



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ФАКУЛТЕТ ЗАШТИТЕ НА РАДУ У НИШУ



Драган Д. Мариновић

**НОВИ КВАНТИТАТИВНИ КРИТЕРИЈУМИ
ПРОЦЕНЕ СТЕПЕНА ЗАГАЂЕЊА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ
ВОДАМА СА ОРГАНОХЛОРИНИМ ИНСЕКТИЦИДИМА**

Докторска дисертација

Ниш, 2013.



UNIVERSITY IN NIS
FACULTY OF OCCUPATIONAL SAFETY IN NIS



Dragan D. Marinovic

**NEW QUANTITATIVE CRITERIA
ASSESS THE DEGREE OF ENVIRONMENTAL WATER
POLLUTION WITH ORGANOCHLORINE INSECTICIDES**

Doctoral dissertation

Nis, 2013.

Ментор:

редовни професор, др Марина Стојановић, Универзитет у Нишу, Факултет заштите на раду у Нишу.

Чланови комисије:

редовни професор, др Слободан Миленковић, Универзитет у Нишу, Грађевинско-архитектонски факултет у Нишу;

редовни професор, др Бранимир Јованчићевић, Универзитет у Београду, Хемијски факултет у Београду;

ванредни професор, др Радомир Биочанин, Државни универзитет у Новом Пазару, Департман за биомедицинске науке;

ванредни професор, др Данило Поповић, Универзитет у Нишу, Факултет заштите на раду у Нишу.

Датум одбране:

ПОСВЕТА: Ову докторску дисертацију посвећујем својој породици којој дугујем велику захвалност на показаном стрпљењу и разумевању јер сам велики део слободног времена посветио изради дисертације. Посебну захвалност дугујем свом ментору, професору др Марини Стојановић, на разумевању и корисним инструкцијама које ми је давала при писању, помажући ми својим стручним саветима и несебичном људском подршком. Пријатна ми је дужност да изразим захвалност свим колегама са којима сам у току рада сарађивао и који су ми на било који начин помогли у изради ове дисертације. Овом приликом топло се захваљујем на подршци, корисним предлозима и саветима колегама из Завода за јавно здравље у Краљеву.

НОВИ КВАНТИТАТИВНИ КРИТЕРИЈУМИ ПРОЦЕНЕ СТЕПЕНА ЗАГАЂЕЊА ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ ВОДАМА СА ОРГАНОХЛОРНИМ ИНСЕКТИЦИДИМА

РЕЗИМЕ

Загађивање животне средине последица је нагле урбанизације, индустријализације, развоја саобраћаја и интензивне пољопривредне производње уз стално увођење нових технологија. Од средине прошлог века настаје диспропорција између пораста људске популације и обнављања неопходних природних ресурса.

Проблем заштите вода саставни је део укупне проблематике заштите, унапређења и очувања животне средине. Заштита вода има широку и комплексну проблематику, тако да је интердисциплинарног карактера.

Повећана употреба хемијских средстава у пољопривреди, нарочито органохлорних инсектицида (ОХИ) за заштиту биља, доводи до њихове повећане количине у води.

Иако су ОХИ јако токсичне супстанце за живи свет и посебно за човека, велики део становништва је свакодневно изложен њиховом деловању у малим количинама. За многе ОХИ не постоји довољно података о токсичности, па се не може извести тачна процена безбедности. Досадашња испитивања нису дала прецизне податке о утицају на здравље људи при концентрацијама које се обично налазе у пијаћој води. Присуство ОХИ у води за пиће је углавном испод границе максимално дозвољене концентрације, али поновљене дозе могу проузроковати хроничне токсичне ефекте. Из тих разлога је основни циљ процеса пречишћавања вода, добијање воде са што мањом концентрацијом ОХИ.

Стандардним поступцима пречишћавања вода није могуће одстранити пестициде, па је потребно увести и неке додатне третмане уз примену коагулационих, оксидационих и адсорпционих средстава. Многа истраживања указују на добар ефекат пречишћавања вода активним угљем. Активни угљ се, данас, сматра најефикаснијом супстанцом у процесу пречишћавања вода контаминираних ОХИ али је поступак још увек недовољно развијен. Адсорпциона карактеристика активног угља мора да испуњава захтев ефикасног пречишћавања вода од органохлорних инсектицида, али и од других супстанци које се налазе у недозвољеним концентрацијама.

Из тих разлога циљ истраживања је анализа стања оптерећености пијаћих и отпадних вода укупним и појединачним ОХИ који су прописани Правилником о хемијској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр. 42/98 и 44/99). Истраживањем су обухваћени следећи ОХИ: алфа-хексахлоро циклохексан, линдан, хептахлор, алдрин, диелдрин, ендрин, дихлородифенил-трихлоретан.

За поједине ОХИ вредности максимално дозвољених концентрација нису нормативно уређене у нашој и у регулативи ЕУ. Стога је општи циљ истраживања утврђивање нових критеријума за сваки појединачни испитивани ОХИ.

Поред тога, циљ истраживања обухвата и проналажење најефикаснијег поступка пречишћавања вода коришћењем комерцијалних активних угљева.

Да би се постигао циљ истраживања анализирана је вода из водовода града Краљева и отпадне воде из фабрика за прераду воћа ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село”.

У узорцима вода урађена је квалитативна и квантитативна анализа физичко-хемијских параметара, укупних и појединачних ОХИ који су прописани важећим правилницима. Анализе су рађене пре и након пречишћавања вода. За пречишћавање вода коришћен је експериментални модел са колонама напуњеним са четири врсте активних угљева, који се могу наћи на тржишту.

Физичко-хемијска анализа вода рађена је следећим методама:

- волуметријским методама (квантитивно одређивање органске материје– утросак KMnO_4 , садржај калцијума и магнезијума);
- електрохемијском методом (вредност рН);
- спектрофотометријским методама (садржај нитрата, амонијака и гвожђа);
- хемијским методама: хемијска потрошња кисеоника (ХПК), биохемијска потрошња кисеоника (БПК), суспендоване материје, тоталног органског угљеника (ТОЦ) и површински активних материја (ПАМ).

Присутни органохлорни инсектициди третирани су према одговарајућој ЕРА-608 методи, течно-течном екстракцијом. Метода је подједнако применљива за одређивање органохлорних инсектицида у пијаћим и отпадним водама. Испитивани органохлорни инсектициди детектовани су методом гасне хроматографије на хроматографу „Perkin Elmer” 8500 са ЕСД детектором, уз одговарајуће колоне.

Квантитивни подаци о токсичности испитиваних физичко-хемијских параметара и појединачних органохлорних инсектицида у води добијени су као збир количника

измерених концентрација и одговарајућих граничних допуштених концентрација (МДК) узетих из важећих правилника и уредби:

На основу постављених циљева и добијених резултата истраживања између осталог изведени су и следећи закључци:

- Анализа физичко-хемијских параметара и укупних органохлорних инсектицида у узорцима воде за пиће показује да вода задовољава стандарде Правилника о хигијенској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр. 42/98 и 44/99).
- У води са чесме Завода за јавно здравље Краљево и са црпне станице Конарево утврђена је повећана концентрација органохлорних инсектицида хептахлора и алдрина, што представља алармантну чињеницу, па је неопходно даље опсежније испитивање и пречишћавање вода.
- Пијаће воде града Краљева морају имати третман активним угљем да би задовољиле стандарде дате Правилником.
- Установљено је да се, од испитиваних комерцијалних активних угљева, најбољи ефекат пречишћавања воде за пиће, праћен на основу физичко-хемијских параметара, укупних и појединачних ОХИ, постиже колоном експерименталног модела која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8. При томе не долази до промене квалитета вода предвиђеног Правилником о хигијенској исправности воде за пиће.
- Ефекат пречишћавања отпадних вода од физичко хемијских параметара, укупних и појединачних ОХИ је висок и најбољи је колоном у експерименталном моделу која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8, преко 92%. Пречишћене отпадне воде имају рН вредност која није повећана у односу на вредности предвиђене важећим уредбама и правилницима.
- На основу резултата одређивања токсичности испитиваних опасних супстанци, може се закључити да се пијаће и отпадне воде морају пречишћавати.
- Правилником о опасним материјама у води прописане вредности максимално дозвољених концентрација за пијаће, отпадне и речне воде су високе и неадекватне, што смо недвосмислено утврдили нашим истраживањем.
- Максимално дозвољене концентрације за органохлорне инсектициде у рекама свих класа треба мењати и оне морају бити строже јер се већина градова снабдева пијаћом водом из река које се не пречишћавају или само делимично пречишћавају.

- За отпадне воде, без обзира на то да ли се испуштају у колектор или реке, морају се формирати системи за пречишћавање. Резултати овог истраживања указују на неопходност пречишћавања отпадних вода из индустрије воћа пре испуштања у реципијент.
- Ова истраживања указују да је експериментални модел са активним угљем NORIT ROW-0.8 ефикасан за процес пречишћавања вода и да се даља истраживања требају усмерити на изради комерцијалног модела. Његова примена би била посебно значајна у сеоским подручјима у циљу добијања квалитетне воде за наводњавање.

Општи циљ нашег истраживања био је утврђивање вредности максимално дозвољених концентрација, односно нових квантитативних критеријума за сваки појединачни испитивани органохлорни инсектицид, али у току израде ове докторске дисертације у Републици Србији изашли су нови правилници и уредбе:

- Правилник о утврђивању водних тела површинских и подземних вода, Службени гласник РС, 96/10;
- Правилник о параметрима еколошког и хемијског статуса површинских вода и параметрима хемијског и квантитативног статуса подземних вода, Службени гласник РС, 74/11 и
- Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање, Службени гласник РС, 50/12,

који не препознају органохлорне инсектициде као загађујуће материје површинских, подземних и отпадних вода. Наши добијени резултати пружају доказ да испитивани органохлорни инсектициди спадају у загађујуће материје отпадних и пијаћих вода и оправдавају потребу њиховог враћања у правилнике и уредбе. Намеће се потреба доношења нових МДК вредности за све ОХИ који се пропишу и њихово усклађивање са директивама ЕУ и смерницама СЗО.

Такође, не треба заборавити да ће пречишћавање пијаћих а нарочито отпадних вода, од присутних органохлорних инсектицида, бити све потребније уколико желимо да се прикључимо Европи и да задовољимо европске норме за упуштање отпадних вода у градске колекторе или реке.

Ради одржавања квалитета површинских, а самим тим и пијаћих вода, морају се спроводити следеће мере заштите:

- рационална и адекватна примена минералних ђубрива;
- оптимална употреба заштитних средстава;
- интензивно каналисање урбаних површина и насеља;
- правилна изградња и лоцирање депонија;
- смањење емисије штетних материја из индустрија;
- планско озелењавање простора;
- примена правилне технологије пољопривредне производње (обrade земљишта, уситњавања земљишта, усмеравања ветрова, одношења и депоновања отпада);
- забрана испуштања отпадне воде без пречишћавања;
- изградња система за пречишћавање отпадних вода;
- редовна контрола од стране инспекцијских и других стручних служби у свим фазама и етапама разноврсне људске активности.

Резултати до којих се дошло истраживањем могу бити од користи свима који се баве проценом степена унапређења животне средине, заштитом вода и заштитом здравља. Истраживање је од великог друштвеног интереса и има несумњив теоријски али и практични значај.

Кључне речи: пијаћа вода, отпадна вода, пречишћавање, органохлорни инсектициди, активни угаљ, гасна хроматографија.

Научна област: Инжењерство заштите животне средине и заштита на раду

Ужа научна област: Хемијске опасности у радној и животној средини

УДК број: 504 : 628.1/.3 : 632.951

NEW QUANTITATIVE CRITERIA ASSESS THE DEGREE OF ENVIRONMENTAL WATER POLLUTION WITH ORGANOCHLORINE INSECTICIDES

SUMMARY

Environmental pollution is the result of rapid urbanization, industrialization, transport development and intensive agricultural production with the constant introduction of new technologies. Since the middle of last century, a disproportion occurs between the increase in human population and the necessary renewal of natural resources.

The problem of water protection is an integral part of the overall problem of protection, promotion and preservation of the environment. Water protection is a broad and complex topic, so it is interdisciplinary.

Increased use of chemicals in agriculture, particularly organochlorine insecticides (OCI) plant protection products, lead to their increased amount in water.

Although OCI are very toxic substances for wildlife, especially for humans, a large part of the population is exposed to their daily activities in small quantities. For many OCI there is not enough data on the toxicity and we can not perform an accurate assessment of security. Previous studies did not provide accurate information about the effects on human health at concentrations normally found in drinking water. OCI presence in drinking water is generally below the maximum allowable concentration, but repeated doses can cause chronic toxic effects. For these reasons, the main objective of cleaning water is getting water from the lower concentration of OCI.

Standard methods of water purification do not remove pesticides, so it is necessary to introduce some additional treatment using coagulation, oxidation and adsorption agents. Many studies suggest a beneficial effect of water purification, activated carbon. Activated carbon is, today, considered the most effective substance in purification of water contaminated with OCI but the procedure is still under development. Adsorption characteristics of activated carbon must meet the requirement of efficient water purification of organochlorine insecticides, and other substances that are prohibited in concentrations.

For these reasons, the goal of research is to analyze the state of the burden of drinking and wastewater aggregate and individual OCI prescribed in the Regulations of the chemical quality of drinking water (Official Gazette of FRY, no. 42/98 and 44/99). The survey covered

the following OCI: alpha-hexachloro cyclohexane, lindane, heptachlor, aldrin, dieldrin, endrin, dichlorodiphenyl-trichloroethane.

For some OCI values of maximum permissible concentrations are not organized in our normative and EU relative. Therefore, the overall goal of the research is to establishing new criteria for each tested OCI.

In addition, the aim of the research includes finding the most efficient method of water purification using commercial activated carbons.

To achieve the objective of the survey water was analyzed from the water supply of the City of Kraljevo and waste water from fruit plants PIK „Takovo” and ZZ „Lunovo selo”.

In the water samples qualitative and quantitative analysis of physical-chemical parameters were performed, total and individual OCI required by the current regulations. The analyzes were performed before and after the water purification. For the purification of water we used an experimental model of columns filled with four kinds of activated carbons, which can be found on the market.

Physico-chemical analysis of water were made by following methods:

- volumetric methods (volumetric determination of organic substances-consumption of KMnO_4 , calcium and magnesium);
- electrochemical method (pH);
- spectrophotometric methods (determination of nitrate, ammonia, iron);
- chemical methods: chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), suspended solids, total organic carbon (TOC) and surface-active matters (SAM).

Present organochlorine insecticides were treated according to the appropriate method of the EPA-608, a liquid-liquid extraction. The method is equally applicable for determination of organochlorine insecticides in drinking water and wastewater. Investigated organochlorine insecticides were detected by gas chromatography chromatograph "Perkin Elmer" 8500 with ECD detector, with appropriate columns .

Quantitative data on the toxicity of the investigated physico-chemical parameters and specific organochlorine insecticides in water were obtained as the sum of the quotient of measured concentrations and corresponding boundary residue levels (MAC) taken from the applicable ordinances and regulations:

Based on the objectives and the results obtained, among other things, following conclusions were derived:

- Analysis of physico-chemical parameters and total organochlorine insecticides in samples of drinking water indicates that the water meets the standards of the Ordinance on the sanitary quality of drinking water (Official Gazette of FRY, no. 42/98 and 44/99).
- The tap water: Institute of Public Health, Kraljevo and pumping stations Konarevo showed increased concentration of organochlorine insecticide heptachlor and aldrin, which is an alarming fact, and further extensive testing and water treatment are necessary.
- The drinking water of the city of Kraljevo must be treated with activated carbon to meet standards given by the Regulations.
- It was found that, of the tested commercial activated carbons, the best effect of drinking water treatment, based of physico-chemical parameters, total and individual OCI, achieved by column experimental model, which is filled with active carbon NORIT ROW-0.8. When it comes to changes in water quality predicted Regulation on hygienic drinking water.
- The effect of wastewater treatment on the physical and chemical parameters, total and individual OCI is high and the best column in an experimental model which is filled with active carbon NORIT ROW-0.8, more than 92%. Treated waste water have, a pH value that is increased compared to the values predicted applicable statutes and regulations.
- Based on the results of determining the toxicity of hazardous substances examined, it can be concluded that drinking and waste water must be purified.
- Ordinance on Hazardous Substances in water prescribed values of maximum permissible levels for drinking water, wastewater and river waters are high and inadequate, we clearly identify our research.
- The maximum allowable concentrations of organochlorine insecticides in rivers of all classes have changed and they need to be stricter because most cities is supplying drinking water from rivers that are not treated or only partially treated.
- For waste water, regardless of whether they are discharged into the sewer or river must be established purification systems. The results of this study indicate the need for treatment of wastewater from industrial fruit before discharge to receiving waters.
- This research suggests that the experimental model with active carbon NORIT ROW-0.8 is an efficient process for purification of water and that further

research should focus on developing a commercial model. Its application would be particularly important in rural areas in order to obtain good quality water for irrigation.

The overall objective of our research was to determine the value of the maximum allowable concentration, or new quantitative criteria for each tested organochlorine insecticide, but during the preparation of this dissertation in Serbia new rules and regulations were established:

- Ordinance on the determination of surface water bodies and ground water, Official Gazette of RS, 96/10;
- Ordinance on the parameters of the ecological and chemical status of surface water and chemical parameters and quantitative status of groundwater, Official Gazette of RS, 74/11 and
- Regulation on limit values for pollutants in surface and ground waters and sediments and deadlines for their achievement, Official Gazette of RS, 50/12,

who do not recognize the organochlorine insecticides such pollutants of surface, ground and waste water. Our obtained results provide evidence that the studied organochlorine insecticides belong to the pollutants and waste drinking water and justify the need for their return to the rules and regulations. There is a need of adopting new MAC values for all OCI that regulations and their harmonization with EU directives and guidelines of the WHO.

Also, we should not forget that the purification of drinking and waste water especially from the present organochlorine insecticides, are increasingly necessary if we want to join Europe and to meet European standards for discharge of wastewater into the city sewers or rivers.

To maintain the quality of surface, and therefore drinking water, following measures must be carried out:

- rational and adequate use of fertilizers;
- optimal use of protective equipment;
- intensive channeling urban areas and settlements;
- proper construction and siting landfills;
- reduction of emissions from industry;
- planning of green areas;
- proper use of technology in agricultural production (land cultivation, land fragmentation, directional winds, relationships and waste disposal);

- prohibition of discharges of waste water without treatment;
- construction of a wastewater treatment plant;
- regular control by the inspection and the others professional services in all phases and stages of various human activities.

The results obtained during the research can be beneficial for everyone involved in assessing the level of environmental improvement, protection water and health protection. The research is of great public interest and has undoubted theoretical and practical significance.

Keywords: drinking water, wastewater, treatment, organochlorine insecticides, charcoal, gas chromatography.

