), 36-44.

Ramos, S., Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2016): A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environ. Int.* 86, 24-44.

Spellman, F.R. (2013): Wastewater and wastewater treatment. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, Third ed. CRC Press.

# Kazalo autora / *Author index*

**Kazalo autora / *Author index***


| | |
|---|---|
| Adamović, Dragan | 1, 223, 236, 310 |
| Antunović, Kazimir | 323 |
| Babić, Hrvoje | 263 |
| Baić, Lucija | 76 |
| Bajić, Jovan | 223 |
| Balić, Tomislav | 9 |
| Batinić, Branislav | 223 |
| Bečvardi, Ljiljana | 9 |
| Bežanović, Veselin | 1 |
| Bezovska, Viktorija | 44 |
| Blažić, Marijana | 271 |
| Bobar, Sejit | 19, 188 |
| Bošković, Nikola | 310 |
| Bozinovski, Zoran | 98 |
| Bubalo Kovačić, Marina | 27 |
| Bubalo, Marina | 229 |
| Buljubašić, Sanel | 38 |
| Bulog, Aleksandar | 338 |
| Bursić, Vojislava | 131, 349 |
| Cekova, Blagica | 44 |
| Cenov, Arijana | 338 |
| Cvejić, Sandra | 131 |
| Ćavar, Suzana | 263 |
| Čepić, Zoran | 356 |
| Čobanković, Iva | 53 |
| Čustović, Selma | 63 |
| Dubić, Petra | 27 |
| Dušak, Vesna | 120 |
| Đukić, Marina | 349 |
| Đurakovac, Amela | 68 |
| Đurin, Bojan | 76, 251 |
| Ergović Ravančić, Maja | 87 |
| Erhan, Mustafa | 98 |
| Filipović, Lana | 106, 229 |
| Filipović, Vilim | 106, 229 |
| Flanjak, Ivana | 243 |
| Glad, Marin | 338 |
| Glumac, Nada | 251 |
| Gotal Dmitrović, Lovorka | 120 |
| Grabić, Jasna | 131, 349 |
| Gvozdenac, Sonja | 131, 349 |
| Habuda-Stanić, Mirna | 53, 87, 157, 177, 331 |
| Hajdinger, Andreja | 137 |
| Hajduk, Gordana | 301 |
| Halambek, Jasna | 271 |
| Harangozo, Dora | 9 |
| Igrc, Marina Diana | 106 |
| Ivanković, Ivana | 27 |
| Jahić, Munir | 38 |
| Jakopec, Mario | 331 |
| Jakupi, Shaban | 98 |
| Jerković, Marta | 146 |
| Jovanov, Dragan | 44 |
| Jovanovski, Filip | 44 |
| Jozanović, Marija | 9 |
| Karnaš, Maja | 9 |
| Kezerle, Antonija | 323 |
| Kolarić, Dario | 263 |
| Kovač, Sanja | 76 |
| Kovač, Tihomir | 177 |
| Kovačević, Srđan | 356 |
| Kralj, Edgar | 157 |
| Kralj, Ksenija | 157 |
| Kralj, Marika | 263 |
| Kranjčec, Filip | 106, 229 |
| Kraševac, Marija | 9 |
| Kuvendziev, Stefan | 98 |
| Leko-Kos, Marija | 164 |
| Lisichkov, Kiril | 98 |
| Lončarić, Ante | 177 |
| Lušić, Dražen | 338 |
| Ljatifi, Ejup | 98 |
| Maloić, Mario | 106 |
| Marinkovski, Mirko | 98 |
| Mastanjević, Kristina | 323 |
| Matijević, Bojan | 271 |
| Matijević, Mato | 243 |
| Maurović, Nada | 106 |
| Medvidović-Kosanović, Martina | 9 |
| Mehović, Munir | 19, 188 |
| Mihajlović, Ivana | 223 |
| Mustać, Ivan | 106 |
| Nađ, Lucija | 251 |
| Nevistić, Ante | 157 |
| Nikšić, Korana | 196 |
| Novoselić, Edon | 164 |
| Nujić, Marija | 177 |