Scientific field: Environmental Engineering and Safety

Special topics: Chemical hazards in the working environment

UDK number: 504:628.1/.3:632.951

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
1.1. ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА.....	1
1.2. ЗНАЧАЈ ИЗУЧАВАЊА ВОДА.....	3
1.3. ВОДНИ РЕСУРСИ.....	5
1.3.1. Залихе воде.....	7
1.3.2. Кружење воде у природи.....	10
2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА.....	12
3. ХЕМИЈА ВОДА.....	13
3.1. ХЕМИЈСКИ САСТАВ ПРИРОДНИХ ВОДА.....	13
3.1.1. Гасови у природним водама.....	13
3.1.2. Јони у природним водама.....	14
3.1.3. Водоник у природним водама.....	17
3.1.4. Азотна и фосфорна једињења у природним водама.....	19
3.1.5. Органска једињења у природним водама.....	21
3.1.6. Микроелементи у природним водама.....	23
3.2. КЛАСИФИКАЦИЈА ПРИРОДНИХ ВОДА ПО ХЕМИЈСКОМ САСТАВУ И МИНЕРАЛИЗАЦИЈИ.....	26
4. ВОДА ЗА ПИЋЕ.....	29
4.1. ХЕМИЈСКИ КВАЛИТЕТ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ.....	29
4.2. ФИЗИЧКИ КВАЛИТЕТ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ.....	32
4.3. МИКРОБИОЛОШКИ КВАЛИТЕТ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ.....	33
4.4. ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ.....	35
4.5. ЕПИДЕМИОЛОШКИ И ЕКОЛОШКИ ЗНАЧАЈ ВОДЕ ЗА ЧОВЕКА.....	35
4.6. ЗАГАЂЕЊА ВОДЕ ЗА ПИЋЕ И ЗДРАВЉЕ ЉУДИ.....	36
4.7. СНАБДЕВЕНОСТ ПИЈАЋОМ ВОДОМ У СВЕТУ.....	38
4.8. СНАБДЕВЕНОСТ ПИЈАЋОМ ВОДОМ У СРБИЈИ.....	40
4.8.1. Снабдевеност пијаћом водом града Краљева.....	41
4.8.1.1. Извориште Конарево.....	42
4.8.1.2. Извориште Жичко поље.....	42
5. ОТПАДНЕ ВОДЕ.....	43
5.1. КАРАКТЕРИСТИКЕ ОТПАДНИХ ВОДА.....	44
5.1.1. Физичке карактеристике.....	44
5.1.2. Хемијске карактеристике.....	45
5.1.2.1. Неорганске загађујуће материје.....	45
5.1.2.2. Органске загађујуће материје.....	46
5.1.3. Биолошке карактеристике.....	48
5.2. МЕТОДЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА ОТПАДНИХ ВОДА.....	48
5.2.1. Механичке методе.....	50
5.2.2. Хемијске методе.....	53
5.2.3. Биолошке методе.....	57
5.3. ОТПАДНЕ ВОДЕ У СРБИЈИ.....	58
6. ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА И ПЕСТИЦИДИ У ВОДИ.....	61
6.1. ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА У ВОДИ.....	61
6.2. ПЕСТИЦИДИ У ВОДИ.....	64
6.3. ОРГАНОХЛОРНИ ИНСЕКТИЦИДИ.....	71
6.3.1. Алфа-хексахлоро циклохексан.....	73
6.3.2. Линдан.....	73
6.3.3. Хептахлор.....	74
6.3.4. Алдрин.....	75

6.3.5. Диелдрин.....	75
6.3.6. Ендрин.....	76
6.3.7. Дихлородифенил-трихлоретан.....	77
6.4. МЕХАНИЗАМ ТОКСИЧНОСТИ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА	78
6.5. ДЕПОИ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА КОД ЧОВЕКА	79
6.6. ТРОВАЊА ОРГАНОХЛОРНИМ ИНСЕКТИЦИДИМА	79
7. ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ВОДА АКТИВНИМ УГЉЕМ.....	82
7.1. АДСОРПЦИОНИ ПРОЦЕСИ	82
7.1.1. Врсте адсорпције	83
7.1.2. Адсорпциона равнотежа.....	84
7.2. АКТИВНИ УГАЉ	84
7.2.1. Основна својства активног угља	84
7.2.2. Историјски аспект употребе активних угљева	85
7.2.3. Врсте активних угљева.....	86
7.2.3.1. Прашкasti активни угљеви	87
7.2.3.2. Гранулисани активни угљеви	87
7.2.4. Структура активних угљева	88
7.2.5. Сировине за добијање активних угљева	88
7.2.6. Производња активних угљева у свету	89
7.3. ФУНКЦИОНАЛНЕ ГРУПЕ НА ПОВРШИНИ АКТИВНИХ УГЉЕВА.....	89
7.3.1. Кисеоничне функционалне групе	90
7.3.2. Азотне функционалне групе	90
7.3.3. Водоничне функционалне групе	91
7.3.4. Сумпорне функционалне групе	91
7.3.5. Фосфорне функционалне групе	91
7.3.6. Функционалне групе халогених елемената	92
8. МЕТОДЕ ХЕМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ ВОДА	93
8.1. КЛАСИФИКАЦИЈА МЕТОДА ХЕМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ ВОДА	94
8.1.1. Класификација хроматографских метода.....	95
8.2. ГАСНОХРОМАТОГРАФСКА МЕТОДА	96
8.2.1. Гасни хроматограф	99
9. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА	103
9.1. УЗОРКОВАЊЕ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ И ОТПАДНЕ ВОДЕ	105
9.2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МОДЕЛ ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ВОДА	107
9.2.1. Активни угаљ KRF	108
9.2.2. Активни угаљ K-81/B	108
9.2.3. Активни угаљ NORIT ROW-0.8.....	109
9.2.4. Активни угаљ AQUA CORB CS.....	110
9.3. ПРИМЕНА АКТИВНОГ УГЉА У ТРЕТМАНУ ВОДЕ	113
9.3.1. Гранулисани активни угаљ	113
9.4. НЕКИ ОСНОВНИ ЕЛЕМЕНТИ АДСОРПЦИОНЕ ТЕОРИЈЕ	115
9.4.1. Адсорпциона равнотежа.....	116
9.4.2. Кинетика адсорпције	118
9.4.3. Адсорпција у колонама	118
9.5. ПРОЦЕСИ НА ФИЛТРИМА СА ГРАНУЛИСАНИМ АКТИВНИМ УГЉЕМ... ..	120
9.5.1. Адсорпциони процеси	120
9.5.1.1. Адсорпција органских материја	121
9.5.1.2. Адсорпција специфичних органских материја	121
9.5.1.3. Адсорпција неорганских материја.....	122
9.5.2. Биолошки процеси.....	122

9.5.3. Неки аспекти и елементи примене филтра са гранулисаним активним угљем у третману воде за пиће.....	123
9.6. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДА	124
9.7. АНАЛИЗА ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА	126
9.7.1. Очитавање вредности концентрација органохлорних инсектицида на две гаснохроматографске колоне различите поларности.....	128
9.8. ОБРАДА ДОБИЈЕНИХ РЕЗУЛТАТА	129
9.9. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА	130
10. РЕЗУЛТАТИ.....	132
10.1. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДА ПРЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА.....	132
10.2. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДА ЗА ПИЋЕ ПРЕ И ПОСЛЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА	132
10.3. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ОТПАДНИХ ВОДА ПРЕ И ПОСЛЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА	138
10.4. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ СА ЧЕСМЕ У ЗАВОДУ ЗА ЈАВНО ЗДРАВЉЕ КРАЉЕВО.....	145
10.5. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ СА ЦРПНЕ СТАНИЦЕ КОНАРЕВО	151
10.6. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ОТПАДНОЈ ВОДИ ПИК „ТАКОВО”.....	156
10.7. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ОТПАДНОЈ ВОДИ ЗЗ „ЛУНОВО СЕЛО”	161
10.8. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА	166
10.8.1. Токсичност физичко-хемијских параметара у води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево.....	167
10.8.2. Токсичност органохлорних инсектицида у води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево.....	167
10.8.3. Токсичност физичко-хемијских параметара у води за пиће са црпне станице Конарево	169
10.8.4. Токсичност органохлорних инсектицида у води за пиће са црпне станице Конарево	169
10.8.5. Токсичност физичко-хемијских параметара отпадне воде ПИК „Таково”	170
10.8.6. Токсичност органохлорних инсектицида отпадне воде ПИК „Таково”.....	171
10.8.7. Токсичност физичко-хемијских параметара отпадне воде ЗЗ „Луново село”	172
10.8.8. Токсичност органохлорних инсектицида отпадне воде ЗЗ „Луново село”	173
11. ДИСКУСИЈА.....	175
11.1. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДЕ.....	177
11.1.1. Физичко-хемијска анализа воде за пиће пре пречишћавања	177
11.1.2. Физичко-хемијска анализа воде за пиће после пречишћавања	177
11.1.3. Физичко-хемијска анализа отпадних вода пре пречишћавања.....	179
11.1.4. Физичко-хемијска анализа отпадних вода после пречишћавања	181
11.2. АНАЛИЗА ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА	183
11.2.1. Концентрација укупних органохлорних инсектицида воде за пиће пре пречишћавања.....	183
11.2.2. Концентрација укупних органохлорних инсектицида воде за пиће после пречишћавања.....	184
11.2.3. Анализа појединачних органохлорних инсектицида у води за пиће пре и после пречишћавања	186
11.2.4. Концентрација укупних органохлорних инсектицида у отпадним водама пре и после пречишћавања	192

11.2.5. Анализа појединачних органохлорних инсектицида у отпадним водама пре и после пречишћавања	194
11.3. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА	197
11.3.1. Анализа токсичности опасних материја у води и спајкованој води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље и са црпне станице Конарево.....	198
11.3.2. Анализа токсичности опасних материја у отпадним и спајкованим отпадним водама ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село”	198
12. ЗАКЉУЧАК	200
13. ЛИТЕРТУРА	206
14. ПРИЛОЗИ	215
14.1. ПРИЛОГ 1.....	215
14.2. ПРИЛОГ 2.....	223
14.3. ПРИЛОГ 3.....	225
15. БИОГРАФИЈА.....	227
16. ИЗЈАВЕ АУТОРА	231

1. УВОД

За цео живи свет вода је од изузетног значаја и без ње нема живота. Зато вода мора да поседује добра хигијенска својства и све елементе здравствене безбедности.

Оно што је ретко, скупо је.
Вода као најважнија ствар
на свету, напротив, нема цену.
(Платон, 427-347. п. Х.)

1.1. ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА

Планета Земља представља нашу животну средину и циљ свих цивилизација је да обезбеде квалитетан живот у датом окружењу.

Међутим, временом је животна средина оптерећивана савременим развојем. Велики и брзи напредак технологије постаје штетан за животну средину и јавља се проблем: како да цивилизација сачува квалитетан животни простор.

У нашој животној средини одвија се мноштво процеса, а промене у било коме од њих, услед њихове међузависности, утичу на целокупно наше окружење. Последице тих промена могу бити позитивне, али и катастрофално негативне. Занемаривање ове чињенице је основни узрок загађења животне средине.

У новије време јавља се и не мање значајан узрок нарушавања равнотеже у нашем окружењу, а то је профит. Заштита животне средине, доводи до смањења профита, па се зато она често занемарује у корист зараде.

Последице загађења животне средине су далекосежне. Већ је дошло до изумирања неких животних врста, а јавља се и проблем са кисеоником јер се његова потрошња све више повећава. Број становника на Земљи расте, а услед сече шума, изградње урбаних насеља, путева и индустријских објеката непрекидно се смањују зелене површине.

Велику опасност по живи свет представља и повећан интензитет ултраљубичастиг зрачења, што је последица оштећења озонског омотача. Повећан садржај угљеник(IV)-оксида у атмосфери ствара ефекат „стаклене баште”.

Све то доводи до тога да многи хемијски агенси који се уносе у организам имају далекосежни мутагени ефекат који се протеже на више генерација.

Заштита вода је саставни део укупне проблематике заштите, унапређења и очувања животне средине. Заштита вода представља велики и комплексан проблем, односно интердисциплинарног је карактера.

Пошто се број становника на Земљи нагло увећава, јавља се проблем квалитета и квантитета воде, односно поставља се питање како обезбедити довољну количину здраве воде за пиће и производњу хране и друге потребе становништва. Решење је у рационалнијем коришћењу водних ресурса и спречавању њиховог загађења.

Данас се све више загађују пијаће, површинске и отпадне воде. Оне су све загађеније како неорганским тако и органским материјама. Загађење органским материјама је веома опасно. Најзначајније загађујуће супстанце су органског порекла: нафтни деривати, пестициди, органометална једињења и други.

Све већа употреба хемијских средстава у пољопривреди, нарочито инсектицида за заштиту биља, доводи до повећане количине токсичних супстанци у води. У водама се најчешће истовремено налазе различите групе пестицида.

Органохлорни инсектициди (ОХИ) припадају групи пестицида, а по својој хемијској структури они су хлорни деривати цикличних органских једињења. Карактеришу се добром хемијском стабилношћу, ниским степеном биотрансформације и деградације и изузетном постојаношћу у животној средини, што доводи до биоакумулације. Могу се наћи у земљишту и води, а самим тим и у храни. Делујући токсично и канцерогено изазивају негативне ефекте по здравље. Органохлорни инсектициди представљају потенцијално најопасније микрозагађујуће супстанце које се могу наћи у води.

Стандардним поступцима пречишћавања вода није могуће одстранити пестициде, па је потребно увести и неке додатне третмане са применом коагулационих, оксидационих и адсорпционих средстава. Истраживања су усмерена на третирању вода активним угљем који се, за сада, сматра најефикаснијом супстанцом у процесу пречишћавања вода контаминираних органохлорним инсектицидима али је овај поступак још увек недовољно развијен.

Стога је предмет истраживања ове докторске дисертацији био изналажење адекватног поступка пречишћавања вода коришћењем адсорпционих карактеристика комерцијалних активних угљева, као и истовремено уклањање појединих пестицида из групе органохлорних инсектицида. Истраживање је обухватило следеће органохлорне инсектициде (ОХИ): алфа-хексахлоро циклохексана (α -ХЦХ), гама-хексахлоро циклохексана (линдана), хептахлора, алдрина, диелдрина, ендрина и дихлородифенил

трихлоретана (ДДТ).

Иако су хлорни инсектициди јако токсичне супстанце за човека и живи свет, велики део становништва је свакодневно изложен малим количинама истих. За многе хлорне инсектициде не постоји довољно података о њиховој токсичности да би се извела тачна процена безбедности њихове примене. Досадашња испитивања нису дала дефинитивне податке о њиховом утицају на здравље људи при концентрацијама које се обично налазе у пијаћој води. Њихово присуство у води за пиће је далеко испод максимално дозвољене концентрације (МДК), али поновљене дозе могу проузроковати хроничне токсичне ефекте. Из тих разлога је и основни циљ процеса пречишћавања добијање вода са што мањом концентрацијом органохлорних инсектицида.

Ово истраживање омогућава процену оптерећености пречишћене пијаће воде органохлорним инсектицидима и њихов удео у кумулативном токсичном дејству пестицида на људску популацију.

У циљу дефинисања степена загађености животне средине отпадним водама пречишћеним од ОХИ¹ и њиховог утицаја на здравље људи дат је предлог квантитативних критеријума за поједине ОХИ, односно, максимална дозвољена концентрација за сваки појединачни испитивани инсектицид. Предлог се даје због тога што у нашој регулативи и у регулативи ЕУ не постоје максималне дозвољене концентрације за све органохлорне инсектициде.

Истраживања ове докторске дисертације имају своју практичну примену и могу бити од велике користи за извођење закључака о степену контаминације вода и осталих сфера животне средине органохлорним инсектицидима.

1.2. ЗНАЧАЈ ИЗУЧАВАЊА ВОДА

Сви природни ресурси: вода, пољопривредно, грађевинско и шумско земљиште, стене, минерали, фосилна горива, клима (сунце, ветар, плима и осека), флора и фауна, данас су све више угрожени. Угроженост воде се може издвојити као најозбиљнија јер је вода у многоме повезана са проблемима хране, енергије и заштите животне средине. Имајући ово у виду, вода је у Даблину 1992. године на Конференцији о водама и животној средини окарактерисана као „ограничен извор и економско добро” које треба чувати и њиме управљати тако да се не угрозе интереси будућих генерација, а истовремено да се осигура њено ефикасно и правично коришћење. Један од важних

¹ ОХИ -органохлорни инсектициди

закључака ове конференције је да је „одрживост постала основни принцип свих развојних стратегија, посебно у домену развоја водних ресурса” [1].

Вода као најважнији ресурс мора се третирати као „добро од општег интереса” и мора се користити рационално, вишенаменски и вишекратно. При планирању рационалног коришћења воде мора се имати у виду следеће:

- вода је најважнији предуслов опстанка свих живих бића на Земљи;
- вода је незаменљив, али и обновљив ресурс који се користи у свим процесима као сировина и као средство за рад. Зато је она једини природни ресурс који је непрекидно у оптицају као општи предмет рада;
- само незагађена вода је здравствено безбедна. Зато је потребно спречити њено загађење;
- вода је најраспрострањенији природни ресурс и зато њу насељавају најбројније биоценозе, па је стога кључни елемент животне средине који треба штитити од загађења.

Постоје велике несугласице и неспоразуми при оцени водних ресурса па је зато важно да се методолошки разјасни питање воде као ресурса на који се може рачунати. Глобално постоји тенденција смањења количине воде као ресурса током времена због све оштријих еколошких, урбаних и социјалних ограничења. Неспоразуми потичу из непознавања чињенице да је „присутна вода \neq водни ресурс”. Воде као ресурса количински има мање од укупно присутне воде на неком подручју. Недостатак воде манифестује се на различите начине, али се посебно уочавају следећи проблеми [1]:

- све су веће тешкоће при обезбеђивању потребних количина воде за све врсте употребе;
- све су већи и озбиљнији проблеми заштите од штетног деловања вода;
- све су веће опасности по човека и његову околину због загађења вода и деструкције водних екосистема.

Зато су Савет Европске уније (ЕУ) и Европски парламент 1996. утврдили да циљеви „одрживе политике у области вода” треба да обезбеде на „трошковно ефикасан и ефикасан начин” следеће:

- да снабдевање водом за пиће буде сигурно;
- да вода буде одговарајућег квалитета и квантитета ради задовољења других економских потреба;
- да извор воде својим квалитетом и квантитетом буде такав да заштити и одржи

добро стање животне средине и функционисање водене средине, као и да задовољи потребе за водом свих екосистема и станишта;

- да управљање водама буде такво да се спречи или смањи негативан утицај поплава и суша.

Управљање водама треба да буде такво да се воде могу користити и оптерећивати, а отпадне воде треба третирати пре испуштања у реципијенте до нивоа који не представља опасност за природне процесе и за обнову квалитета и квантитета воде и који не умањују могућност њиховог вишенаменског коришћења.

1.3. ВОДНИ РЕСУРСИ

Према досадашњем сазнању укупна количина воде на Земљи износи 26.6 трилиона тона. Од тога се у литосфери налази око 94.7% воде, претежно везане за минерале (кристална вода, структурна вода), која се ослобађа само на високој температури. Осталих 5.3% налази се у хидросфери.

Вода је веома драгоцен и спада у ограничени ресурс. Она покрива 70.8% или $\frac{3}{4}$ планете. Од тога 97.3% је слана вода а само 2.7% слатка. Велики део слатке воде није доступан за коришћење јер се налази у смрзнутом стању на половима и планинским глечерима. На располагању за коришћење је само око 1% укупне количине слатке воде. Целокупна количина воде на Земљи представља хидросферу. Њу чине различите водене површине: океани, мора, језера, реке итд., а затим подземне воде, лед и снег поларних области и високих планина. Хидросфера на Земљи има већу површину од површине копна. Она заузима 70.8% од целокупне површине Земље. На океане, мора и лед Арктика и Антарктика отпада 99.96% воде, а на воду унутар копна само 0.04%.

Подземне воде могу бити тројаког порекла:

- од падавина из атмосфере, које се затим прихрањују инфилтрацијом и кондензацијом;
- од синтезе из водоника и кисеоника која се на тај начин издваја из унутрашњости Земље;
- конатно-слана вода која се издваја из морских или језерских седимената.

Вода се у природи налази у разним срединама и у различитим агрегатним стањима.

- У атмосфери (А) вода се налази у облику водене паре и ако би се кондензовала и расподелила по целој површини Земље, образовала би слој дебљине 2.54 cm или само на површини копна 10.16 cm.

- На површини Земље (X) вода се јавља у огромним количинама и ако би се равномерно расподелила, створио би се водени омотач дебљине око 2 000 m, рачунајући и велике ледене масе на половима.
- Испод Земљине површине (Л) вода испуњава поре и шупљине у стенама а налази се као везана и слободна: у облику водене паре и у течном стању. У стенама је распоређеност подземне воде неравномерна. Највеће количине налазе се у горњим деловима Земљине коре. Постоје различита мишљења до које дубине досежу подземне воде. Сматра се да се оне могу наћи на дубини и до 3.3 km испод површине и то са температуром од 100°C. Количине подземних вода су променљиве и оне би могле око Земље формирати слој дебљине од 60 m до 180 m.

Упоређивањем количине воде у атмосфери (А), хидросфери (X) и литосфери (Л), удео воде у природи би се могао приказати: $A : X : Л = 1 : 1\ 000\ 000 : 10$.

Према месту налажења, воде могу бити атмосферске, површинске и подземне, а према динамичком стању стајаће и текуће [2, 3].

Квалитет сирове воде у великој мери зависи од природних фактора и људских активности, као и регулације ширег сливног подручја, односно од водопривреде уопште. Вода у природи стално кружи, налазећи се у хидролошком циклусу. Наука која изучава постанак, кретање, физичка и хемијска својства подземних вода на свим дубинама Земљине коре – литосфере, према француском природњаку Ламарку, зове се хидрогеологија.

Кондензована водена пара чини атмосферску воду а јавља се у виду кише, росе, снега, града и леда. Она има у себи доста раствореног кисеоника и других гасова, мало минералних материја, веома је чиста али се пролажењем кроз ниже слојеве атмосфере може загадити органским и неорганским материјама. За пиће је неукусна, по тврдоћи је мека, па се користи за прање и пуњење котлова. Њена температура зависи од температуре ваздуха [2, 3].

У свом току површинска вода отапа састојке земљишта преко којег тече због чега је богата минералима и кисеоником али је и знатно загађена. Површинска вода је загађена и хемијски и бактериолошки. Количина раствореног кисеоника је мања уколико је загађење веће. На квалитет површинске воде утичу и отпадне каналске воде, а њена температура зависи од климатских услова. Процеђивањем падавина кроз пропусне слојеве земљишта све до додира са непропусним слојем настају подземне

воде. Њихов ток је у смеру нагиба терена. Подземне воде теку у два правца: за време кишног периода ка површини, у сушном периоду ка подземљу. Вода из плићких водоносних слојева је контаминирана, док је вода из дубљих водоносних слојева бактериолошки и хемијски исправна, евентуално обogaћена разним минералним састојцима (Fe, Mn...), гасовима, угљен-диоксидом, метаном и сл. Угљен-диоксид присутан у води утиче на отапање кречњачких стена, а самим тим вода постаје минерално богатија. Температура подземне воде може бити повећана [2, 3].

Водоснабдевање се врши из издани првог хидрогеолошког система. Она се налази у водоносном хоризонту који се простире од површине до првог непропусног слоја. На територији Војводине водоносни хоризонт се креће од 20 m до 100 m. На квалитет вода прве издани утиче терен. Оне могу бити

- сулфатно-хидрокарбонатне код леса и алувијалних терена и
- хлоридно-хидрокарбонатне код свих врста стена које учествују у градњи терена.

1.3.1. Залихе воде

Укупна количина воде на Земљи износи 26.6 трилиона тона. У литосфери се налази око 94.7% воде претежно везане за минерале (кристална вода, структурна вода), која се ослобађа само на високој температури. Осталих 5.3% воде се налази у хидросфери – воденом омотачу који чине океани, мора, језера, реке, потоци, акумулације, мочваре, ледене масе глечера, земљишна влага, подземна и атмосферска вода. Вода покрива 71% укупне површине Земље. Само 2.4% чини слатка вода која се може употребити за све људске потребе. Количина слатке воде је мала и налази се на свега 0.4% површине планете и 1% површине копна.

Слатка вода се највећим делом налази заробљена у леду на северном и јужном полу. Други, већи део, налази се у подземним водама. У земљишту, вода је везана капиларним силама (земљишна влага), али се јавља и као подземна река. Биолошки везана вода, у ткивима биљака и животиња, представља безначајну и малу количину, али вода коју одају биљке у току одвијања животних процеса, тзв. транспирациона вода, не може се занемарити. У атмосфери се такође налази значајан део слатке воде која спада у најчистије. Међутим, пошто се у последње време атмосфера интензивно загађује, квалитет ових вода се такође доводи у питање.

Највеће резерве површинских вода настају из падавина на површини копна и јављају се као основни извор настајања слатке воде. На површину наше планете у просеку

годишње доспевају падавине у слоју дебљине од око једног метра али су оне неравномерно распоређене. Негде је количина падавина веома велика. На пример, у неким областима Индије количина падавина у току године премашује 12 m, док у Перуанској и Либијској пустињи уопште нема падавина, а у Синаској пустињи годишње падавине износе свега 10-15 mm. Количина падавина је такође неравномерно распоређена и у току године. Она зависи од температуре и близине већих водених пространа [1].

У свету се данас троши око педесет посто расположивих залиха воде за пиће, а сматра се да би већ за две деценије потрошња могла достићи и 80% свих залиха. Зато је залихе воде за пиће потребно рационално користити, уз општи закључак да се на светске резерве воде дефинитивно не може гледати једнако као и на залихе нафте јер за нафту је већ познато неколико алтернативних решења док за пијаћу воду нема замене. УН сматрају да вода постаје све више стратешка сировина 21. века. Европска унија је усвојила заједничку основу управљања водама документом „Оквирна директива о водама ЕУ”, који многи популарно називају „европски устав о водама”. Кључни принцип тог документа изражен је тврдњом да „вода није комерцијални производ као неки други, него наслеђе које треба чувати и заштитити и сходно томе поступати” [1].

Уједињене нације су 2003. годину, због несташице и интензивног загађења залиха пијаће воде, прогласиле Међународном годином воде за пиће с циљем скретања пажње човечанству на потребу што хитније заштите њених светских залиха. Наглашена је реална могућност да се у будућности, на коју се можда и неће тако дуго чекати, ратови више неће водити због нафте или неких других политичких проблема него због воде!

Србија на својој територији има резерве површинских вода, али знатно веће количине долазе из суседних држава. Све ове воде отичу у правцу Црног, Јадранског и Егејског мора, при чему је највећа количина транзитних и других вода које Дунавом одлазе у Црно море.

На територији Републике Србије годишње просечно падне око 65 милијарди m³ воде. Од те количине 25%, односно око 16 милијарди m³, отиче, док се 49 милијарди m³ евапотранспирацијом враћа у атмосферу. На територију Србије дотиче још око 162.6 милијарди m³ воде, па је укупни отицај са територије Србије око 178.6 милијарди m³ воде. Ове транзитне воде имају велики удео (око 91%) у укупно расположивим водама и на њихово коришћење се мора рачунати. Најзначајније учешће у формирању расположивих вода на територији Србије од „спољних” вода имају Дунав са Дравом, Сава, Тиса и Дрина.

Пошто је квалитет „транзитних” вода веома неизвестан, а на њега не можемо значајно утицати, потребно је приликом избора решења дугорочне оријентације снабдевања водом узети у обзир ову „неизвесност”. Могућности заштите од загађивања ових водотокова су различите, што такође треба имати у виду приликом планирања глобалног снабдевања водом и избора ресурса. Поменуте транзитне воде су већ данас изузетно загађене (нпр. банатски водотоци) и не могу се користити за водоснабдевање становништва, а отежано је и њихово коришћење за потребе индустрије.

Најзначајнији ресурси вода за све кориснике у Србији су Дунав, Сава и Дрина, посебно преко алувијалних приобалних подземних вода и инфилтрационих изворишта подземних вода у приобаљу ових река. Веома значајна алтернатива за снабдевање водом становништва и индустрије је коришћење речних вода, као и непосредних и ширих простора око ових водотокова.

Зна се да су југозападни, источни и јужни делови Србије богатији водом него северни и централни. Будући да планинска подручја добијају већу количину падавина, они имају и веће коефицијенте отицања, са ових терена се јављају специфични отицаји већи од 15 l/s по km². У северним и централним деловима Србије, где преовладавају равничарски и брежуљкасти терени, специфични отицај је углавном мањи од 6 l/s по km². На просторима Војводине и у сливовима левих притока Велике Мораве и Колубаре регистрована је најмања издашност која износи од 2 l/s до 5 l/s по km². У деловима слива реке Бели Дрим регистрована је највећа издашност, где је специфични средњогодишњи отицај највећи код Дечанске Бистрице – 38.68 l/s по km², затим Ереника – 26.84 l/s по km², Призренске Бистрице – 25.87 l/s по km², Пећке Бистрице – 23.20 l/s по km².

Само део наведених малих вода може се користити за потребе водоснабдевања становништва и то са простора који су заштићени од загађивања, односно тамо где се може постићи задовољавајући квалитет водног ресурса и где је ризик од загађења сведен на прихватљиви ниво. Коришћење ових вода у већем обиму изискује трансформацију природног протицаја у складу са потребама становништва и индустрије и осталих корисника, односно акумулирање вода.

Водоснабдевање становништва може се вршити и подземним водама. Подземне воде у Србији, заједно са вештачким прихрањивањем чине око 108 m³/s. Данас се експлоатише нешто преко 20% од укупне количине подземних вода, односно 1/3 од укупне количине подземних вода без прихрањивања.

На територији Србије коришћење подземних вода је највеће у ширем приобаљу реке

Саве и Дунава и у долинама Дрине и Велике Мораве, док је простор почев од ваљевског неогеног басена, преко чачанско-краљевачког и косовског, веома сиромашан подземним водама.

За водоснабдевање становништва и потребе прехрамбене индустрије најбитније су воде које настају на сопственој територији. И оне се уз повољне географске услове могу акумулирати, заштити од загађења, а применом одговарајућих мера њима се може успешно газдовати у циљу добијања квалитетног ресурса за водоснабдевање, посебно за производњу воде за пиће и прехрамбену индустрију [1].

У свакој земљи је због тога потребно донети стратегију коришћења водних ресурса која треба да дефинише начин коришћења, развој и управљање квалитетом и квантитетом површинских и подземних вода, уз задовољавање економских и социјалних потреба становништва и истовремено одржавање система животне средине. Површинске и подземне воде чине обновљив водни ресурс који карактеришу квалитет, квантитет и положај.

1.3.2. Кружење воде у природи

Вода се у природи стално креће. Тај хидролошки циклус карактеришу три фазе: атмосферске падавине, површинске и подземне воде, транспирација и евапорација воде (Слика 1.1.).

Главни извор воде на земљи чине падавине. Један део падавина испарава, други тече по површини, а трећи понире. Део воде који понире процеђује се кроз земљиште, одлази у дубину и тече као подземна вода. Подземна вода може да се појави на површини као извор или као мочваре, гејзири и сл. или се подземним током улива у реке, језера и мора. Из површинских водотокова и земљишта један део воде директно испарава док део који користе биљке испарава преко лишћа.

У зависности од геолошког састава тла, подземне воде се могу наћи на разним дубинама. Од дубине на којој се налазе и од филтрационе способности слоја земље кроз који понире, подземне воде могу бити веома загађене површинским водама или су пак од њих потпуно заштићене. Промена нивоа одземних вода у зависности од падавина указују на то да оне комуницирају са површином.

Подземне воде се лагано крећу а њихово кретање зависи од конфигурације земљишних слојева, и углавном се крећу ка великим површинским слојевима. Најквалитетнија пијаћа вода по саставу је подземна вода која се налази између водонепропусних слојева.



Слика 1.1. Кружење воде у природи (<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycleserbian.html>)

Земљиште има најзначајнију хидрисферну улогу јер оно распоређује и прераспоређује воду хидролошких токова.

Са целокупне Земљине површине годишње испари око $519\,000\text{ km}^3$ воде, иста та количина воде пада у облику атмосферског талога. У току године око $99\,000\text{ km}^3$ воде падне на копно, од чега знатан део одмах испарава (око $62\,000\text{ km}^3$) док остатак отиче потоцима, рекама у језера, мора или понире у Земљину унутрашњост [2, 3].

2. ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Истраживање обухвата поједине органохлорне инсектициде који се најчешће користе у заштити пољопривредних усева.

Истраживање је усмерено на анализу постојећег стања оптерећености пијаћих и отпадних вода физичко-хемијским параметрима и органохлорним инсектицидима.

Општи циљ истраживања је утврђивање вредности максимално дозвољених концентрација, односно нових квантитативних критеријума за сваки појединачни испитивани ОХИ који није нормативно уређен у нашој регулативи, као ни у регулативи ЕУ. Утврђивање ових вредности извршено је на основу узајамне зависности постојећих вредности максимално дозвољених концентрација за остале ОХИ у пијаћим и отпадним водама и познатих квантитативних показатеља токсичности (ЛЦ₅₀, ЛД₅₀).

Поред овога, циљ истраживања обухвата и изналажење најефикаснијег поступка пречишћавања вода контаминираних физичко-хемијским параметрима и органохлорним инсектицидима коришћењем активног угља.

Како би се остварили овако дефинисани циљеви истраживања, оно је реализовано по фазама:

- одређивање квалитативног састава вода;
- одређивање квантитативног састава вода, са посебним освртом на масене уделе испитиваних или укупних ОХИ, ради сагледавања утицаја вода на реципијенте и процене степена унапређења животне средине;
- утврђивање поступка пречишћавања вода од физичко-хемијских параметара и органохлорних инсектицида коришћењем најефикасније врсте активног угља;
- увођење новог квантитативног критеријума квалитета пијаћих вода који не постоји у нашој регулативи ни у директивама ЕУ, односно утврђивање вредности максимално дозвољених концентрација за сваки појединачно испитивани органохлорни инсектицид;
- резултати истраживања дали су потребне податке за пројектовање уређаја и постројења за пречишћавање вода од физичко-хемијских параметара и органохлорних инсектицида активним угљем и управљање радом и контролом ефикасности уређаја за пречишћавање вода.

3. ХЕМИЈА ВОДА

Вода у себи садржи многобројне растворене супстанце од којих зависе њен хемијски састав и минерализација. Порекло растварача и растворених материја у њима може да буде различито. У Земљину кору вода долази најчешће из атмосфере а растворене материје воде порекло углавном из површинских стена и земљишта [4].

3.1. ХЕМИЈСКИ САСТАВ ПРИРОДНИХ ВОДА

3.1.1. Гасови у природним водама

Природне воде најчешће у себи садрже велики број растворених гасова. Површинске воде у себи садрже кисеоник (O_2) и угљен-диоксид (CO_2), а подземне водоник-сулфид (H_2S) и метан (CH_4). У води дубљих хоризоната може се наћи и CO_2 у већим количинама. У свим природним водама увек се налази азот [4].

Одлучујућу улогу у формирању хемијског састава природних вода има кисеоник, који је јак оксиданс. Углавном настаје као продукт у процесу фотосинтезе а користи се за оксидацију органске материје и у процесу дисања живих организама. У природним водама раствореног кисеоника има у ограниченој количини – од 0 mg/l до 14 mg/l. Користи га већина организама који насељавају водена пространства па је он неопходан за њихов опстанак. Пошто је јак оксиданс, има важну санитарно-хигијенску улогу јер омогућава брзу минерализацију органских остатака.

Осим кисеоника, површинске воде најчешће садрже и угљен-диоксид, који се налази у води углавном у облику растворених молекула гаса CO_2 . У природним водама главни извор CO_2 је оксидација органске материје која се врши уз издвајање CO_2 . Ту спадају како дисање организама који живе у води, тако и биохемијско распадање и оксидација органских остатака. Постоји и угљен-диоксид неорганског порекла. Он настаје у већим количинама при вулканским ерупцијама. Природне воде садрже у једном литру од неколико десетих делова милиграма до 3-4 хиљаде милиграма угљен-диоксида. Минерализоване површинске воде (мора, слана језера) имају најмању концентрацију угљен-диоксида, а највећу концентрацију имају подземне и загађене отпадне воде, док у речним и језерским водама концентрација CO_2 ретко прелази 20-30 mg/l. Угљен-диоксид има веома велики значај за живот. Биљни свет га користи као извор угљеника

без кога у природним водама не би било живота. Он повећава растварајућу моћ воде и представља извор HCO_3^- и CO_3^{2-} јона.

Азот (N_2), који спада у инертне гасове, има важну улогу у хидрохемијским процесима, а у води се јавља посредно у облику јона NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- . Један део азота у површинским водама је пореклом од азота из ваздуха који се раствара у површинским водама. Поред атмосферског азота у природи је широко заступљен азот халогеног порекла, који настаје у процесу денитрификације.

Подземне воде садрже метан (CH_4), који је најраспрострањенији гас. Гасовита фаза подземних вода најчешће у себи садржи азот, угљен-диоксид или метан. Главни извор настанка метана су дисперзне органске материје у стенама. Метан се у мањим количинама налази и у доњим слојевима језера, где се издваја из муља при разлагању органских остатака.

Подземне воде су богате и водоник-сулфидом (H_2S), који настаје као производ разлагања беланчевинастих материја богатих сумпором па се због тога често налази у доњим слојевима водених акумулација где долази до труљења органских остатака. У дубљим деловима језера и мора, где нема размене воде, често се образује водоник-сулфидна зона. Водоник-сулфид се у рекама запажа само при дну, и то углавном у зимском периоду, када је отежана и смањена аерација површине воде. Присуство водоник-сулфида у површинским водама је показатељ њене јаке загађености и анаеробних услова [4].

3.1.2. Јони у природним водама

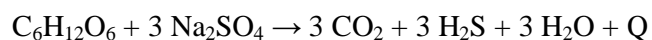
Природне воде, осим гасовима, богате су и јонима Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и K^+ , који чине главнину минералног састава вода. Присутни јони одређују хемијски тип воде и чине макрокомпоненте воде. Ако су јони присутни у малим количинама, они чине микрокомпоненте у водама и не детерминишу хемијски тип воде. Велики број компонената растворених у води има прелазни положај између макро и микро компонената. Прелазну групу чине следећи јони: H^+ , NH_4^+ , NO_3^- и H_2SiO_3 .

Веома је споран однос калијумових јона (K^+) према броју главних јона. Калијумови јони у подземним и површинским водама имају другостепени положај, док у атмосферским талозима играју главну улогу.

Један од најважнијих јона који има велику миграциону способност, односно способност за премештање, јесте јон хлора (Cl^-). Његова миграциона способност

потиче од физичко-хемијских константи хлорног јона и зависи од услова средине у којој се врши миграција. Најзначајнији су по томе што не граде тешко растворљиве минерале и не адсорбују се на колоидним системима, са изузетком црвенице влажних тропа. Јони хлора се не акумулирају биогеним путем. Хлорне соли Na, Mg и Ca имају веома високу растворљивост, па јони хлора лако мигрирају са водом. Налазе се у свим природним водама у различитим количинама, почев од присутности у траговима па до неколико стотина грама у литру. У водама које су слабо и умерено минерализоване јони хлора се по квантитету обично налазе на трећем месту. Њихов садржај расте са повећањем минерализације. У веома минерализованим водама јони хлора као и сулфатни јони заузимају квантитативно прво или друго место. У веома минерализованим водама они су доминантни. Најпознатија вода која спада у хлоридну класу вода је морска. Хлор је присутан и у Земљиној кори и према Виноградову, има га око 0.017%. Хлорни јони у природним водама углавном потичу од халита (силвина) (NaCl), који је расејан у стенама или се налази у природним лежиштима. Распадање магматских стена такође може бити извор хлора у води, као и атмосферски талози који садрже извесну количину тог јона. Природне воде у сувљим регионима добијају хлор при растварању солончака. Извор хлора у водама су такође и вулканске ерупције. Хлор у подземним водама може потицати и из природних и индустријских отпадака.

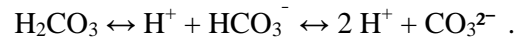
Јони који су веома мобилни, али мање од хлорних, јесу сулфатни јони (SO_4^{2-}). Сулфатни јони се не адсорбују на земљишним колоидима. Адсорпција сулфатног јона је могућа само у влажним тропима на позитивним хидроксидима Fe и Al. Присуство Ca^{2+} јона у води ограничава садржај SO_4^{2-} у природним водама јер са SO_4^{2-} граде мало растворљив CaSO_4 . Минерализоване воде са малим садржајем калцијума имају концентрацију SO_4^{2-} од неколико десетина грама у једном литру воде. У водама које немају кисеоника (у анаеробној средини) сулфатни јони су непостојани и редукују се до водоник-сулфида. Редукцију сулфата у присуству органске материје врше бактерије по једначини:



Овај процес се назива десулфатизација и при њему се у води повећава садржај H_2S и CO_2 , а смањује садржај SO_4^{2-} и појављује се сода, при чему вода из другог типа (по класификацији Олега Александровича Алекина) прелази у први. Сулфатно-калцијумове воде при десулфатизацији не дају соду. Сулфатни јон је један од важнијих састојака природних вода. Површинске и подземне воде на мањим дубинама скоро увек садрже сулфате, док воде без кисеоника на већим дубинама не садрже сулфате.

Главни извор сулфата у води су седиментне стене чији састав чине гипс и анхидрит. И сулфиди Земљине коре од вулканских ерупција који се оксидују до сулфата су такође њихов значајан извор. Кишница је мањи извор сулфата. Део сулфата у води се добија при разлагању индустријских и комуналних отпадних вода [4].

Важне компоненте састава природних вода чине хидрокарбонатни и карбонатни јони који настају као продукти угљене киселине. У води се налазе у динамичкој равнотежи саме угљене киселине и њених јона у одређеном квантитивном односу:



рН вредност воде зависи од присуства одређеног облика угљене киселине.

Карбонатне стене су главни извор бикарбонатног и карбонатног јона (кречњаци, доломити, лапорци).

Атмосферски и подземни ваздух су стални извор угљен-диоксида у природним водама. У земљишној атмосфери микробиолошки процеси знатно повећавају садржај угљен-диоксида. Сматра се да ваздух земљишта има до 1%, па чак и више угљен-диоксида. Количина угљен-диоксида зависи од дубине, па тако на дубини од 6 m достиже 7%.

Прво место по распрострањености катјона заузима натријум (Na^+). Соли натријума су лако растворљиве, што чини његову миграциону способност веома великом. По концентрацији, у водама ниске минерализације, натријум најчешће заузима треће место, а при распадању еруптивних стена често се срећу слабо минерализоване воде натријумове групе. Са повећањем минерализације концентрација натријума расте у водама, тако да је у водама са минерализацијом од неколико грама по литру натријум најзаступљенији катјон. Катјони натријума чине око 84% масе свих катјона морске воде. Садржај натријума у Земљиној кори износи 2.5% по маси. Силикати и продукти распадања еруптивних стена су главни извор натријума у земљиној кори. Важан извор натријума у водама су лежишта његових соли, углавном камене соли, и расејана су у земљишту, као и супстрати његових једињења (кристалићи минерала халита, мирабилита и др.). Натријум као једновалентан јон из адсорптивног комплекса земљишта истискују јони калцијума и магнезијума, што повећава његов садржај у природним водама [4].