**Kazalo autora / *Author index***

Obradović, Dino 212
Obrovski, Boris 223
Ondrašek, Gabrijel 27, 229
Ovuka, Jelena 131
Paić, Angelina 331
Pap, Sabolč 1, 236, 310
Pašić, Melita 331
Pavelić, Ana 196
Pavlović, Hrvoje 323
Penava, Ariana 243
Petošić, Dragutin 106
Petrović, Aleksandra 349
Popović, Aleksandra 349
Ptiček Siročić, Anita 251
Radonić, Jelena 1, 236, 310, 356
Rajs, Vladimir 223
Romić, Davor 27, 229
Romić, Željka 331
Sakač, Nikola 9
Sak-Bosnar, Milan 9
Santo, Vera 157, 263
Savić, Radovan 229
Sekulić, Mirjana 68
Selec, Hrvoje 120
Sučić, Hrvoje 263
Šarić, Goran 271
Šikić, Sanda 285
Šimunić, Ivan 106
Šolević Knudsen, Tatjana 310
Španja, Save 285
Šperac, Marija 212
Tadić, Lidija 137, 146
Tatić, Mladen 131
Tompić, Teuta 301
Tričković, Jelena 131
Turk Sekulić, Maja 1, 236, 310, 356
Velić, Darko 323
Velić, Natalija 323
Vešligaj Turkalj, Jelena 331
Vojinović Miloradov, Mirjana 223
Vrabec, Denis 164
Vukić Lušić, Darija 338
Vuković, Gorica 349
Zavadlav, Sandra 271
Zemunac, Radoš 349
Zovko, Monika 27, 229
Živančev, Nevena 1, 310, 356

# Sponzori / *Sponsors*

**Sponzori / *Sponsors***

Jamnica d.d. je najveći hrvatski proizvođač mineralnih voda te bezalkoholnih pića s tradicijom duljom od 190 godina.

Jamnica d.d.
Getaldićeva 3
10 000 Zagreb
tel: 01 2393 111
e-mail: info@jamnica.hr
web: jamnica.company

INSPECTO d.o.o.
Vukovarska cesta 239b
Industrijska zona Nemetin
HR-31000 Osijek
tel: +385 31 228 600
fax: +385 31 228 698
inspecto@inspecto.hr
laboratorij@inspecto.hr
www.inspecto.hr

**TKO SMO MI?**

Inspecto d.o.o. je specijalizirana kontrolna kuća s 20 godina iskustva u pružanju cjelovitih usluga u kontroli robe i laboratorijskih ispitivanja u Republici Hrvatskoj i inozemstvu.

**NAŠE USLUGE**

- **Kontrola u silosima i skladištima**
  Kontrola kakvoće poljoprivrednih proizvoda (žitarice, uljarice), sirovina i tereta u silosima i skladištima, te izdavanje certifikata o kvaliteti.
- **Laboratorijska ispitivanja**
  Akreditirani laboratorij HRN EN/ISO/IEC 17025 za ispitivanje hrane, hrane za životinje, vode, otpadne vode i tla. Pouzdanost bazirana na stručnosti i točnosti od preko 60.000 analiza godišnje za hrvatske i međunarodne partnere.
- **Kontrola u klaoničkim objektima**
  Akreditirani poslovni centar za provedbu kontrole svinjskih, goveđih i ovčjih trupova i polovica na liniji klanja.
- **Kontrola i nadzor u tranzitnim lukama**
  Pružanje cjelovitih usluga kontrole i nadzora u tranzitnim lukama u Republici Hrvatskoj pri uvozu i izvozu robe.
- **Implementacija i revizija HACCP sustava**
  Analiza stanja, edukacija, sustavno održavanje i provedba mjera prema važećim zakonskim regulativama.
- **Ovlašteni servis vlagomjera**
  Specijalizirani centar za servisiranje NIR uređaja.

**Sponzori / *Sponsors***

Kefo d.o.o.
Nikole Tesle 10
44000 Sisak
Hrvatska
tel: +385 44 544 913
e-mail: info@kefo.hr

**GEOBRUGG AG Predstavništvo u RH**
Avenija Većeslava Holjevca 40
10000 Zagreb
vjekoslav.budimir@geobrugg.com
**tel: +385 91 665 9845**