По својим хемијским особинама и садржају, калијум (K^+) је у Земљиној кори сличан натријуму. Као и натријум, калијум гради лако растворљива једињења са анјонима (KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3). Садржај калијума у природним водама је мали и креће се од 4% до 10% од садржаја натријума. Он се често мења у зависности од локалних услова.

Калијум има слабу миграциону способност, која је углавном условљена великим биолошким потребама живих организама, посебно биљака, за овим елементом. Атмосферски талози имају знатно већу концентрацију јона калијума него други облици природних вода.

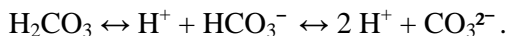
Најважнији међу алкалним и земноалкалним металима је калцијум (Ca^{+2}). Најзначајнији извор калцијума су стене богате кречњацима, лапорцима, где садржај може прећи 10% (максимално 40%). Жива материја има средњи садржај калцијума 0.5%. Калцијум активно учествује у биолошким процесима. Након изумирања организама он прелази у минерални облик и доспева у земљиште, па је земљишни раствор по правилу калцијумов. Њега највише има у адсорптивном комплексу земљишта и супстрата.

У алкалне и земноалкалне метале спада и магнезијум (Mg^{+2}), који је по својим хемијским особинама сличан калцијуму, али миграциона способност ових елемената је различита. Биолошка активност магнезијума је мања него калцијума. Магнезијум се везује слабије од калцијума у адсорптивном комплексу и он улази у састав многих секундарних силиката. Магнезијум је присутан скоро у свим природним водама, али се ретко среће у водама као доминантан јон. Калцијум обично преовладава у слабо минерализованим водама, а натријум у јако минерализованим. Магнезијум у воду доспева првенствено растварањем доломита, лапорца или производа распадања базних, ултрабазних и других стена.

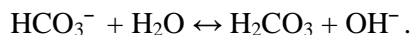
3.1.3. Водоник у природним водама

Садржај водоника (H_2) у природним водама је веома низак, иако је водоник најраспрострањенији хемијски елемент у васиони. Његов садржај може бити веће вредности само у водама које су јако киселе. Једна од важних карактеристика природних вода је концентрација јона водоника јер водоникови јони играју битну улогу у хидрохемијским процесима, а и хемијски састав подземних вода зависи од активног учешћа водоникових јона. Особине киселина зависе од присуства позитивно наелектрисаних јона водоника. Концентрација водоникових јона изражава се негативним логаритмом и обележава се симболом рН. Све реакције, било киселе, било алкалне, изражавају се концентрацијом водоникових јона. Вредност рН воде се креће од 0 до 14. Ако је рН = 7, реакција воде је неутрална, при рН < 7 кисела, а при рН > 7 алкална [4].

У природним водама рН вредност зависи од садржаја разних облика угљене киселине и њених јона у њима. У води угљена киселина дисосује уз образовање водоникових јона:



Она спада у слабе киселине и у нормалним условима дисосује незнатно. Дисоцијацијом бикарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ у природним водама повећава се концентрација HCO_3^- , а то доводи до смањења концентрације H^+ јона (повећања рН) и повећања алкалне реакције, тј. појављују се OH^- јони према једначини хидролизе:



Ако је садржај угљен-диоксида у површинским водама мали, оне су слабо алкалне. Воде са повећаним садржајем CO_2 и релативно малом количином HCO_3^- имају рН мању од 7. Главни извори јона водоника су хуминске киселине из земљишта и из шумске стеље, као и муљевите воде, тако да су подземне воде шумске зоне слабо киселе.

Хидролизом соли тешких метала настају киселе воде. Оксидацијом сулфида Fe , Cu , Pb и других метала настају сулфати који се хидролизом разлажу.

Природне воде имају рН вредност 0.45–1 и 8–11.5. рН вредност већине природних вода се креће од 6 до 8.5. Присуство слободне сумпорне или ређе хлороводоничне киселине изазива ниску рН вредност у водама (0.45–3.0), док термалне воде имају повећане рН вредности (до 11.5).

Према рН вредностима природне воде се деле на неколико група.

Подземне воде се деле на:

- јако киселе воде (рН < 3);
- киселе воде (рН 3–5);
- слабо киселе воде (рН 5–6.5);
- неутралне воде (рН 6.5–7.5);
- слабо алкалне воде (рН 7.5–8.5);
- алкалне воде (рН 8.5–9.5);
- јако алкалне воде (рН > 9.5).

Према заступљености силицијум (Si) се у Земљиној кори налази на другом месту, после кисеоника. Он је саставни део природних вода. Садржај силицијума у површинским водама је мали због веома мале растворљивости силикатних минерала [4].

Подаци о облицима једињења у којима се Si налази у раствору до сада су непотпуни и недовољно тачни. Воде садрже Si у раствореном стању у облику Si и

полисилицијумових киселина, као и у облику колоида $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Силицијумова киселина је грађе ортосилицијумове киселине H_4SiO_4 . Она при дисоцијацији гради низ производа а најзначајнији за природне воде је јон H_3SiO_4^- :



pH вредност воде диктира садржај H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- . У водама које имају неутралну или слабоалкалну pH вредност сва H_4SiO_4 се налази у нејонизованом стању, а у водама са јако киселим вредностима pH преовладава јонски облик.

Силицијум у Земљиној кори је главни извор те компоненте у природним водама. Речне воде имају садржај силицијумове киселине у границама од 10 mg/l до 20 mg/l, морске и океанске од 0.5 mg/l до 3.0 mg/l, подземне од 20 до 40, па и до 2 000-3 000 mg/l. Повећање температуре воде утиче на повећање растворљивости силицијума у њој, а растворљивост се такође повећава и у високоминерализованим, јако алкалним и јако киселим водама и у присуству угљен-диоксида. Највећу забележену концентрацију Si имају термалне воде, као и воде у областима вулканских активности, угљенокиселе минералне воде и јако алкалне и јако киселе воде [4].

3.1.4. Азотна и фосфорна једињења у природним водама

Природне воде у себи садрже и биогене елементе од којих су најзначајнији азот и фосфор. Они улазе у састав ткива свих живих организама. Од интензитета биохемијских и биолошких процеса који се одвијају у тим акумулацијама зависи концентрација биогених елемената. Азот је један од важних показатеља загађености воде.

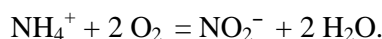
Природне воде садрже азот у облику разних неорганских и органских једињења. Неорганска једињења чине амонијачни (NH_4^+), нитритни (NO_2^-) и нитратни (NO_3^-) јони. Они прелазе један у други, па се због тога разматрају заједно [4].

Органска једињења богата азотом су углавном аминокиселине и беланчевине, ткива организама и производи њиховог распадања. Изумирањем организама и распадањем производа њихове животне активности настаје велика количина органских једињења богатих азотом. У природним водама се налазе органска једињења богата азотом у најразличитијим облицима који настају при биолошким процесима и биохемијском распадању остатака организама.

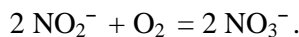
Процесом регенерације биогених елемената назива се прелаз сложених органских облика азота у простије неорганске, минералне облике. Овај процес се одвија

биохемијским распадањем органских азотних једињења, а брзина процеса је различита. Најбржи је код материја које излучују живи организми: фекалије, полупреврела храна водених животиња и сл., а спорији код сложених беланчевинастих једињења.

Трансформацијом органских азотних једињења у неорганска једињења настаје као крајњи продукт амонијак. Амонијак је непостојан у присуству кисеоника. Кисеоник и присутне бактерије га оксидују у нитрите и нитрате. Процес се одвија у две фазе. У првој фази долази до преласка NH_4^+ у NO_2^- , а тај прелазак се врши под утицајем бактерија нитрификатора по једначини:

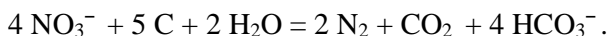


Процес нитрификације се наставља оксидацијом нитритних јона уз присуство других бактерија до нитрата:



Процеси нитрификације су егзотермни и одвијају се само под аеробним условима, а енергију која се при томе ослобађа користе бактерије за свој развој. Као крајњи производ минерализације органске материје настају нитратни јони.

Ако нема кисеоника, одвија се процес денитрификације, што доводи до смањења везаног азота у водама, при чему азот прелази у слободно стање:



Процесом денитрификације везани азот, који је неопходан живом свету, прелази у слободно стање и дифундује у атмосферу, што има негативан значај за развој организама. Азотна једињења у води стално круже на следећи начин:



У атмосфери нитрати настају при електричним пражњењима. У атмосфери при јаким пражњењима азот се такође једини са кисеоником и гради оксиде NO и NO_2 . Киша доноси извесну количину нитрата на површину земљишта. Највећа количина нитрата у земљишту настаје разлагањем органске материје. Сваке године од биљних остатака у земљиште доспевају десетине и стотине килограма органског азота који микроорганизми у земљишту трансформишу у амонијачни, а он се нитрификационим процесима претвара у нитрите и нитрате.

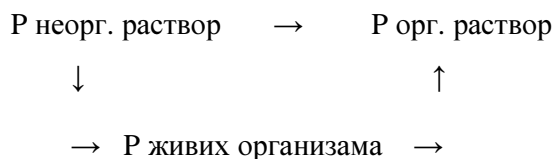
У површинским водама главни извор нитрата је земљишни покривач. У слатким водама нитрати се не акумулирају, јер их биљке искоришћавају. Садржај нитрата у тим водама зависи од односа између прилива и искоришћавања од стране биљних организама. Један од важних извора азота су индустријске, а нарочито комуналне отпадне воде, као и вештачка ђубрива.

Инфилтрацијом површинских и подземних вода нитрати доспевају у подземне воде. Подземне воде су загађеније нитратима од површинских јер у подземним водама нема потрошача нитрата – живог света.

Природне воде садрже и растворени фосфор у облику разних неорганских и органских једињења – органски фосфор, при чему се органски фосфор налази како у раствореном, тако и у колоидном стању.

У природним водама неоргански фосфор се налази у облику H_2PO_4^- , и то углавном у киселим водама и као HPO_4^{2-} у неутралним и алкалним водама [4].

Размена фосфора између његових неорганских облика, с једне стране, и живих организама, с друге, јесте основни чинилац који одређује његову концентрацију. Процесом фотосинтезе и разлагања органске материје врши се размена фосфора. Кружење фосфора у природи се одвија на следећи начин:



Фитопланктони и више водене биљке користе фосфате за свој раст и развој, тако да при великом смањењу концентрације фосфора, које се дешава при интензивној фотосинтези, раст и развој биљака опада. При разлагању органске материје и у процесу животне активности бића већи део фосфора који су користиле биљке и животиње враћа се у воду.

Неоргански фосфор у природним водама углавном потиче од различитих облика фосфата калцијума (апатита) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, који су распрострањени у еруптивним и седиментним стенама. Због ниске растворљивости фосфорних једињења и његове интензивне адсорпције од стране живих бића, фосфор се у природним водама налази у незнатним количинама. Повећана концентрација фосфора указује на разлагања сложених органских материја и на загађеност природних вода [4].

3.1.5. Органска једињења у природним водама

Природне воде у себи садрже и извесну количину органске материје. Органска једињења се састоје из угљеника, кисеоника и водоника који чине 98.5% њихове масе.

Осим тога, у њима су у малим количинама присутни азот, фосфор, калијум, калцијум и многи други елементи.

По својој природи органска материја се може поделити на ону која чини састав живих бића у води и на органску материју која настаје као продукт животне активности и разлагања изумрлих организама. Разликују се и биогене материје које настају као продукти животне активности водених организама. То су једињења азота NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.

Органске материје које се налазе у природним водама са санитарно-хигијенског становишта деле се на две групе:

- прву групу чине продукти распадања биљних и животињских остатака, при чему настају разне органске киселине и друга сложена органска једињења која нису отровна и у хигијенском смислу штетна;
- другу групу чине продукти разлагања отпадака који доспевају у воду заједно са комуналним отпадним водама. Они омогућавају развој неких микроорганизама који проузрокују обољења па су због тога у пијаћој води недопустиви. Присуство азотне киселине, амонијака, водоник-сулфида и сл. показатељи су таквог загађења.

Органске материје имају веома сложен хемијски састав који зависи од њиховог порекла. У раствору органска материја се налази у колоидном стању, у облику молекула, и у суспендованом стању. Органска материја која се налази у природним водама одређује се из разлике сувог остатка и губитка при жарењу. Садржај органске материје се одређује и као оксидативност воде која представља количину кисеоника у милиграмима која се троши на њену оксидацију у једном литру воде. Постоји одређивање перманганатне оксидативности у киселој средини и бихроматна оксидативност које карактеришу квалитативно различите компоненте органских материја [4].

Оксидативност површинских вода је виша него подземних. Чисте планинске реке и језера имају оксидативност 2–3 mg O_2/l , равничарске реке 5–12 mg O_2/l , док реке са мочварним дотоком имају десетине mg O_2/l . Подземне воде имају оксидативност неколико десетих или стотих делова милиграма на један литар. Воде нафтних налазишта су изузетак и оне имају високу оксидативност, достижући десетине и стотине милиграма кисеоника на литар воде. Доста високу оксидативност имају и

подземне воде које су загађене отпадним водама или у које дотиче вода из мочвара (десетине милиграма кисеоника на један литар воде).

Природне воде се могу обogaћивати органском материјом из три извора:

- органским материјама које потичу споља, са водоснабдевајуће површине;
- органским материјама које настају у самој акумулацији;
- органским материјама које су уграђене у водоносном хоризонту.

Основни извор великих количина органских материја у густо насељеним и индустријски развијеним областима чине индустријске и комуналне отпадне воде [4]. Минерализација је процес разлагања органске материје у природним водама. За разлагање остатака организама и продуката њихове животне активности и за обнављање низа елемената у води (C, P, N и др.), неопходних за живот бића у води битна је минерализација.

3.1.6. Микроелементи у природним водама

Микроелементи су елементи чији садржај у води износи мање од 10 mg/l. То су бром, јод, флуор, литијум, рубидијум, стронцијум, баријум, арсен, молибден, бакар, кобалт, никал, радиоактивни елементи, злато и др.

У води има мало микроелемената али њихова улога у животним процесима је веома велика. Микроелементи спадају у биолошки активне материје. Природне воде, богате или сиромашне микроелементима, изазивају код људи или животиња ендемска обољења. Мала количина или недостатак јода у води, ваздуху, земљишту и биљкама изазива ендемску гушавост.

Обољење зуба каријес настаје услед недостатка флуора у води за пиће, а вишак флуора се манифестује као обољење флуороза.

Повећани садржај никла у појединим рејонима, као у Казахстану, доводи до тога да стока губи вид, док повећани садржај бора у земљишту и води Прикаспијске равнице изазива тешко желудачно-цревно обољење код оваца, а повећан садржај селена у трави изазива поремећај у расту и развоју рогова, копита као и нека друга обољења.

Микроелементи се у раствору налазе у различитим облицима. Природне воде садрже микроелементе у облику суспензије, колоида (хидроксида метала), у облику комплекса образованих са хумусом и другим органским киселинама, у облику недисосованих молекула (CuSO_4), полудисосованих (CuCl^+), слободних јона (Cu^{+2}) итд.

Микроелементи у природним водама су заступљени у малим количинама, па се њихова концентрација изражава у $\mu\text{g/l}$.

Земљина кора садржи бром (Br) у незнатним количинама, и то углавном у раствореном стању. Природне воде садрже далеко мање брома од јона хлора. Пресне воде садрже најниже количине брома, од 0.001 mg/l до 0.2 mg/l . Минералне воде имају релативно велике количине брома, од 10 mg/l до 50 mg/l , а воде неких сланих језера до 900 mg/l . У подземним водама садржај брома расте са порастом минерализације. Највеће количине брома налазе се у сланим нафтним лежиштима и у јаким растворима лежишта соли [4]. Природне воде имају јода (J) много мање него брома. Подземне пресне воде имају концентрацију јода која се изражава само стотим и хиљадитим деловима милиграма у једном литру. Река Дон садржи 0.009 mg/l , а морска вода има 0.05 mg/l јода. Слана језера немају јода. Воде нафтоносних налазишта имају јод у већим количинама.

Недостатак јода у исхрани код човека изазива ендемску гушавост, односно обољење штитне жлезде. Садржај јода у земљишту и поврћу диктира садржај јода у подземним водама па се по њему може судити о вредности нивоа јода и о обољењу гушавости. Најраспрострањеније обољење гушавости у СССР-у запажа се у Украјини, где је садржај јода у подземним водама мањи од $0.001\text{--}0.002 \text{ mg/l}$ (Карпати).

Како мале концентрације флуора (F), мања од 0.01 mg/l , тако и велике, веће од 1.5 mg/l , изазивају обољење зуба. Количина флуора у води река, језера и артерских бушотина варира од $0\text{--}0.3 \text{ mg/l}$. Вода реке Неве садржи око $0.04\text{--}0.087 \text{ mg/l}$ флуора, Волге $0.1\text{--}0.3 \text{ mg/l}$, Дона 0.3 mg/l , реке Москве $0.12\text{--}0.16 \text{ mg/l}$, Јенисеја 0.09 mg/l . У подземним водама количина флуора ретко достиже $1\text{--}1.5 \text{ mg/l}$, а само изузетно $5\text{--}6 \text{ mg/l}$. Морска вода садржи флуора око 1 mg/l . А неки минерални извори (Ахен) имају концентрација флуора до 31.8 mg/l .

Најзаступљенији елемент у Земљиној кори је гвожђе (Fe). Гвожђе има мале миграционе способности па је концентрација гвожђа у природним водама незнатна, због чега се оно сврстава у микроелементе. Јавља се у облику двовалентног (Fe^{+2}) и тровалентног (Fe^{+3}). Двовалентно гвожђе мигрира највише у киселим водама, при $\text{pH} < 5.5$, слабије у неутралним, а слабо у алкалним водама [4].

Оксид двовалентног гвожђа (Fe^{+2}) у присуству слободног кисеоника је непостојан и лако прелази у тровалентни оксид гвожђа (Fe^{+3}), који има мању миграциону способност. Реакција $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ је веома распрострањена у природи. Оксидација Fe^{+2} у многим случајевима се врши и уз помоћ феробактерија. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ је веома слабо

растворљив: при $\text{pH} = 4$ износи око 0.05 mg/l , а при вишим pH вредностима садржан је у хиљадитим и још мањим деловима mg/l .

У подземним водама је заступљено тровалентно фери гвожђе, а његов садржај може достићи 1 mg/l . Постоје киселе воде са $\text{pH} = 4$, где је количина фери гвожђа (Fe^{+2}) неколико десетина, па и стотина mg/l и оне углавном настају оксидацијом сулфида гвожђа.

У групу земноалкалних метала спада и микроелемент стронцијум (Sr). Природне воде имају ниску концентрацију стронцијума због слабе растворљивости његових једињења са сумпором. Слатке воде имају концентрацију стронцијума много нижу од 1 mg/l и она се изражава у $\mu\text{g/l}$.

Иако је по хемијским особинама близак калцијуму, стронцијум се разликује по свом биолошком деловању на организме. Повећан садржај тог елемента у земљишту, води, прехранбеним производима изазива урвску болест, која је најпре била запажена у источном Забајкаљу (СССР), у басену реке Уров. Болест се манифестује тако што код животиња наведене области оболевају зглобови, а тело добија наказни изглед.

У природним водама најважнији извор стронцијума су неки минерали. Највећу количину стронцијума садрже гипсоносне наслаге [4].

Природне воде скоро увек садрже никал (Ni) као микроелемент. Речне воде имају никла око $3 \mu\text{g/l}$. Код подземних вода, у које дотичу руде никла, концентрација никла понекад достиже до 20 mg/l . Од повећаног садржаја никла у сточној храни у Казахстану (СССР) стока ослепи.

Микроелемент кобалт (Co) се налази у природним водама ређе него никал, због мање миграционе способности и малог садржаја површинских минерала кобалт спада у биолошки активан елемент. Недовољан садржај кобалта у земљишту, проузрокује недовољан садржај кобалта и у биљкама, што изазива малокрвност код животиња.

Радиоактивне елементе карактерише нестабилност њиховог језгра, нуклеуса, због чега се они непрекидно распадају и од њих настају други елементи или изотопи тих елемената, као и радиоактивно зрачење. Најзначајнији радиокативни елементи су уран и радијум. Уран има токсично дејство тако да садржај урана у води за пиће не сме бити већи од $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$.

Радијум настаје од урана, његова полупериода распада износи 1590 година. У природним водама количина радијума варира од $n \cdot 10^{-14} \text{ g/l}$ до $n \cdot 10^{-8} \text{ g/l}$. Радијум је токсични елемент и у води за пиће његов садржај не сме да пређе $5 \cdot 10^{-11} \text{ g/l}$.

При атомским и термонуклеарним пробама, као и од отпадака атомске индустрије и централа, настају радиоактивни елементи вештачког порекла који доспевају у атмосферу [4].

Са атмосферским талозима радиоактивни елементи доспевају на површину земље и у водене акумулације (басене). Инфилтрацијом кроз земљиште и површинске стене већи део радиоактивних елемената се адсорбује. Радиоактивне материје као стронцијум-90, доспевају са водом или храном у тело човека и животиња, где се акумулирају у коштаном сржи и нарушавају њену функцију стварања крви [4].

3.2. КЛАСИФИКАЦИЈА ПРИРОДНИХ ВОДА ПО ХЕМИЈСКОМ САСТАВУ И МИНЕРАЛИЗАЦИЈИ

Досад је објављено неколико десетина класификација природних вода које се заснивају на различитим принципима и имају различиту примену и значај. До данас не постоји једна свеобухватна и универзална класификација. Највише се користе класификације Палмера, Алекина и др [4].

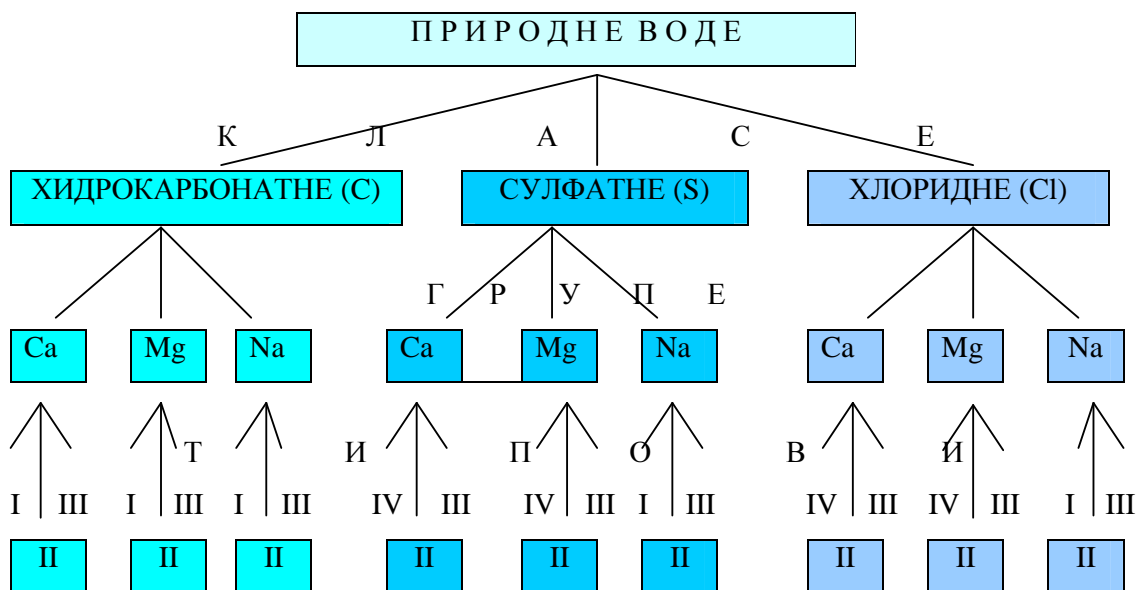
За површинске воде данас се највише користи класификација Олега Александровича Алекина. Ова класификација је објављена 1946. год., (Слика 3.1.). Заснива се на два принципа: принципу преовлађујућих јона и принципу односа између јона. Преовлађујући јони по Алекину су јони са највећим релативним садржајем у процентима прерачунато на количину материје у еквивалентима.

Природне воде у зависности од преовлађујућег анијона деле се на три класе:

- класу хидрокарбонатних вода,
- класу сулфатних вода и
- класу хлоридних вода.

Ове три класе су издвојене на основу хидрохемијског карактера воде. Слабо минерализоване воде река, језера и неке подземне воде чине хидрокарбонатну класу а високо минерализоване воде океана, мора и сланих језера чине класу хлоридних вода. По распрострањености и минерализацији воде сулфатне класе су на прелазу између хидрокарбонатних и хлоридних вода. Воде сулфатне класе воде порекло од различитих седиментних стена [4].

Према преовлађујућем катјону свака класа се дели на три групе: калцијумову, магнезијумову и натријумову. Свака од ових група подељена је на четири типа воде који су распоређени према количинском односу јона у еквивалентима.



Слика 3.1. Класификација површинских вода по Олегу Александровичу Алекину (М. Пантовић, 1991.)

Однос јона који је одговоран за први тип вода је $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Главне одлике овог типа вода су да су оне алкалне, меке, да настају при растварању производа распадања еруптивних стена које садрже знатну количину натријума и калијума. Овај тип вода може настати и реакцијом размене калцијума из воде и натријума у адсорптивном комплексу супстрата. Воде овог типа карактерише мала минерализација, изузев у језерима где нема отицања воде и оне имају веома високу минерализацију.

Однос јона који је одговоран за други тип вода је $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Порекло вода овог типа је из седиментних стена и продуката распадања базних стена. Речне воде, воде језера и подземне воде ниске и умерене минерализације спадају у други тип вода.

Однос јона који је одговоран за трећи тип вода је $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$. Воде трећег типа су генетички мешане и метаморфозирани. У трећу групу вода спадају воде океана, мора, лимана, многих сланих језера и већина јако минерализованих вода.

Однос јона који је одговоран за четврти тип вода је $\text{HCO}_3^- = \text{O}$, тј. воде овог типа су киселе. У овај тип вода спадају само воде сулфатне и хлоридне класе. Воде рудника, ритске, барске, вулканске, као и воде јако загађене индустријским отпадним водама спадају у четврти тип вода [4].

Класе, групе и типови у наведеној класификацији се означавају симболима. Симболом одговарајућег анјона означавају се класе: C – HCO_3^- , S – SO_4^{2-} , Cl – Cl^- , група се означава симболом катјона Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , а тип се означава римским бројем.

Минерализацијски интервали воде у природи су веома велики. Средња минерализација воде атмосферских талоба на северу је свега 10 mg/l, док је минерализација снега на Антарктику још нижа од 1 до 1.5 mg/l. Минерализација јако сланих вода се често изражава стотим деловима грама у једном литру. Минерализација подземних сланих вода неких артерских базена достиже од 500 mg/l до 600 mg/l.

Минерализација слатких – пресних вода изражава се у mg/l или g/l, сланих вода и расола у g/l или проценту.

Постоји велики број класификација вода према вредностима минерализације али најприхватљивија је Алекинова. Он предлаже поделу вода према вредностима минерализације у g/kg (%) на:

- пресне – слатке до 1,
- заслањене 1–25,
- са морском заслањеношћу 25–50 и
- јако заслањене – расоли > 50.

Класификација вода на слатке – пресне, по Алекину, заснована је на људском осећају укуса заслањености при концентрацији јона у води изнад 1 g/kg (1%). На минерализацији од 25 g/kg (25%) температура мржњења и максимална густина заслањених вода и вода морске заслањености се подударују, па је та минерализација узета као граница између заслањених вода и вода морске заслањености. Због тога што се у морима по правилу не налази више јона од 50 g/kg (50%), ова количина је узета као граница између морске заслањености сланих вода [4].

4. ВОДА ЗА ПИЋЕ

Најбитнији фактор за живот и здравље појединца и комуналних агломерација је вода. Она има велики хигијенски, епидемиолошки и биолошки значај за живот човека. Сунчева енергија и растворене неорганске материје у води стварају живу материју [2, 3].

Седамдесет процената организма одраслог човека чини вода. Дневне потребе за пијаћом водом у нашим климатским условима су 1.5 l зими, а 3 l лети.

Вода која се користи за људску употребу у природном стању или пречишћена, коју људи пију и користе за одржавање личне хигијене, припрему, производњу и стављање у промет животних намирница и предмета опште употребе јесте вода за пиће.

Од укупне количине експлоатисане воде 70% се користи за производњу хране. Пошто се број становника на земљи стално повећава, а потрошња воде расте и са порастом стандарда, поставља се питање „како обезбедити довољну количину воде за производњу хране и потребе становништва” [2, 3]. То се може постићи једино унапређењем пољопривредне производње, ефикаснијим и рационалнијим коришћењем воде и спречавањем загађења воде и животне средине. Вода за пиће мора бити хигијенски исправна, одређеног квалитета, који је регулисан Правилником о хигијенској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр. 42/98 и 44/99), који прихвата препоруке и норме Светске здравствене организације (СЗО) и Европске уније (ЕУ), а лабораторијска дијагностика почива на примени ISO стандарда [5].

4.1. ХЕМИЈСКИ КВАЛИТЕТ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ

За оцену хигијенске исправности воде за пиће најбитнији је њен хемијски квалитет јер свака супстанца неповољно утиче, у зависности од њене концентрације, дужине уношења и особина домаћина [2, 3]. Светска здравствена организација и Европска заједница су за поједине параметре предложиле своје директиве (Табела 4.1).

pH вредност је концентрација јона водоника и показује киселост или базност воде. Вода за пиће треба да има pH вредност у границама 6.8–8.5. Воде које су киселе су агресивне, потпомажу корозију и утичу на процесе кондиционирања воде. Карбонати, бикарбонати, хидроксиди, фосфати и силикати су одговорни за алкалитет воде.

Главни носиоци тврдоће воде су соли калцијума и магнезијума. Постоји карбонатна – пролазна и некарбонатна-сулфатна – непролазна тврдоћа. Може се изразити у

степенима немачке, енглеске или француске скале. 1 °dH је 10 mg CaO/l = 17.90 mg CaCO₃/l. Према тврдоћи воде се деле на:

- меке, до 4 °dH;
- слабо до средње тврде, од 8 °dH до 12 °dH и
- врло тврде – 20 °dH.

Тврде воде нису пожељне за пиће, као ни за употребу у индустрији.

Табела 4.1. Критеријуми квалитета воде

Параметар	Јединица	WHO GL*	ECD GL**	ECD MAC***
Температура	°C		12	25
Растворени O ₂	% сатурације		> 75 површ. воде	
pH		6.6>>8.5	6.5<<8.5	5.5<<9.5
Укупне растворене материје	mg/l	1 000		1 500
Тврдоћа	mg/l CaCO ₃	500	> 150 ако су меке	
Алкалинитет	mg/l CaCO ₃		50 ако су мека	
Алуминијум	mg/l	0.2	0.05	0.2
Кадмијум	mg/l	0.005		0.005
Хром	mg/l	0.05		0.05
Бакар	mg/l	1	0.1	3
Фвожђе	mg/l	0.3	0.05	0.2
Манган	mg/l	0.1	0.02	0.05
Натријум	mg/l	200	20	150
Олово	mg/l	0.05		0.05
Цинк	mg/l	5	0.1	5
Хлориди	mg/l	250	25	400
Нитрати	mg/l NO ₃	45	25	50
Нитрити	mg/l NO ₂	-		0.1
Сулфати	mg/l	400	25	250
Боја		15	1	20
Мутноћа	NTU	5	0.4	4
Алфа активност	Bq/l	0.1		
Бета активност	Bq/l	1		

*WHO GL-Gyideline 1

**ECD GL-EC Direktive 2 Gyide Level Concentration

***ECD MAC-EC Direktive Maximym Admissible Concentration

Оксидативност је укупан садржај органских и неорганских материја које реагују са јаким оксидансима. Представља количину кисеоника (mg/l) потребну за оксидацију. Мерило присуства органске материје у води за пиће је азот у облику амонијака, нитрата и нитрита. О постојању свежег фекалног загађења, уколико се искључи његово геолошко порекло, говори нам присуство амонијака. Амонијак се може налазити у подземној и у површинској води као нејонизован NH₃ и јонизован NH₄⁺. Разлагањем

органичних материја до нитрата као продукти јављају се нитрити.

Уколико у води за пиће има хлорида преко 200 mg/l, то је знак фекалног загађења, уколико се искључи његово геолошко, неорганиско порекло или близина мора.

Температура воде, њен састав, начин припреме, хемијски или биолошки процеси у њој су одговорни за концентрацију у њој раствореног кисеоника. Микробиолошка редукција нитрата до нитрита и сулфата до сулфида доводи до појаве мириса у води за пиће, док повећана концентрација двовалентног гвожђа у води настаје услед смањења концентрација у њој раствореног кисеоника.

Вода која у себи има угљен-диоксида у малим количинама је пријатног укуса, а присутност угљен-диоксида у већим количинама чини воду агресивном. Угљен-диоксид се може наћи у слободном или везаном стању, са карбонатима.

Знак органског загађења воде за пиће је и присуство сумпор-водоника који даје води мирис покварених јаја. Настаје редукцијом аорганичних једињења.

На органско загађење воде за пиће указује и повећана потрошња KMnO_4 . Органична материја из воде за пиће троши кисеоник из KMnO_4 , па се на овај начин доказује присуство органске материје у води за пиће.

Арсен у води за пиће може бити геолошког порекла или из отпадних и атмосферских вода. Неорганички арсен је хумани карциноген (група 1 по IARC²).

У најзначајније микроелементе који се налазе у води за пиће спадају јод и флуор. Воде за пиће у себи садрже више флуора него јода. Концентрације флуорида у води за пиће се креће испод 0.5 mg/l али подземне воде могу да га садрже и до 10 mg/l. Ниске концентрације флуора у води за пиће са епидемиолошког становишта изазивају појаву каријеса код људи и деце. Због тога је у СР Србији уведен закон о флуорисању. Воде за пиће које имају флуора мање од 0.8 mg/l морају се флуорисати од стране јавних комуналних предузећа уколико снабдевају водом више од 20 000 становника. Вода за пиће треба да садржи флуора од 0.8 mg/l до 1.2 mg/l.

Вода за пиће може у себи садржати и метале који у њу доспевају из тла или водоводних цеви. Воде нашег подручја имају веома висок садржај гвожђа, нарочито ако се ради о води из бушених и рени бунара. Оно се најчешће јавља као ферохидрокарбонат, који у контакту са ваздухом прелази у нерастворни ферихидроксид, који је погодан за развој феруминозних бактерија. Феруминозне бактерије мењају органолептичка својства воде за пиће која постаје рђастожуте боје,

² IARC- Интернационална агенција за истраживање карцинома

металног укуса а опрано рубље у таквој води постаје мркожута. Услед употребе оловних цеви у води за пиће се јавља олово. Преко отпадних индустријских вода жива доспева у површинске воде, где се под дејством анаеробних бактерија претвара у токсичне облике који доспевају у воду за пиће.

Присуство детерџената у води за пиће је знак њене контаминације индустријским или кућним отпадним водама. Детерџенти се могу наћи и у флашама за узорковање уколико оне нису хемијски добро опране.

Присуство фенола у води за пиће указује на њену контаминацију индустријским отпадима. Непријатан мирис воде за пиће је знак присуства фенола, који у контакту са хлором ствара хлорфеноле.

У води за пиће се могу наћи и полициклични ароматични угљоводоници, хлоровани алкани, пестициди итд., који су веома распрострањени у животној средини. Они могу имати директан и индиректан или дуготрајан ефекат на организам (кумуляција у појединим ткивима, са испољавањем тератогености, мутагености и појаве специфичних канцера). Различитим поступцима пречишћавања воде за пиће присутне материје се могу уклонити из ње.

У води за пиће не смеју се наћи полихлоровани би и три фенили јер су канцерогени.

Један од најважнијих индикатора погоршања квалитета воде за пиће је укупни органски угљеник (ТОЦ) [2, 3].

4.2. ФИЗИЧКИ КВАЛИТЕТ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ

Најзначајнији физички параметри код воде за пиће су температура и мутноћа. Они морају бити константни и не смеју варирати под утицајем атмосферских падавина, промене годишњих доба и сл.

Вода за пиће треба да има температуру од 8°C до 12°C, са могућим годишњим колебањима од $\pm 4^\circ\text{C}$. Ако постоје веће варијације, то је знак могуће везе са површинским водама и те воде нису за пиће.

Вода за пиће треба да је бистра и да нема замућења (1.2–2.4 NTU) [2, 3].

4.3. МИКРОБИОЛОШКИ КВАЛИТЕТ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ

Микроорганизми се налазе свуда око нас, у свакој средини. Многи микроорганизми се налазе у води за пиће пошто је то њихово природно станиште: неки су делови њене аутохтоне флоре и фауне, други долазе из ваздуха, земље, са биљака, као и од животиња и човека.

У воду за пиће микроорганизми доспевају на различите начине:

- из ваздуха у воду могу доспети само патогени микроорганизми;
- из земљишта у воду доспевају сапрофитске врсте: одређене врсте *Clostridium*, те непатогени цревни микроорганизми, из људског и животињског измета;
- са биљака у воду доспевају разне гљиве и њихове споре, бактерије из родова *Serratia*, *Erwinia* и неке колиформне бактерије.

Најважнији контаминенти су хуманог порекла и у воду за пиће долазе са изметом, мокраћом, из канализационог система, површинским, атмосферским и отпадним водама [2, 3].

Микроорганизми у води за пиће су издвојени, нису растворени у њој, док се патогени налазе у виду суспендованих честица на суспендованим чврстим материјама у води. Појава инфекције зависи од њиховог броја, инвазивности, вирулентности, као и имунитета особе. Код настале инфекције узрочник се размножава у домаћину, а дејство патогена није кумулативно.

Може се закључити да не постоји нека доња граница за узрочнике која би се могла толерисати, па вода за пиће, као ни храна, не смеју да садрже патогене микроорганизме штетне за човека. Патогени микроорганизми који се најчешће уносе преко воде за пиће су дати у табели 4.2.

Редовна контрола микробиолошких параметара у води за пиће има велики значај за микробиолошку исправност пијаће воде. Контрола укупног броја аеробних мезофилних бактерија је веома битна јер су оне показатељ квалитета технолошког поступка пречишћавања вода, при чему анализу треба вршити пре и после пречишћавања воде. За оцену квалитета воде за пиће и као индикатор фекалног загађења воде користи се присуство *Streptococcus faecalis*, а индикатор огранског загађења воде је присуство врсте рода *Proteus*.

Вода за пиће са бактериолошког становишта може бити испитивана: а) рутински и б) специјално. Под рутинским бактериолошким испитивањем подразумева се:

- доказивање колиформних бактерија – MPN метода (Most probably N°);
- доказивање фекалних колиформних бактерија – MF (мембран филтер);
- доказивање фекалних стрептокока – MPN, MF метода;
- доказивање Proteus врста у води;
- доказивање сулфиторедукујућих спорогених анаероба и
- доказивање Pseudomonas aeruginosa.

Табела 4.2. Патогени микроорганизми који се могу наћи у води за пиће

Патогени микроорганизми	Здравствени ризик	Перзистенција у водоводу	Резистентност	Релативна инфективна доза	Животиња као значајан резервоар
БАКТЕРИЈЕ					
Campylobacter jejuni. C. Coli	Велики	Осредња	ниска	осредња	Да
Patogene coli	Велики	Осредња	ниска	Висока	Да
Salmonella typhi	Велики	Осредња	ниска	Висока	
Druge salmonellae	Велики	Дуга	ниска	Висока	Да
Shigella spp.	Велики	Кратка	ниска	осредња	Не
Vibrio cholerae	Велики	Кратка	ниска	Висока	Не
Yersinia enterocolitica	Велики	Дуга	ниска	Висока	Да
Pseudomonas aeruginosa	Умерен	може да се размножава	умерена	Висока	Не
Aeromonas spp.	Умерен		ниска	Висока	Не
ПРОТОЗОЕ					
Entamoeba histolytica	Велики	Средња	висока	Ниска	Не
Giardia lamblia	Велики	Средња	висока	Ниска	Да
Cryptosporidium parvum	Велики	Дуга	висока	Ниска	Да
ЦРЕВНЕ ГЛИСТЕ					
Dracunculus medinensis	Велики	Средња	средња	Ниска	Да

Присутни микроорганизми су доказ фекалног загађења воде за пиће, и оно уједно указује на присуство цревних патогена. Због тога бактерије фекалног загађења (E-Coli), као најспецифичније у 100 ml за све врсте воде за пиће, не смеју никада бити присутне у води за пиће. Доказ фекалног загађења воде за пиће је присутност следећих

микроорганизама: *Escherichia coli*, термотолерантне и друге колиформне бактерије, фекалне стрептококе и споре сулфоредукујуће бактерије [2, 3].

4.4. ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ

Сва органска једињења која се налазе у води за пиће могу се класификовати у три групе:

- природна органска једињења;
- синтетичка органска једињења и
- органска једињења која настају у току третмана воде.

За употребу у индустријске сврхе синтетизован је велики број органских једињења као што су: растварачи, средства за чишћење, одмашћивање, нафтни производи, производи од пластике и њихови деривати, средства за употребу у пољопривреди, као што су пестициди. Органски микрополутанти присутни у води за пиће су токсични али се њихова токсичност не може приписати искључиво пијаћој води јер су веома распрострањени у животној средини а налазе се чак и у ваздуху.