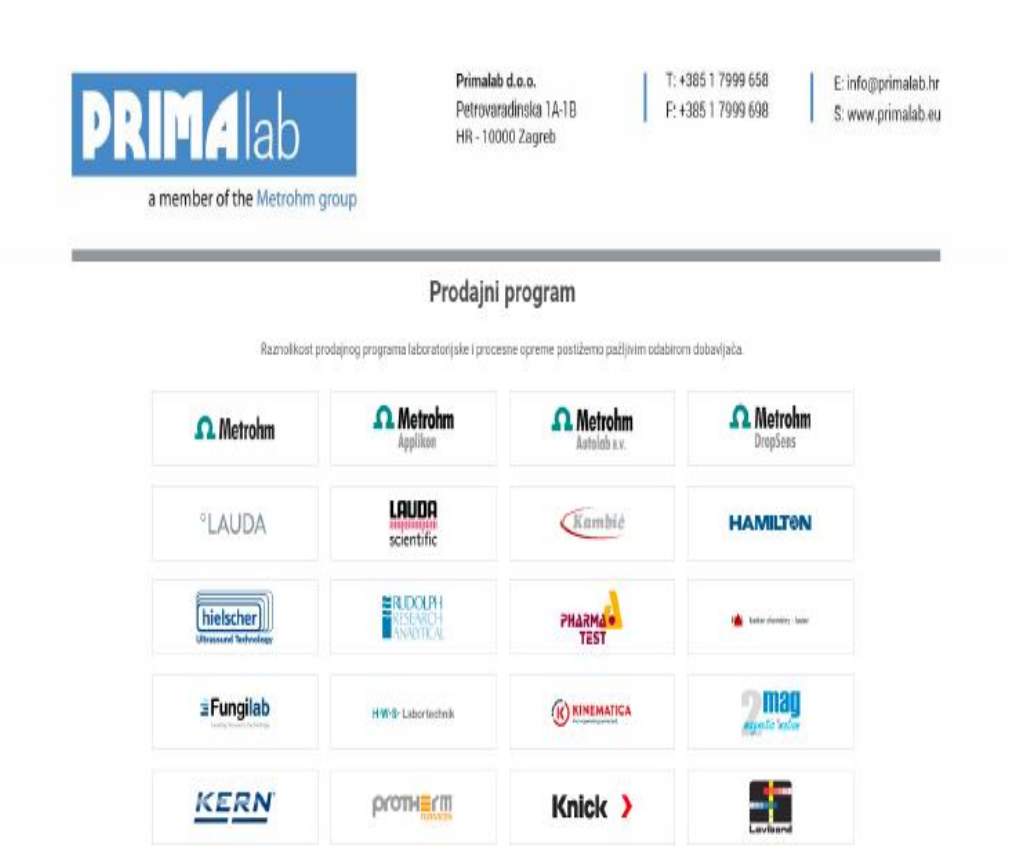
## Geobrugg – Nosive mreže od visokovrijednog čelika povećavaju Vašu sigurnost

Geobrugg je neovisna koorporacija u sklopu Brugg Group sa sjedištem u Romanshornu u Švicarskoj. S više od 340 stručnjaka, proizvodnim pogonima na 4 kontinenta te partnerima i predstavništvima u više od 50 zemalja, Geobrugg je u mogućnosti posvetiti se svakom klijentu te ponuditi niz usluga, savjetovanja, projektiranja, testiranja i ugradnju odgovarajućeg sustava zaštite.

***Sigurnost nam je u prirodi***. Vođeni ovom filozofijom, Geobrugg razvija i proizvodi sustave zaštite od čeličnih žičanih mreža koristeći žice od visokovrijednog čelika za zaštitu od prirodnih nepogoda kao što su odroni stijena i kamenja, klizišta, nanosi u bujicama i snježne lavine. S više od 65 godina iskustva Geobrugg je globalni lider u području zaštite ljudi i imovine od prirodnih nepogoda kao što su klizišta, odroni kamenja, nanosi u bujičnim tokovima i snježne lavine. Svoja rješenja razvijamo i usavršavamo u suradnji sa sveučilištima i institutima diljem svijeta kao što su University of Bern, University of Stuttgart, Technical University of Munich, Universty of Claustal, University of Dornbirn i RWTH Aachen University.

**U cilju zaštite od plitkih klizišta i nanosa u bujičnim tokovima** Geobrugg je razvio posebna rješenja koja osiguravaju učinkovitu i održivu zaštitu od navedenih događaja.

**Sponzori / *Sponsors***



Bor-plastika d.o.o.
Glavna 2, 31309 Kneževi Vinogradi
Tel: + 385 31/730 881
Fax: + 385 31/732 104
e-mail: bor-plastika@bor-plastika.hr
GROUP
BORPLASTIKA EKO - HR/SRO/BIH/CG/HU/NZ
20 GODINA VAMA NA USLUZI
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 PREHRAMBENU I KEMIJSKU INDUSTRIJU,
- VODONEPROPUSNE SABIRNE JAME,
- VODOMJERNA, PREPUMPNA I REVIZIJSKA OKNA,
- SISTEMI ZA PROČIŠĆAVANJE ZRAKA

**Sponzori / *Sponsors***

*Sveučilište u Zagrebu*
*Geotehnički fakultet*
*Zavod za hidrotehniku*
*LABORATORIJ ZA GEOKEMIJU OKOLIŠA*
*Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin*