Органске материје које загађују изворе воде за пиће у њих доспевају на различите начине:

- путем отицања воде са пољопривредних површина у површинске воде или продирањем у подземне воде;
- кроз акцидентне индустријске изливе у површинске и подземне воде;
- из индустријског отпада или индустријске отпадне воде;
- отицањем са путева и осталих асфалтираних површина;
- из отпадних вода домаћинства;
- преко атмосферских падавина и
- као продукти испирања индустријског и градског отпада са депонија [6, 7, 8].

4.5. ЕПИДЕМИОЛОШКИ И ЕКОЛОШКИ ЗНАЧАЈ ВОДЕ ЗА ЧОВЕКА

Вода за пиће има епидемиолошки и еколошки значај јер она омогућава живот, развој, размножавање и опстанак различитих биолошких и хемијских чинилаца који могу да утичу на здравље људи. Њоме се преносе различити узрочници заразних болести. Смањени и повећани садржај хемијских супстанција у води услед вишегодишње

изложености изазива обољења код људи. Недостатак појединих хемијских елемената у води за пиће доводи до различитих обољења: јода до појаве струме, флуора до зубног каријеса, калцијума и магнезијума до болести срца и крвних судова. Повећани садржај нитрита доводи до метхемоглобинемije, магнезијум-сулфата до дијареје, детерџената до алергија, трихалометана, органохлорних инсектицида, полихлорованих бифенила и полицикличних ароматичних угљоводоника до малигнућ обољења итд. Вода за пиће према утицају на здравље људи може бити хигијенски исправна и хигијенски неисправна. Да би вода за пиће била хигијенски исправна, мора да испуњава следеће захтеве:

- мора задовољити одговарајућа органолептичка и физичко-хемијска својства која је чине погодном за пиће: да буде прозачна, без боје, без мириса, освежавајућег укуса, одговарајуће температуре и хемијске реакције;
- мора имати релативно постојана органолептичка, физичка и физичко-хемијска својства и хемијски састав који не утиче неповољно на здравље корисника;
- не сме садржавати хемијске, нити радиоактивне материје у концентрацијама које могу неповољно утицати на здравље корисника и
- не сме у себи садржавати патогене микроорганизме и њихове токсине, јаја, цревних и других паразита и друге узрочнике болести.

Вода која испуњава све ове захтеве може се користити за пиће и људску употребу.

Начин узимања узорака и методе за бактериолошке, вирусолошке, биолошке, паразитолошке, физичко-хемијске, хемијске и радиолошке анализе и суперанализе воде за пиће, регулисане су Правилником о начину узимања узорака и методама за лабораторијску анализу воде за пиће (Сл. лист СФРЈ, бр. 33/87 и 13/91) [9, 10].

4.6. ЗАГАЂЕЊА ВОДЕ ЗА ПИЋЕ И ЗДРАВЉЕ ЉУДИ

Још је Сноу (1849. год.) [2, 3] утврдио да се колера преноси водом која је загађена изметом оболелих. У Лондону је давне 1855. год. била забележена прва епидемија „водене” грознице и пролива – колере, када је 700 људи умрло. У Хамбургу је користећи воду са реке Елбе, која није била третирана, 1895. год. умрло 8 000 људи. Истовремено у Алтону, крај Хамбурга, становништво је користило воду из реке Елбе пречишћену преко спорих пешчаних филтера и није било умрлих од колере, изузев оних који су се контаминирали водом у Хамбургу.

Ширење епидемија цревних заразних обољења хидричним путем први су објаснили Луј Пастер и Роберт Кох.

ЕРА 1982. године износи податак да је преко 1 200 хемијских загађивача регистровано у површинским водама и 152 загађивача у подземним водама, са сталном тенденцијом повећања њиховог броја. Неколико година касније број идентификованих загађивача се попео на 2 200, од којих је у води за пиће у САД детектовано 767 једињења.

Од овога за мали број загађивача је утврђен њихов утицај на здравље људи. Тек свако десето једињење је адекватно испитано. Генотоксични потенцијал има 117 материја, од којих су 2 хумано-канцерогене. Најбитније је напоменути да је неиспарљиви део органске фазе воде главни носилац укупног генотоксичног потенцијала тако да процену здравствене безбедности воде за пиће омогућава у великој мери познавање овог параметра. Загађивачи спадају у липосолубилне супстанце које се кумулирају у мастима од виталног значаја, што касније доводи до генетских оштећења и других патолошких процеса [2, 3]. Треба знати да је из масних наслага хуманих крвних судова изоловано преко 150 једињења од којих је већина нађена у води за пиће.

Воде бројних наших река садрже већину ових загађивача. То значи да ова загађења доспевају у површинске и подземне воде преко индустријских и комуналних отпадних вода.

Здравље појединаца и популације уопште у великој мери зависи од услова који владају у животној средини. Велики број сложених физичких, хемијских и биолошких процеса појединачно или сумарно, посредно или непосредно утиче на стање здравља у популацији, а посебно на њене биолошки и социјално најосетљивије категорије, тако да испитивање утицаја животне средине на здравље има велики значај.

Испитивање утицаја животне средине са својим опасним и штетним материјама по здравље људи састоји се из три фазе:

- фазе идентификације,
- фазе описа и
- фазе евалуације.

Одређивање извора опасних и штетних материја у животној средини чини фазу идентификације.

Одређивање квантитативних и квалитативних особина опасних и штетних материја у животној средини, одређивање нивоа загађујућих материја у животној средини, као и

одређивање дужине изложености појединаца и целокупне популације утицају штетних материја из животне средине чини фазу описа.

Одређивање процене изложености на основу података добијених у фазама идентификације и описа и одређивање здравствених ефеката чини фазу евалуације.

Процена ризика по здравље најчешће се дефинише као степен вероватноће да ће се појавити негативни ефекти на здравље након изложености материјама присутним у води за пиће. Квалитативне и квантитативне промене до којих може доћи у физичкој, биолошкој и хуманој средини чине процену ризика по здравље.

Постоји спољна и унутрашња изложеност организма загађујућим материјама које су присутне у води за пиће. Ако се агенс уноси у познатим концентрацијама ml/l, онда је то спољна изложеност, а однос између уношења и степена адсорпције самог агенса из воде за пиће чини унутрашњу изложеност.

Све хемијске супстанце по канцерогености и према ICRP (Интернационална агенција за истраживање карцинома) класификују се у групе:

- 1 – агенси који су канцерогени за човека;
- 2 – агенси који су вероватно канцерогени за човека;
- 2Б – агенси који су могуће канцерогени за човека;
- 3 – агенси који се не могу класификовати као канцерогени за човека и
- 4 – агенси који вероватно нису канцерогени за човека [2, 3].

4.7. СНАБДЕВЕНОСТ ПИЈАЋОМ ВОДОМ У СВЕТУ

Подаци показују да се у свету данас троши око 50% укупно расположивих залиха воде за пиће, а сматра се да би већ за две деценије њена потрошња могла да буде око 80%. Све се више апелује и кроз разне кампање указује на нарастајућу потребу рационалне потрошње залиха пијаће воде на глобалном нивоу, уз општи закључак да се на њене светске резерве не може гледати исто као на залихе нафте јер је за нафту већ пронађено неколико алтернативних решења, док за пијаћу воду нема замене. УН указују да вода за пиће постаје све више стратешка сировина 21. века. Европска унија је, створила заједнички основ управљања водама кроз документ „Оквирна директива о водама ЕУ”, који многи сматрају „европским уставом о водама”. Најзначајнији закључак тог документа је да „вода није комерцијални производ као неки други, него наслеђе које треба чувати, заштитити и сходно томе поступати”.

Европска агенције за заштиту животне средине (ЕРА) закључује да се дневно троши превелика количина воде и да се 20% до 40% од захваћене количине воде непотребно расипа. Стога је потребно увести нови приступ у управљању европским водним ресурсима: смањење потрошње „дисциплиновањем” потрошача кроз радикално повећање цена. Наиме, сматра се да ће већ 2070. године на европском континенту суша бити више правило него изузетак. Последњих 30 година штете које су настале због суше износе 100 милијарди еура, а само у 2003. год. штета од суше износила је 8.7 милијарди евра. У првим годинама 21. века због несташице пијаће воде и све већег загађења залиха воде Уједињене нације су 2003. годину прогласиле Међународном годином пијаће воде с циљем скретања пажње човечанству на потребу што хитније заштите светских залиха пијаће воде. У уводном документу у „години пијаће воде” изнета је претпоставка да се у будућности, до које се можда и неће тако дуго чекати, ратови више неће водити због нафте, него због воде! На Светском форуму о води, под покровитељством УН, који је одржан 2003. године у јапанском граду Кјоту, са учешћем око 1 000 представника из 160 земаља, главна тема била је сиромаштво и могући сукоби за светске изворе пијаће воде. Закључак са тог скупа је да богате земље треба да уложе додатни напор и наменски издвоје само један цент по сваком потрошеном кубном метру воде. Тај новац до 2015. године би упола смањио број оних који немају приступ пијаћој води са основним санитарним условима. Развијене земље на светском Самиту одржаном у Рио де Женеиру 1992. године прихватиле су обавезу да годишње издвајају 0.7% бруто друштвеног производа (ГДП) у исту сврху али извештаји показују да ти апели нису уродили плодом.

Може се извести закључак да су снабдевање пијаћом водом и заштита животне средине главни проблеми данашње цивилизације. И ускоро, за деценију-две, стратегију светских догађаја одређиваће картел који ће у међувремену успети да под своје власништво стави највеће залихе пијаће воде на земљи.

Због свега овога потребно је направити стратегију коришћења водних ресурса којом би се дефинисали начин коришћења, развој и управљање квалитетом и квантитетом површинских и подземних вода, уз задовољење економских и социјалних потреба становништва и заштиту животне средине.

Водни ресурс спада у обновљиве ресурсе а карактеришу га квалитет, квантитет и положај.

Човек својом активношћу значајно загађује животну средину многобројним токсичним хемикалијама, радиоактивним супстанцама, индустријским отпадом, хербицидима,

урбаним отпадом, пестицидима, минералним ђубривима, нафтним дериватима, термалним загађењем.

Ова загађења могу имати велике последице по целу планету, а најбитнија је дезертификација, претварање планете у пустињу и повлачење воде у дубине [11].

4.8. СНАБДЕВЕНОСТ ПИЈАЋОМ ВОДОМ У СРБИЈИ

У Републици Србији током 2007. године контролисано је 155 централних водоводних система, од којих 113 у централној Србији и 42 у Војводини.

На 58 819 узорак воде за пиће урађена је физичко-хемијска анализа, од којих је 11 691 узорак или 19.87% било неисправно. Физичко-хемијски резултати испитивања показују да је неисправност у више од 20% испитиваних узорака у 2007. години евидентирана у 61 (39%) контролисаних водоводних система. Физичко-хемијска неисправност воде за пиће потиче најчешће од следећих параметара: промене мутноће и боје, повећане концентрације гвожђа, мангана, амонијака, нитрата, нитрита, као и повећаног утршка калијум-перманганата.

На 62 840 узорака воде за пиће урађена је микробиолошка анализа, од којих је њих 3 735 или 5.94% било неисправно. Микробиолошки резултати испитивања показују да је неисправност у више од 5% испитиваних узорака у 2007. години евидентирана у 65 (42%) контролисаних водоводних система. Микробиолошка неисправност воде за пиће потиче најчешће од повећаног броја аеробних мезофилних и укупних колиформних бактерија, присуства колиформних бактерија, E-coli и стрептокока фекалног порекла.

Од 155 контролисаних водовода у Републици Србији у 2007. години, 42 водовода или 29% имају истовремено и физичко-хемијску и микробиолошку неисправност, док су 74 водовода или 47% исправна, односно имају мање од 5% микробиолошки и мање од 20% физичко-хемијски неисправних узорака воде на годишњем нивоу .

У току 2007. године у Републици Србији регистровано је седам хидричних епидемија (четири епидемије бактеријске интестиналне инфекције и три епидемије вирусног А-хепатитиса) са 205 оболелих особа. Коришћење микробиолошки неисправне воде за пиће из локалних водних објеката проузроковало је две епидемије; због коришћења микробиолошки неисправне воде за пиће из централног водоводног система настале су три епидемије; коришћење микробиолошки неисправне воде индивидуалног водног објекта проузроковало је једну епидемију, а једна епидемија је импортована.

Србија са протоком од око 16 милијарди m^3 домаћих вода, што износи око 1 500 m^3 по становнику годишње, спада у водом сиромашна подручја Европе. За водоснабдевање становништва користе се највећим делом подземне а нешто мање површинске воде.

Укупно захваћена количина воде процењује се на око 735 милиона m^3 /год., од тога становништво користи око 45%, индустрија и јавна потрошња око 25%, док су осталих 30% потрошња при преради воде и губици у мрежи. Неповратни губици код водоснабдевања процењују се на око 20% захваћене воде. Потрошња воде по становнику у Србији износи око 350 l /ст на дан, за градове око 400, а за села око 250 l /ст. на дан. Водоснабдевање становништва се разликује по подручјима, како по изграђеној инфраструктури, тако и по поузданости водоснабдевања, по времену, квалитету и квантитету. Водоснабдевање становништва зависи од густине насељености, степена привредне активности и расположивих капацитета изворишта, губитака у мрежи и других фактора. У појединим општинама централне Србије, па чак и регионима (Шумадија, југ Србије), постоји мањак воде за пиће током целе године, док се на неким просторима овај проблем јавља у летњим месецима. Поједине општине имају проблем квалитета вода, што је нарочито изражено на целој територији Војводине [11].

4.8.1. Снабдевеност пијаћом водом града Краљева

Град Краљево из алувиона Ибра користи за своје потребе четири изворишта подземних вода. Жичко поље на десној и Конарево на левој обали реке Ибра имају доминантно учешће у водоснабдевању становништва и индустрије, са укупном експлоатационом количином од око 150 l/s , од чега: Жичко поље око 90 l/s , а Конарево око 60 l/s , просечно.

Анализом хидрогеолошких података може се закључити да је непосредни истражни простор представљен алувијалним наслагама које су у литолошко-гранулометријском погледу веома хетерогеног састава. До дубине од око 9 m, могу се издвојити три комплекса алувијалних наслага:

- површински хумифицирани глиновито-песковити или песковито-глиновити комплекс местимично само песковит или делимично шљунковит;
- комплекс шљункова, пескова и заглињених шљункова, са заглињеним комадима дробине у доњем делу и
- подински песковито-глиновити комплекс.

Површински комплекс се протеже до дубине од 0.50 m. Дебљина овог комплекса се повећава према спољним деловима изворишта. У зони ближе Ибру овај комплекс је састављен од хумифицираних или чистих пескова и шљункова. Овај комплекс је овде нередован или је дебљине око 0.2 m или га практично нема. Литолошки састав нам говори да је овај комплекс слабије водопропустан.

Комплекс шљункова песковитих и заглињених шљункова налази се непосредно испод повлате. Дебљина овог комплекса се креће око 4 m. Хидрогеолошке карактеристике овог комплекса нам говоре да се он може сматрати водоносним комплексом. Подину водоносног комплекса представљају сиве и сивоплаве, песковите, масне глине. Комплекс подинских глина налази се на дубинама од око 7 m, а само местимично преко те дубине.

4.8.1.1. Извориште Конарево

Водоносни комплекс изворишта Конарево изграђују песковити шљункови, са коефицијентом филтрације реда 0.01–0.1 cm/s са танким локалним прослојцима заглињених валутака шљунка $\varnothing 60$ mm и комадима дробине у доњем делу. Дебљина овог комплекса варира и износи од 2 m до 4 m. Подину водоносног комплекса, генерално на читавом простору чине сиве песковите глине са коефицијентом филтрације реда 0.0001 – 0.00001 cm/s.

4.8.1.2. Извориште Жичко поље

Водоносни комплекс изворишта Жичко поље формирају песковити шљункови, веома хетерогеног састава, са крупним валуцима $\varnothing 60$ mm и незаобљеним комадима дробине и финим прашинастим до песковитим фракцијама. Дебљина овог комплекса варира и просечно износи око 4 m. Вредност коефицијента филтрације варира и просечно износи око 0.1 cm/s. Ово указује на то да је овај комплекс релативно добро водопропустан. Постоје и локално слабије пропусне зоне што се директно одражава на хидрогеолошке карактеристике овог подручја. На просечним дубинама од 2 m до 4 m у централном делу изворишта Жичко поље, нађен је слој песковито-заглињених шљункова а на дубини од 3.5 m до 4 m нађен је прослојак мрке песковите глине.

5. ОТПАДНЕ ВОДЕ

Вода која се на било који начин онечисти током употребе назива се отпадном водом. Она може бити онечишћена раствореним и нераствореним органским и неорганским материјама и микроорганизмима. Количина и степен загађености отпадних вода расту упоредо са урбанизацијом, развојем индустрије, пољопривреде и сточарства. Услед испуштања отпадних вода расту и штете које настају у реципијенту, водотоковима и акумулацијама воде, земљишту, односно у екосистему у целини. Испуштањем непречишћених отпадних вода дошло је до поремећаја екосистема који су временом нарасли до таквих размера да се пречишћавање отпадних вода наметнуло као неопходност. Процес пречишћавање отпадних вода је скуп тако да данас у свету имамо парадоксалну ситуацију. Развијене земље у одређеној мери пречишћавају отпадне воде, док неразвијене то не чине. Због тога развијене и богате земље трпе мање штете од неразвијених, сиромашних земаља иако у односу на неразвијене имају далеко веће количине и загађеније отпадне воде [12].

Утврђивање количине и загађености нарочито индустријских отпадних вода је основни корак приликом избора технологије и опреме за прихватање, пречишћавање и испуштање отпадних вода. Капацитет и трајање рада пумпи за транспорт отпадне воде нам говори о количини отпадне воде која се мери, процењује или прорачунава на основу потрошене воде или на основу норматива за отпадне воде (по глави становника, по јединици производа) што је, свакако, најмање сигуран начин.

Свака заједница одговарајућим стандардима регулише квалитет отпадне воде која се може испуштати у реципијент. Како се потребе за свежеом водом стално повећавају, а њена количина је ограничена, вода почиње у све већој мери поново да се користи, свесно или несвесно, тако да квалитет отпадне воде све више диктира квалитет свеже воде, што намеће све већу потребу за пречишћавањем отпадне воде с циљем заштите реципијента, односно изворишта свеже воде [12].

У зависности од порекла, састав, поготову индустријских отпадних вода, веома варира тако да не постоји ниједан показатељ који је заједнички за све отпадне воде. У отпадним водама се одређује читав низ параметара, као што су боја, мутноћа, пена, уља и масти, БПК₅, ХПК, рН, сува материја, суспендоване честице, тешки метали, нутријенти – азот и фосфор, токсичне супстанце...

Начин на који отпадна вода са својим загађивачима утиче на реципијент, из чега се може сагледати и значај њиховог уклањања, приказан је у табели 5.1.

Поред концентрације појединих загађивача у отпадној води, мора се узети у обзир и проток отпадне воде. Код великих протока може доћи до уношења великих количина загађивача у реципијент иако је његова концентрација у отпадној води релативно мала [12].

Табела 5.1. Загађивачи у отпадној води и њихов утицај на екосистем реципијента

Загађивач	Утицај на реципијент
Суспендоване честице	У реципијенту може да дође до стварања наслага муља у којима настају анаеробни услови ако се у њега испуштају отпадне воде са повећаном концентрацијом суспендованих честица.
Биоразградиве органске материје	Испуштањем у реципијент и биолошком разградњом ових органских материја од стране микрофлоре воде долази до смањења концентрације раствореног кисеоника у реципијенту и до настајања анаеробних услова.
Патогени организми	Патогени организми отпадних вода могу преносити заразне болести.
Нутријенти	Азот и фосфор су нутријенти (хранљиве материје) неопходни за раст биљака. Уношењем у воду реципијента може доћи до прекомерног пораста алги и другог воденог биља. Ако нутријенти у повећаним количинама доспевају на земљиште, загађују подземне воде.
Бионеразградиве органске материје	Бионеразградиве органске материје: детерџенти, феноли, пестициди загађују реципијент јер се не разграђују конвенционалним поступком пречишћавања отпадне воде.
Тешки метали	Индустријске отпадне воде су богате металима и треба их уклонити ако се те отпадне воде поново користе.
Растворене неорганске материје	Индустријске отпадне воде садрже неорганске материје као што су калцијум, натријум и сулфат и треба их уклонити уколико се те отпадне воде поново користе.

5.1. КАРАКТЕРИСТИКЕ ОТПАДНИХ ВОДА

5.1.1. Физичке карактеристике

У физичке карактеристике отпадне воде спадају садржај суве материје, боја, мирис, температура, мутноћа, укус, електропроводљивост, садржај флотирајућих материја.

Најважнија физичка карактеристика отпадне воде је садржај суве материје (СМ). Сува материја је остатак након сушења узорка на 103°C до 105°C, при чему овим нису обухваћени састојци са ниском температуром кључања. Филтрирањем отпадне воде

преко мембране пречника пора 0.45 μm , сува материја се раздваја на суспендоване честице, са пречницима од око 1 μm и већим и филтрат који чине колоидне честице и раствор: органски и неоргански молекули и јони растворени у води.

Жарењем на $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ сува материја се даље раздваја. Органска (оСМ) и мали део неорганске суве материје се уклањају жарењем, а остатак после жарења представља неорганску фракцију суве материје која се зове пепео.

Једна од физичких карактеристика која нам говори о стању отпадне воде је боја. Отпадне воде сиве боје, су знак „свеже” отпадне воде, док код „одлежалих” отпадних вода, након утрешка целокупног раствореног кисеоника деловањем аеробних микроорганизама и након настанка анаеробних услова боја прелази у црну.

Мирис је карактеристика отпадне воде на који су људи најосетљивији. Он потиче од гасова који настају распадањем органске материје и зависи од технолошког процеса при ком настају отпадне воде. Отпадне воде септичких јама имају карактеристичан мирис покварених јаја од водоник-сулфида који настаје микробиолошком редукцијом сулфата у анаеробним условима.

Значајна физичка карактеристика отпадне воде је температура. Испуштање загрејане отпадне воде има велики утицај на биосвет водотокова јер се на вишим температурама растворљивост кисеоника у води смањује [12].

5.1.2. Хемијске карактеристике

У зависности од порекла отпадне воде разликује се низ хемијских карактеристика отпадне воде. Најважније хемијске карактеристике отпадне воде су садржај неорганске и органске загађујуће материје.

5.1.2.1. Неорганске загађујуће материје

Садржај укупних неорганских материје у отпадним водама је мали и не захтева уклањање, али зато поједине материје негативно утичу на реципијенте и морају се уклањати пречишћавањем.

Најважнији биогени елементи су азот и фосфор и уношење азота и фосфора са отпадним водама у великим количинама доводи до прекомерног раста воденог биља и изазива еутрофикацију водотокова. Отпадне воде садрже азот у различитим облицима – органски, амонијачни, нитритни и нитратни. Приликом самопречишћавања

водотокова или биолошког пречишћавања отпадних вода долази до преласка азота из једног облика у други. Негативан утицај на реципијента је различит и зависи од облика у коме се азот налази. Амонијак је изразитог и непријатног мириса, а повећане концентрације нитрата у води су веома штетне по здравље деце. Редукцијом сумпора који потиче из сулфата у анаеробним условима настаје водоник-сулфид који је изразито непријатног мириса, веома токсичан, а оксидује се до веома корозивне сумпорне киселине.

Важна карактеристика отпадне воде је њена рН вредност. Екстремно висока или ниска рН вредност отежава биолошко пречишћавање отпадне воде и негативно утиче на живи свет реципијента у који би се таква непречишћена отпадна вода испустила. За разлику од рН вредности која је квалитативни показатељ, садржај алкалија/киселина је квантитавни показатељ који је неопходан у процесу хемијске обраде воде.

Већина индустријских отпадних вода има недозвољено велике концентрације тешких метала: олова, кадмијума, хрома, живе..., који су токсични и чије упуштање у реципијент има негативан утицај на живи свет реципијента [12].

5.1.2.2. Органске загађујуће материје

Најзначајнија хемијска карактеристика отпадне воде је садржај органске материје. Обично се одређује укупан садржај органске материје, а ређе се ради анализа појединих група органских материја или анализа специфичних органских једињења. Најважније је знати који део органске материје је биоразградив аеробном микрофлором реципијента у који се отпадне воде испуштају јер се на тај начин троши растворени кисеоник из воде, што угрожава рибе и остали живи свет реципијента, па се обично одређују биохемијска потрошња кисеоника (БПК), хемијска потрошња кисеоника (ХПК) и укупни органски угљеник (ТОЦ).

Биохемијска потрошња кисеоника (БПК) је количина кисеоника која је потребна микрофлори узорка за оксидацију органске материје у отпадној води. Иако одређивање биохемијске потрошње кисеоника има низ ограничења, а приликом овог процеса се праве велике грешке, оно остаје најбитнија метода на основу које се процењује загађеност отпадних вода. Често се на основу добијених резултата о биохемијској потрошњи кисеоника у испитиваној отпадној води одређује величина и дефинише ефикасност постројења за пречишћавање. Биохемијска потрошња кисеоника се

најчешће одређује у трајању од пет дана на температури од 20°C, тзв. БПК₅ и сматра се да се том анализом обухвата око 60% до 70% биоразградивих органских материја.

Хемијска потрошња кисеоника (ХПК) је количина кисеоника који се троши из јаког оксидационог средства за оксидацију органске материје у води. У киселој средини користи се калијум-дихромат, а постиже се деведесетпетопроцентни до стопроцентни учинак оксидације већине органских једињења. За анализу индустријских отпадних вода које садрже токсичне или биолошки неразградиве компоненте и за анализу пречишћених отпадних вода користи се најчешће хемијска уместо биохемијске потрошње кисеоника. Хемијском потрошњом кисеоника одређује се сва органска материја у отпадној води, док се биохемијском потрошњом кисеоника одређују само материје које се биолошки разграђују.

Укупни органски угљеник (ТОЦ) представља садржај органски везаног угљеника у отпадној води. Одређује се мерењем количине СО₂ насталог оксидацијом органског угљеника. Степен оксидисаности органских материја не утиче на одређивање укупног органског угљеника. Садржај укупног органског угљеника (ТОЦ) не даје исту врсту информације као БПК и ХПК, те се њиме не замењује одређивање БПК и ХПК.

Укупан садржај органских материја у отпадној води има изузетно велики значај приликом њеног пречишћавања али се не сме занемарити значај познавања удела неких од најважнијих група органских једињења: протеина, угљених хидрата, уља и масти. Оне имају велики и различити утицај на екосистем и различито понашање приликом пречишћавања. Најважнији извор азота у водотоковима су протеини, чијом разградњом настају веома непријатни мириси. Угљени хидрати имају различиту биоразградивост. Уља и масти спадају у тешко биоразградиве материје, а стварају и танак слој на површини водотокова, чиме отежавају растварање кисеоника угрожавајући живи свет у води.

Најважнија органска једињења која се могу наћи у отпадним водама различитог порекла су површински активне материје, пестициди и феноли. Развојем индустрије и повећањем стандарда број тих органских материја је све већи. Присуство површински активних материја у отпадној води изазива пењење како у уређајима за пречишћавање, тако и на површини водотокова, што отежава унос кисеоника. Пестициди и хербициди доспевају у реципијенте спирањем са пољопривредних површина. Они су веома токсични за живи свет у води и значајно смањују употребну вредност те воде, а токсични су и за радну микрофлору биолошких поступака пречишћавања. Феноли који

се налазе у реципијенту, смањују употребну вредност воде реципијента и ако се таква вода хлорише, настају хлорфеноли који су веома непријатног мириса.

У зависности од порекла, отпадне воде могу садржати велики број разних токсичних супстанци као што су: цијаниди, хлорована органска једињења... У специфичним отпадним водама морају се идентификовати и одредити концентрације токсичних материја како би се нашао најбољи начин пречишћавања тих отпадних вода и утврдиле штете које настају испуштањем таквих отпадних вода у реципијенте [12].

5.1.3. Биолошке карактеристике

Познавање биологије отпадних вода битно је за утврђивање квалитета отпадне воде пре и после пречишћавања. Санитарни квалитет воде зависи од врсте и броја микроорганизама који се налазе у њој. Присуство патогених микроорганизама има за последицу изазивање тешких заразних болести: тифуса, колере, а индикатори њиховог присуства у води су колиформне бактерије, док је присуство стрептококе индикатор фекалног загађења воде.

За утврђивање токсичности отпадне воде на биосвет водотокова користе се биолошка испитивања јер се токсичност не може оценити само на основу физичких и хемијских карактеристика отпадне воде. Учинак појединих поступака пречишћавања се такође утврђује на основу биолошких испитивања. За биолошке тестове се користе одређене групе организама: планктон, алге, рибе [12].

5.2. МЕТОДЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА ОТПАДНИХ ВОДА

Не постоји јединствен критеријум на основу кога би се отпадне воде разврстале на слабо, средње и јако загађене. Ако отпадна вода не садржи: токсичне супстанце, патогене организме, повећање неорганске материје, тада се потрошња кисеоника за оксидацију органских и неорганских материја из отпадне воде узима као једини критеријум. Као најчешћи критеријум загађености отпадне воде користи се БПК₅, а ради упоређивања индустријске отпадне воде са комуналном отпадном водом уведен је еквивалент становника. Еквивалент становника (ЕС) представља процењену количину загађења по глави становника у току дана. Та вредност се временом ревалоризује, а сада се код нас обично примењује 54 g БПК₅. За процену штете коју би непречишћена отпадна вода изазвала упуштањем у реципијент, као и за избор најбољег начина

пречишћавања отпадних вода, служе критеријуми загађености.

Познавање концентрације загађивача у отпадним водама није довољно за димензионисање и процену перформанси постројења за пречишћавање, већ се мора знати и количина загађења која се уноси, такозвано оптерећење. Оно се изражава преко запремине отпадне воде или преко количине загађења које доспева у постројење у јединици времена: m^3/h , $m^3/дан$, $kg\ BPK_5/дан$. Оптерећење се рачуна још и по јединици запремине или површине уређаја за пречишћавање: $m^3/m^3 \times h$, $m^3/m^2 \times h$.

Пречишћавање има за циљ да уклони загађење из отпадне воде тако да она може да се испушта у реципијент без штетних последица или да може да се поново употреби. Процес пречишћавања отпадне воде се састоји из претходне обраде, примарног, секундарног и терцијарног пречишћавања и обраде и одлагања муљева који настају током пречишћавања отпадних вода.

Уклањање грубог суспендованог и пливајућег материјала, уклањање инертног материјала, уклањање пливајућег уља и уједначавање протока и концентрације отпадних вода спада у претходну обраду отпадних вода. Уклањање суспендоване и емулговане материје таложењем, филтрацијом или флотацијом чини примарно пречишћавање отпадних вода. Уклањање колоидних и дела растворених органских материја биолошким или хемијским путем спада у секундарно пречишћавање отпадних вода. Уклањање заосталог загађења, као што су биогени елементи, бионеразградиве органске материје, патогене микрофлоре, токсичне материје, чини терцијарно пречишћавање отпадних вода.

Иако широко прихваћена, оваква подела не задовољава увек. Најчешће се користи комбинована подела. Пречишћавање отпадне воде се врши механичким, хемијским и биолошким методама, а посебно се разматрају начини обраде и одлагања муљева и поступци завршног пречишћавања, поновне употребе и испуштања отпадних вода. Избор начина пречишћавања зависи од низа чинилаца: од карактера загађења отпадне воде, од захтеваног степена пречишћавања, од економичности појединих поступака пречишћавања и слично (Табела 5.2.) [12, 13].

Табела 5.2. Поступци уклањања загађења отпадних вода

Загађење	Начин уклањања
Суспендоване честице	Таложeње Процеђивање (сита, коминутори) Филтрација Флотација
Биоразградиве органске материје	Физичко-хемијски поступци уклањања Аеробна биолошка разградња Анаеробна биолошка разградња
Бионеразградиве органске материје	Адсорпција Озонизација (терцијарна обрада)
Растворљиве неорганске материје	Јонска измена Реверсна осмоза Електродијализа
Тешки метали	Хемијско таложeње Јонска измена
Нутријенти	
Азот	Нитрификација-денитрификација Стрипинг амонијака Јонска измена Хлорисање преко завршне тачке
Фосфор	Додатак соли метала Коагулација кречом- таложeња Биолошко-хемијски поступци уклањања
Патогени микроорганизми	Хлорисање Озонизација (дезинфекција)

5.2.1. Механичке методе

Поступке који се заснивају на физичким особинама воде и нечистоћа у њој и на деловању физичких сила – гравитације и притиска називамо механичким поступцима пречишћавања. Механички поступци чине основу такозване претходне обраде и процеса примарног пречишћавањем, као и појединих фаза секундарног и терцијарног пречишћавања отпадних вода. Порекло и карактеристике отпадне воде, као и тражени степен пречишћености, диктирају који ће се поступак механичког пречишћавања применити.

Пречишћавање комуналне отпадне воде, као и многих индустријских отпадних вода, започиње уклањањем грубог материјала из ње, чиме се олакшава даља обрада отпадне воде и штите уређаји и цевоводи од оштећења и запушења. Проласком отпадне воде кроз одговарајућу димензионисану решетку или сито уклања се пливајући и суспендовани груби материјал, који се на њима задржава и са којих се затим на

одговарајући начин уклања, обрађује и одлаже. На главни канализациони вод на уласку у станицу за пречишћавање комуналне отпадне воде, односно на главни канализациони вод фабрике на уласку у фабричко постројење за обраду отпадних вода или пре уливања у комуналну канализацију поставља се решетка или сито. Решеткама се уклања најгрубљи и груби материјал из отпадних вода. Ефективна површина решетки се може повећати и до 200% постављањем косе или криве решетки. Проток отпадне воде кроз канал са решетком треба да буде око 0.3 m/s да не би дошло до таложења и стварања наслага дуж канала. Помоћу уређаја различитих конструкција решетки се чисте ручно или механички.

За уклањање суспендованог и пливајућег материјала величине од око једног па до неколико милиметара, користе се сита. У фабрикама се често постављају сита да се из отпадних вода издвоје непрерађене сировине или производи и тиме смање губици у производњи. Фина сита – макросита са пречником отвора од 0.1 mm и мањим користе се за уклањање суспендованих честица малих димензија али се у ту сврху више користе таложнице. Направљена су од нерђајућег челика или неког другог материјала отпорног на корозију, у облику жичане мреже или перфорираног лима са кружним отворима или прорезима. Сито је направљено у облику диска, бубња или бескрајне траке. Оно је делом уроњено у воду и покретно тако да се са сита које је ван воде уклања накупљени материјал, обично млазом воде, и на тај начин се чисти његова површина. Постављањем решетки испред сита оно се штити од грубог материјала.

Суспендоване честице бионерзградивог материјала у отпадној води чије су брзине таложења много веће од брзине таложења честица органског бионерзградивог материјала називају се „песак”. У њих спадају песак, шљунак, земља, пепео и слично. Абразију и убрзано хабање покретних делова уређаја за пречишћавање отпадних вода изазивају инертни материјали. Они стварају насlage и талогe који се тешко чисте у цевоводима и каналима, у биолошким реакторима и на свим местима где је успорено кретање отпадних вода. Тај инертни материјал се уклања такозваним „хватачима песка”. Њима се уклања и део тешко и споро бионерзградивог материјала већих димензија: љуске од јаја, љуске, коштице и семенке воћа и поврћа и разни остаци хране.

Чињеница да се инертни материјал и честице органског материјала талогe различитим брзинама искоришћена је за њихово раздвајање тако што се погодном брзином тока отпадне воде, инертни материјал издваја, а органске суспендоване честице односе водом даље. Инертне метерије се одвајају по режиму слободног таложења. Стокесова

једначина нам користи за израчунавање брзине таложења у зависности од величине и масе честица које се желе уклонити. Обично се уклањају честице веће од 0.15 mm или 0.2 mm. Хватачи песка се деле на проточне, таложне и аерисане коморе у зависности од тога како је регулисан ток отпадне воде.

Материје лакше од воде, као што су уља и масти, комадићи сапуна, плуте, дрвета, љуске воћа и поврћа, такође треба уклонити из отпадне воде, али оне у знатној мери отежавају њено пречишћавање. То се нарочито односи на минерална уља у отпадним водама нафтне индустрије, прехранбене индустрије, али и великих сервиса за моторна возила и појединих погона машинске индустрије. Њихово уклањање се врши успоравањем тока воде, што омогућава њихово испливање на површину и сакупљање хватачима масти.

После издвајања грубог и инертног суспендованог материјала из отпадне воде, остаје још да се уклоне суспендоване честице чија специфична маса није много већа од специфичне масе воде. Ове честице се уклањају гравитационим таложењем, флотацијом или филтрацијом.

Пошто је филтрација скупља од таложења и флотације, ретко се користи као главни поступак уклањања суспендованих честица из отпадних вода. Обично се користи као накнадни третман у технологији отпадних вода. Највише примењивана операција у процесу пречишћавања вода и отпадних вода је таложење.

Таложење се код отпадних вода користи за:

- уклањање инертног материјала у хватачима песка у оквиру претходне обраде отпадне воде;
- уклањање суспендованих честица током примарног пречишћавања у примарним таложницама;
- уклањање биолошког муља из поступка аеробне и анаеробне обраде током секундарног пречишћавања у секундарним таложницама и
- уклањање преципитата у поступцима хемијског таложења.

У зависности од концентрације и таложних карактеристика суспендованих честица разликујемо:

- таложење дискретних честица;
- таложење честица које флокулишу и
- зонално таложење.

За уклањање суспендованих честица малих специфичних маса, емулгованих уља, као и за концентрисање муљева који настају у процесу пречишћавања отпадне воде користи се флотација ваздухом. Принцип флотације се заснива на томе да се мехурићи ваздуха „лепе” за суспендоване честице чиме оне постају лакше од воде и испливавају на површину, одакле се скупљају. Додатком средстава за коагулацију и флокулацију често се побољшава ефекат флотације. Најпознатија средства за коагулацију и флокулацију су алуминијум-сулфат, ферихлорид и полиелектролити. Према начину стварања мехурића разликујемо:

- флотацију механички диспергованим ваздухом и
- флотацију раствореним ваздухом.

Приликом флотације диспергованим ваздухом мехурићи се стварају удубавањем ваздуха кроз осовину пропелерске мешалице или удубавањем ваздуха кроз дизне. Ова флотација има малу ефикасност због настанка великих мехурића ваздуха, па се обично користи за уклањање диспергованог уља [12].

5.2.2. Хемијске методе

Уколико се пречишћаване обавља помоћу одређених хемијских реакција или одређених физичко-хемијских феномена, онда су то хемијски процеси пречишћавања. Уколико се уносе хемикалије у воду да би се уклонило загађење, онда су то активни процеси. Самим тим долази до повећања концентрације растворених материја у води, што је неповољно уколико се тако пречишћене отпадне воде поново користе. Хемијски процеси пречишћавања су скупи и користе се само тамо где за уклањање појединих загађења отпадне воде нема алтернативе.

Хемијско пречишћавање отпадних вода се примењује за уклањање суспендованих и колоидно растворених материја коагулацијом и флокулацијом, као и уклањање појединих растворених материја: хемијским таложењем, јонском изменом, оксидацијом, продувавањем гаса, адсорпцијом.

Најзаступљенији поступак хемијског пречишћавања отпадних вода је коагулација и флокулација, којом се уклањају суспендоване и колоидне материје. Загађење отпадне воде се у значајној мери смањује уклањањем суспендованих и колоидних честица. Смањење БПК се креће од 40% до 70%, ХПК од 30% до 60%, а броја бактерија за 80% до 90%, за комуналну отпадну воду. Уместо биолошког процеса пречишћавања у технологији отпадних вода користи се поступак коагулације и флокулације. Предности

овог процеса су једноставна и јефтина опрема, једноставно и сигурно вођење и контрола процеса пречишћавања, а постројење се лако зауставља и поново пушта у погон без негативног утицаја на процес пречишћавања. Недостатак је у мањој ефикасности и у настанку знатне количине муља и талога чија је обрада скупа.

Принцип хемијског таложење заснива се на превођењу растворених материја присутних у отпадној води у нерастворне материје коришћењем реагенаса које се уклањају таложењем, флотацијом или филтрацијом. Уколико отпадне воде садрже агресивне, токсичне или неразградиве материја које је немогуће биолошки пречистити, користи се хемијско таложење.

Најчешће се примена хемијског таложења користи приликом уклањања тешких метала. Отпадне воде рударства, производње челика и осталих метала, површинске обраде метала, производње неорганских боја, богате су тешким металима: оловом, живом, бакром, хромом, никлом, селеном, сребром, арсеном, баријумом и кадмијумом. Уклањају се превођењем тешких метала у нерастворна једињења која се таложе погодним средствима. Најчешће се преводе у хидроксиде, сулфиде и карбонате.

За пречишћавање отпадних вода површинске обраде метала и електролитичких поступака заштите метала најчешће се користи јонска измена. Отпадне воде које настају у поступцима површинске обраде метала су изузетно загађене, токсичне и садрже тешке метале и остатке раствора за обраду метала и морају се пречистити пре испуштања у реципијент. Хемикалије које се користе у обради метала су скупе и потребно их је издвојити из отпадне воде и вратити у процес производње. Оба ова циља се могу постићи јонском изменом: (1) пречишћавањем отпадне воде и (2) регенерацијом и рецикулацијом појединих хемикалија.