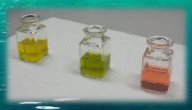
Laboratorij za geokemiju okoliša osnovan je 2006. godine u sklopu Zavoda za hidrotehniku Geotehničkog fakulteta u Varaždinu. Laboratorij sudjeluje u izvođenju praktične nastave iz nekoliko kolegija preddiplomskog i diplomskog studija te Združenog međunarodnog doktorskog studija kao i u znanstvenim te stručnim projektima. Na taj način ispunjava svoju obrazovnu, 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 $CaCO_3$, $NO_3^-$, $NO_2^-$, $NH_4^+$, 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 $CO_2$, konc. otopljenog kisika i zasićenost kisikom*
- ✓ *pH, električna vodljivost, ukupna otopljena tvar*
- ✓ *trasiranje podzemnih tokova (konc. natrijevog fluorescein)*
- ✓ *ukupni organski ugljik i ukupni dušik - TOC/DOC/TN*
- ✓ *razaranje tla zlatotopkom*
- ✓ *ekstrakcija izmenjivih kationa iz tla amonijevim acetatom i kalijevim kloridom*

*Kontakti:*
izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić, voditeljica laboratorija
*tel: 042/408-957, e-mail: anita.pticek.sirocic@gfv.hr*
prof.dr.sc. Sanja Kapelj
*tel: 042/408-953, e-mail: sanja.kapelj@zg.t-com.hr*
dr.sc. Dragana Dogančić
*tel: 042/408-956, e-mail: ddogan@gfv.hr*
Saša Zavrtnik, dr.med.vet.
*tel: 042/408-937, e-mail: lga@gfv.hr*

Thermo SCIENTIFIC
eppendorf
FOSS
DESIGNED BY YOU BUILT BY BIO-RAD
BIO-RAD
ELGA VEOLIA
Labena
25. GODINA S VAMA
VAŠ PARTNER NA PUTOVANJU KROZ SVIJET ZNANOSTI
INFO@LABENA.HR

**Sponzori / *Sponsors***

Franck, kao jedan od najuspješnijih hrvatskih proizvođača i izvoznika prehrambenih proizvoda, započeo je ispisivati svoju dugu povijest i bogatu tradiciju prije 125 godina. Franckova priča seže u 1827. godinu kada je mladi, ambiciozni njemački poduzetnik Johann H. Franck po prvi puta uspio ljekovitu biljku cikoriju preraditi u napitak od cikorije.
Zagrebačka tvornica otvorena je 1892. godine, a početak djelatnosti utemeljila je upravo na ideji Johanna Francka, prerađujući cikoriju u topli napitak. Istovremeno su moslavačka polja zasađena cikorijom, a otkupna stanica s pogonom za sušenje ove plemenite biljke otvorena je u Bjelovaru 1900. godine. Od tog trenutka pa sve do danas kompanija je širenjem na regionalna tržišta te kontinuiranim ulaganjem u proizvodnju, istraživanje, razvoj i inovacije postala simbol vizionarstva i poduzetničkoga duha.
Franck je danas tržišni lider u kavi i čaju s uspješnicama poput Jubilarne kave, Classic, Bonus te Superiore i Stretto espressa, Franck cappuccina i Franck čajeva s bogatim asortimanom od preko 30 vrsta različitih okusa vrhunske kvalitete. Uz glavne kategorije proizvoda, Franckov portfelj još uključuje napitke od cikorije i žitarica, začine, dodatke jelima i sastojke za kolače.
Kompanija je strateški usmjerena na daljnji razvoj te održivi rast poslovanja u kategoriji toplih napitaka kroz kontinuirano ulaganje u proizvodnu izvrsnost i primjenu naprednih tehnoloških rješenja te razvoj inovativnih koncepata i proizvoda kojim uvodi nove trendove i doprinosi razvoju cjelokupnoga tržišta. Fokus je jasan: učvršćivanje postojeće liderske pozicije kroz inovacije, visoki standard kvalitete proizvoda, sustavni rad na razvoju proizvodnog asortimana i brendova čime se stvaraju pretpostavke za daljnji iskorak u regiji te internacionalizaciju poslovanja.
Franck sustavno ulaže u unapređivanje svojih proizvodnih kapaciteta i modernizaciju tehnoloških procesa u skladu s razvojem cjelokupne industrije i globalnim trendovima. Dosadašnjim uspješno realiziranim investicijama kompanija je pokazala strateško razmišljanje i usmjerenost na dugoročnu održivost poslovanja te s tim ciljem nastavlja stvarati prilike za jači regionalni iskorak.
Ujedno, posebna pažnja pridaje se istraživanju i razvoju zbog čega je Franck prepoznat kao inovator koji podiže ljestvicu kvalitete i definira trendove na tržištu.

Franck d.d., Vodovodna 20, Zagreb
Tel: 0800-3344-33
web: www.franck.eu / email: info@franck.eu

Trgovačko društvo Asolutic d.o.o. ovlašteni je distributer laboratorijske opreme renomiranih svjetskih proizvođača Merck Millipore – Water Purification, Thermo Scientific – LPD, Milestone, Waldner, Systec, Skalar, Netzsch, TE Instruments, Aralab, Schmidt&Haensch, Cole Parmer za Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu te Kosovo.
Kao samostalni poslovni subjekt sa specifičnim portfeljem opreme za pripremu i analizu uzoraka te projektiranje i opremanje laboratorija, Asolutic posjeduje autorizacije proizvođača i certifikate za ovlaštenu prodaju opreme i servisnu podršku iz prodajnog programa u skladu s važećim regulatornim zahtjevima struke.
Asolutic se prepoznaje kao pouzdan partner kroz niz internacionalnih i regionalnih projekata, gdje se iskustvo stručnog i fleksibilnog tima dokazuje svakodnevnom podrškom korisnicima u dizajnu i primjeni optimalnih laboratorijskih rješenja. Profesionalnost naših stručnjaka i širina prodajnog programa osiguravaju implementaciju i najzahtjevnijih rješenja za laboratorije, uključujući i sveobuhvatni dizajn i opremanje laboratorija po sistemu "ključ u ruke" (namještaj, infrastruktura, oprema, kvalifikacija, servisni ugovori).

Asolutic d.o.o.
Karlovačka cesta 24
10000 Zagreb

Tel.: +385 1 550 2256
Email: info@asolutic.hr

**Sponzori / *Sponsors***

Trgovačko društvo Hidroing d.o.o Osijek osnovano je 1990. godine kao tvrtka u privatnom vlasništvu i registrirano u Trgovačkom sudu u Osijeku za obavljanje djelatnosti projektiranja, nadzora, konzaltinga i inženjeringa u području vodnog gospodarstva.

Tvrtka je specijalizirana za izradu projektne dokumentacije i konzalting na području komunalne hidrotehnike i hidrotehničkih objekata. Područje djelatnosti obuhvaća: sustave vodoopskrbe i obrade vode za piće, odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, sustavi za navodnjavanje, regulacije vodotoka i projekte zaštite od štetnog djelovanja voda, projektiranje luka u riječnom prometu, te nadzor nad izvođenjem svih hidrotehničkih objekata.

Široki spektar djelatnosti obuhvaća izradu studijske dokumentacije za projekte koji se financiraju iz EU fondova, kao i studije utjecaja na okoliš i elaborate zaštite okoliša iz područja hidrotehnike i zbrinjavanja otpada.

Hidroing d.o.o.
Tadije Smičiklasa 1
31000 Osijek
OIB: 08428329477
Uprava: Zdenko Tadić, Vjekoslav Abičić
Tel: +385 31 251 100
Fax: +385 31 251 106
Email: hidroing@hidroing-os.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

**Sponzori / *Sponsors***

Hachov širok asortiman instrumenata i kemikalija, pažljivo je osmišljen kako bi analizu vode učinio boljom - bržom, jednostavnijom, zelenijom i informativnijom. Naši stručnjaci razumiju Vaše aplikacije i odlučni su Vam pomoći da otkrijete optimalna rješenja za Vaše specifične potrebe.

Od našeg osnutka 1933. vodili smo industriju u razvoju inovativnih rješenja koja će vam pomoći učinkovitije i preciznije upravljati vodom. Danas se Hachovi proizvodi mogu naći diljem svijeta i koriste se u različitim granama industrije; od vode za piće i komunalnih otpadnih voda, do inustrija prerade hrane, proizvodnje pića i energije, te svake druge djelatnosti koja dodiruje vodu.

Naša Misija:
Osigurati kvalitetu vode ljudima diljem svijeta.

Naša Vizija:
Mi analize vode radimo bolje – brže, jednostavnije, ekološki prihvatljivije i pristupačnije, u suradnji s nenadmašnim partnerima, obrazovanim stručnjacima, te pomoću pouzdanih proizvoda koji su jednostavni za korištenje.

Kontakt:
Hach Lange d.o.o.
Ivana Severa 20
42000 Varaždin

Tel: 042 305 086
Email: info-hr@hach.com

**Sponzori / *Sponsors***

AGROPROTEINKA

Agroproteinka d.d.
Strojarska cesta 11
10361 Sesvetski Kraljevec
01/2046-776
info@agroproteinka.hr
www.agroproteinka.hr