Након пречишћавања отпадних вода од површинске заштите метала хемијским таложењем врши се завршно пречишћавање ради уклањања мале количине тешких метала јонском изменом. Пречишћавање се врши смолама са великом селективношћу, то су тзв. шелирајуће смоле, које успевају да издвоје мале концентрације жељеног јона у присуству великих концентрација јона неких других метала. Регенерацијом смоле добијени концентрат метала се враћа на обраду у процес хемијског таложења.

Растворене органске материје из отпадних вода се уклањају адсорпцијом. Завршно, терцијарно пречишћавање, после биолошког пречишћавања, врши се адсорпцијом и њиме се уклања преостала органска материја која није биолошки разградива или која утиче на мирис, укус и боју воде. Адсорпција се користи као главни поступак

пречишћавања, за уклањање материја токсичних за микрофлору биолошких поступака, односно опасних по рецепијенте.

Адсорбент који се најчешће користи у пречишћавању воде и отпадних вода је активни угаљ. Активни угаљ се добија из различитих материјала: угља, дрвета, тресета, орахове љуске. У поступку активације настаје порозна структура, сложена мрежа шупљина, пора, различитих пречника, макропоре пречника 0.1 μm и микропоре са пречницима од 0.001 μm до 0.1 μm , које заједно граде изузетно велику унутрашњу површину за адсорпцију: 400 m^2/g до 1 800 m^2/g . Од примењеног поступка активације зависи величина пора.

Примена јоноизмењивачких синтетских смола за адсорпцију органских материја из воде, као што су хуминске супстанце, трихалометани, феноли, детерџенти, добија све већи значај. Значајније су јер се могу направити смоле за специфичне случајеве адсорпције. Смоле се регенеришу у самом адсорберу. Примена јоноизмењивачких смола за адсорпцију је ограничена ценом и тешкоћама њихове регенерације.

Капацитет адсорпције зависи од растворљивости растворка (адсорбата) у води. Код већине органских једињења са повећањем молекулске масе растворљивост опада, односно капацитет адсорпције расте. Растворак и адсорбент су блиски по поларности. Од концентрације адсорбата у води, од сила адсорпције и од величине молекула адсорбата зависе степен и брзина адсорпције адсорбата.

Уклањање органских материја из воде се најчешће врши адсорпцијом. Активни угаљ је неселективан адсорбент, па се и праћење учинка адсорпције врши неспецифичним анализама (БПК, ХПК, ТОЦ, ТОХ – укупни органски халогениди) којима се обухвата велики број различитих органских материја, а лакше и јефтиније их је извести него мерити концентрације појединачних адсорбата. Органске материје које утичу на мирис, укус и боју воде и низ других органских једињења, обично опасних по околину: хлоровани феноли, пестициди, органски растварачи, трихалометани, петрохемикалије, полициклични ароматски угљоводоници, уклањају се активним угљем.

Неорганске материја опасне по околину као што су арсен, баријум, кадмијум, хром, селен, радионуклиди не могу се уклонити активним угљем. Активни угаљ се може применити само за уклањање олово, живе и водоник-сулфида.

Адсорпција се изводи на два начина: путем контакта адсорбента са додатом отпадном водом, а затим сепарације zasiћеног адсорбента или континуално пропуштањем отпадне воде кроз слој адсорбента.

Адсорпција је реверзибилни процес и адсорбент се може регенерисати за поновну употребу. Регенерација се обично не исплати за мале утрошке адсорбента. Регенерација зависи од цене адсорбента, цене одлагања отпадног адсорбента, поступка регенерације, транспортних трошкова.

Уклањање адсорбованих материја жарењем у посебно конструисаним пећима на 870°C до 980°C, често и уз увођење водене паре у циљу боље реактивације угља, јесте најзаступљенији поступак регенерације активног угља.

Многе отпадне воде имају велику киселост или алкалитет па би њихово испуштање угрозило живи свет у реципијенту, односно њихово биолошко пречишћавање негативно би утицало на радну микрофлору. Киселост и алкалитет отпадних вода се неутрализацијом доводе у дозвољени опсег: за отпадне воде које се испуштају у реципијент рН вредности је 6–8.5 или 9, а у случају биолошког пречишћавања се обично тражи рН вредност 6.5–8. Киселост вода обично потиче од сумпорне киселине, а она се најчешће неутралише кречом, који је јефтин али је процес неутрализације спор, а настали калцијум-сулфат је нерастворљив. Боља али и скупља средства за неутрализацију су натријум-карбонат, натријум-хидроксид, амонијак. За неутрализацију алкалитета најјефтинија је сумпорна киселина или CO_2 . Најјефтиније решење је постојање кисело-алкалних отпадних токова којима се може обавити бар делимична неутрализација отпадне воде.

У индустријским отпадним водама поједине неорганске и органске супстанце које могу да утичу на боју, мирис и укус воде, од којих су многе и токсичне, преводе се оксидацијом – двовалентно гвожђе, двовалентни манган, водоник-сулфид, формалдехид, феноли, амини, меркаптани, хлорфеноли, пестициди и цијаниди у једињења која далеко мање загађују околинду. Хлор, водоник-пероксид, калијум-перманганат и озон су најчешће примењивани оксиданти. Од карактера загађења које се уклања, реактивности оксиданта, стварања споредних продуката приликом оксидације, услова чувања и руковања оксидантом, зависи која ће се врста оксиданта употребити. Цена оксиданта најчешће утичу на његов избор. Оксидација се не примењује за обраду отпадних вода са великим садржајем укупног загађења, преко 1%, јер су оксиданти неселективни па ће поред оксидације жељене компоненте оксидовати и све друге материје које се могу оксидовати, што повећава утрошак оксиданта, а тиме и цену поступка оксидације.

Продувавањем ваздуха или водене паре кроз отпадну воду могу се уклонити поједине растворене материје. Услед разлике концентрација материје која се уклања у отпадној

води и гасу долази до преноса масе из отпадне воде у гас. Претходним подешавањем рН вредности отпадне воде материја која се уклања доводи се у стање најпогодније за уклањање гасом [12].

5.2.3. Биолошке методе

Уклањањем суспендованих и колоидно диспергованих честица таложењем, остају неталоживе колоидне честице и растворене органске материје које се из воде уклањају секундарним пречишћавањем, односно биолошким процесима пречишћавања. Биолошко пречишћавање заснива се на активности микрофлоре која у току свог животног циклуса користи органске и део неорганских материја из отпадне воде, употребљавајући их за одржавање животних активности и за размножавање. После пречишћавања обави се сепарација микрофлоре и пречишћене отпадне воде. Пречишћена отпадна вода садржи малу количина органске неразградиве материје, као и продукте метаболизма које је микрофлора излучила у воду. Биолошким пречишћавањем се из воде уклања највећи део органског загађења али је није могуће у потпуности пречистити.

Биолошки процеси пречишћавања су исти као и процеси самопречишћавања у природним водама. Разлика је у томе што код биолошких процеса постоји већа или мања контрола раста и развоја микрофлоре, па су по томе слични процесима индустријске микробиологије. Од ње се разликују у неколико битних елемената: микрофлора потиче из природне средине, а њен раст и развој се не одвијају у физиолошким условима, концентрација супстрата је обично прениска за оптималан раст и развој микрофлоре, процес се води у циљу разградње органских материја, а не у циљу стварања биомасе или продуката метаболизма микрофлоре.

Биолошко пречишћавање се најчешће користи за уклањање органске материје из отпадне воде и за уклањање азота из отпадних вода процесима нитрификације и денитрификације. Биолошким путем се може уклонити и органска фракција муљева који настају током примарног пречишћавања отпадне воде и разградити вишак биомасе микрофлоре из процеса биолошког пречишћавања отпадне воде што се назива биолошка стабилизација муљева или дигестија.

У зависности од тога да ли се користе аеробни или анаеробни микроорганизми разликујемо аеробне и анаеробне биолошке процесе пречишћавања. Разлика је у начину биолошке оксидације органских материја. Аеробни пут оксидације ствара

велику количину слободне енергије и производе са малим садржајем енергије. Анаеробни пут даје продукте оксидације са великим садржајем енергије, што има за последицу слабији ефекат пречишћавања. Он ствара мало слободне енергије, што успорава раст микроорганизама и настаје мање биомасе, па је процес анаеробног пречишћавања спорији.

Због тога је аеробно пречишћавање далеко заступљеније од анаеробног. Примењује се за пречишћавање отпадне воде са малом и средњом концентрацијом органског загађења. Аеробно пречишћавање делимо на поступке са суспендованом микрофлором и поступке са имобилисаним слојем.

Анаеробни процес пречишћавање се користи за пречишћавање отпадне воде са много већом концентрацијом загађења, односно за јако загађене, најчешће индустријске отпадне воде. Анаеробно пречишћавање је засновано на процесу метанског врења органског загађења отпадних вода.

Процес анаеробног пречишћавања успешно се може водити и контролисати познавањем услова рада бактерија метанског врења као што су: радна температура, рН, потребе за нутријентима, инхибиторне и токсичне супстанце [12].

5.3. ОТПАДНЕ ВОДЕ У СРБИЈИ

Надлежне службе Републичког хидрометеоролошког завода редовно прате квалитет површинских вода према програму који на годишњем нивоу доноси Влада Републике Србије. Мрежа мониторинг станица обухвата 159 профила на 84 водотока. На тим станицама испитивања се врше једном месечно и обухватају физичко-хемијске, микробиолошке и сапробиолошке анализе. Квалитет I и II класе очуван је само у изворишним деловима река Ђетиње, Студенице, Рзава, Моравице, Млаве и Височице. У најзагађеније водотокове, ван класе, спадају Кереш, Криваја, Златица, Бегеј, делови каналског система ДТД, Топчидерска река, Студва и Велики луг. Може се закључити да је квалитет воде у водотоковима недовољно добар. У периоду 2002–2005. год., квалитет I класе по одабраним параметрима задовољен је на мање од 1% мерних профила, док II класу задовољава свега око 20% профила по параметру засићења кисеоником и око 45% по параметрима биолошке потрошње кисеоника и микробиолошке исправности. Може се извести закључак да је у просеку на више од половине свих профила вода бактериолошки загађена и носи повећано органско

загађење. Вероватно је реално стање још лошије јер нису сви водотокови обухваћени класификацијом због редукованог обима испитивања.

Стални пораст броја становника и развој индустрије има за последицу повећану потрошњу воде, што доводи до повећања количине отпадних вода. Повећањем индустријске производње у отпадним водама појављује се широк спектар загађујућих материја. Не постоји опште прихваћена дефиниција отпадне воде. Вода која је онечишћена на било који начин током употребе представља отпадну воду. Отпадна вода у себи садржи растворене и нерастворене органске и неорганске материје и микроорганизме. У отпадним водама постоји велики број загађивача које можемо сврстати у концентрисане, тачкасте, расуте и дифузне.

Објекти у којима се обавља нека делатност и људска насеља чине концентрисане загађиваче. То су најчешће:

- урбана насеља;
- индустријски објекти: хемијске, петрохемијске, прехранбене, металне и друге индустрије;
- енергетски објекти: термоелектране, топлане, нуклеарне електране, објекти за прераду нафте и угља и хидроенергетски објекти;
- пољопривредни објекти за тов стоке и
- уређене депоније.

Расуте изворе загађења вода није лако утврдити, нити одредити њихов допринос општем загађивању вода, али су веома значајни јер им је квалитативни и квантитативни ниво у порасту. У расуте загађиваче спадају:

- земљишта загађена пестицидима и минералним ђубривима;
- сметлишта: дивље, неуређене депоније индустријског и комуналног отпада;
- атмосферске падавине – киселе кише и
- саобраћај.

Повећана урбанизација, развој индустрије, пољопривреде и сточарства има за последицу повећање количине и степена загађености отпадних вода, а тиме се повећавају и штете које у реципијенту, односно у екосистему у целини, настају услед испуштања отпадних вода тако да се пречишћавање отпадних вода наметнуло као нужност. Пречишћавање отпадних вода је скуп процес и данас у свету имамо парадоксалну ситуацију: развијене земље у одређеној мери пречишћавају отпадне воде, док неразвијене то не чине, па због тога развијене и богате земље трпе мање штете од

неразвијених, сиромашних земаља иако у односу на неразвијене имају далеко веће количине и загађеније отпадне воде. Да би се ублажила или у потпуности елиминисала штета по животну средину, мора се ефикасно управљати заштитом вода [11].

6. ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА И ПЕСТИЦИДИ У ВОДИ

6.1. ОРГАНСКА ЈЕДИЊЕЊА У ВОДИ

Органска једињења која се налазе у води се класификују у три групе:

- природна органска једињења;
- синтетичка органска једињења и
- органска једињења која настају у току третмана воде.

Велики број органских једињења је синтетизован и користи се првенствено у индустријске сврхе: растварачи, средства за чишћење, одмашћивачи, нафтни производи, производи од пластике и њихови деривати, средства за употребу у пољопривреди, као што су пестициди.

Органски микрополутанти су токсични али се њихова токсичност не може приписати само води, јер су присутни свуда у животној средини, а налазе се и у ваздуху. Они загађују воде на разне начине:

- путем отицања воде са пољопривредних површина у воде (површинске и подземне);
- кроз акцидентне индустријске изливе у површинске и подземне воде;
- из индустријских отпадних вода при чишћењу хемијски обрађених површина;
- отицањем са асфалтираних површина;
- из отпадних вода домаћинства;
- атмосферских падавина и
- испирањем индустријског и градског отпада са депонија.

Велики број људи је изложен малим количинама широког низа хемикалија за које не постоји довољно токсиколошких података тако да се не може проценити њихова безбедности по људе. Широм Европе се раде обимна испитивања органских микрополутаната али до данас нема дефинитивних података о њиховом утицају на здравље људи при концентрацијама које се налазе у води за пиће. Ови органски микрополутанти се осим у води акумулирају у храни и ваздуху тако да њихове ниске концентрације у пијаћој води могу бити значајне при израчунавању укупног прихватљивог дневног уноса. Када су два или више органских једињења присутна заједно имамо повишени токсични ефекат али и чињеница да неки чланови популације,

нарочито млади и стари, имају већи унос воде него други, чини израчунавање безбедне концентрације у води скоро немогућим.

До сада није позната јединствена техника којом би се идентификовала сва органска једињења у води. У најзначајније аналитичке технике спадају хроматографија и масена спектрометрија. О томе које су све органске материје присутне у води за пиће се веома мало зна, пошто велики део присутних органских материја није могуће одредити. Правилник о хигијенској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр.42/98 и 44/99) обавезује водоводе да врше праћење пестицида и других органских микрополутаната. Органски микрополутанти спадају у најважније и најопасније загађиваче који се могу наћи у води за пиће. Многи фактори као што су температура, рН и тврдоћа воде утичу на токсичност органских микрополутаната у води.

Вредношћу органских микрополутаната у води за пиће бавили су се ЕУ, СЗО, као и свака земља за себе. У табели 6.1. су дате упоредне вредности концентрација органских микрополутаната, изузев пестицида, како у води за пиће тако и у води за хуману потрошњу, значајних за здравље у директивама ЕУ, смерницама СЗО, Правилнику СРЈ и документима Комисије за праћење утицаја животне средине на здравље људи [1, 14].

Табела 6.1. Поређење вредности органских супстанци значајних за здравље у директивама ЕУ, смерницама СЗО, Правилнику СРЈ и предлогу Комисије за праћење утицаја животне средине на здравље

СУПСТАНЦА	Јединица мере	Директиве ЕУ	Смернице СЗО	Правилник СРЈ	Предлог Комисије
Ароматични угљоводоници:					
бензен	µг/л	1	10 ^I	1	1
етилбензен	µг/л		300 ^{III}	2	***
ксилени	µг/л		500 ^{III}	50	***
стирени	µг/л		20 ^{III}	200	***
толуен	µг/л		700 ^{III}	700	***
Полициклични ароматични угљоводоници					
	µг/л	0.2 ^I		0.2	0.2*
бензо(а)пирен	µг/л	0.01	0.7 ^I	0.01	0.01
Хлоровани алкани:					
1,1-дихлоретан	µг/л		-- ^{II}		***
1,2-дихлоретан	µг/л	3	30 ^I	3	3
дихлорметан	µг/л		20	20	***
1,1,1-трихлоретан	µг/л		2 000 ^(П)	2 000	***
Угљентетрахлорид	µг/л		2	5	5
Хлоровани бензени:					
монохлорбензен	µг/л		300 ^{III}	300	***
1,2-дихлорбензен	µг/л		1 000 ^{III}	1	***
1,3-дихлорбензен	µг/л		-- ^{II}	--	***
1,4-дихлорбензен	µг/л		300 ^{III}	300	***
Трихлорбензен	µг/л		20 ^{III}	20	***
Хлоровани етени:					
1,1-дихлоретен	µг/л		30	30	***
1,2-дихлоретен	µг/л		50	50	***
тетрахлоретен	µг/л	40	40	40	40
трихлоретен	µг/л	70	70 ^(П)	70	70
винилхлорид	µг/л	0.5	5 ^I	0.5	0.5
Остало:					
акриламид	µг/л	0.25	0.5 ^I		0.25
органокалајна једињења	µг/л		-- ^{II}		***
ди(2-етилхексил)адипинат	µг/л		80	80	***
ди(2-етилхексил)фталат	µг/л		8	8	***
епихлорхидрин	µг/л	0.5	0.4 ^(П)	0.4	0.4
етилендиаминтетрасирћетна киселина (ЕДТА)	µг/л		200	200	***
хексахлорбутатиен	µг/л		0.6	0.6	***
нитрилтрисирћетна киселина	µг/л		200	200	***
трибутилиноксин	µг/л		2	2	***
минерална уља	µг/л			10	10
уља и масти	µг/л			100	100

(П) – Привремено препоручена вредност. Она се користи за састојке воде за које постоје докази о опасностима по здравље или су информације о утицају на здравље ограничене. Оне се препоручују и за: (1) супстанце чије би препоручене вредности

биле испод границе квантитативног одређивања или испод границе која се може остварити примењеним поступком; или (2) када постоји могућност да дезинфекција воде доведе до прекорачења препоручене вредности.

I – Препоручена вредност за супстанце које се сматрају канцерогеним у води за пиће, представља концентрацију која се доводи у везу са ризиком реда величине 10^{-5} од појаве једног случаја рака у току живота (један случај обољења од рака на 100 000 становника који у току 70 година користе воду за пиће која садржи дату супстанцу на нивоу препоручене вредности).

II – Нема података на основу којих би се препоручиле вредности концентрација које утичу на здравље.

III – Концентрација супстанце мања или једнака препорученој вредности на основу утицаја на здравље, а може да утиче на изглед, укус или мирис воде.

1– Збир концентрација дефинисаних једињења, при чему концентрација бензо(а)пирена не сме да пређе 0.01 $\mu\text{g/l}$.

Дефинисана једињења су:

бензо(а)пирен	бензо(к)флуорантен
флуорантен	бензо(г,х,и)перилен
бензо(б)флуорантен	индено(1,2,3-ц,д)пирен.

*** – Органске материје које нису обухваћене предлогом Комисије, за њих важе вредности из смерница СЗО, док се код нас не обаве одговарајућа испитивања.

6.2. ПЕСТИЦИДИ У ВОДИ

Један од приоритетних задатака, како у свету тако и у нашој земљи, јесте производња довољних количина хране. Сматра се да чак половина становништва на Земљиној кугли пати од недовољне исхране или гладује.

Постоје многобројни узроци који утичу на смањење биљне производње али најзначајнији су биљне болести, штеточине и корови, који се могу јавити масовно или повремено у мањем обиму. Решавање овог проблема није лако јер се зна да пољопривредно и шумско биље напада око 10 000 паразитних гљива, око 500 врста штетних вируса и микоплазми, око 10 000 врста штетних инсеката, стотине врста штетних гриња, глодара, пужева и других штетника, као и стотине врста корова.

За сузбијање ових штетних организама примењују се различите мере: биолошке, агротехничке, механичке и хемијске.

Савремена биљна производња за добијање већих количина квалитетне хране данас се не може замислити без примене хемијских начина борбе, односно без примене пестицида у пољопривреди, која мора да буде правилно и рационално усмерена.

Примена пестицида даје велику корист која је здравствене и економске природе.

Примена пестицида пружа здравствену корист јер утиче на сузбијање преносилаца разних болести међу којима су маларија, тифус, куга. Самим тим се смањује угроженост здравља људи у неким подручјима.

Економске користи од примене пестицида су вишеструке. Долази до значајног повећавања приноса у пољопривреди, што доприноси укупном богатству друштва, повећава се вредност земљишта, смањују се трошкови лечења људи и одсуствовања са посла.

Сматра се да постоји 1 500 хемијских једињења са пестицидним особинама и око 10 000 комерцијалних препарата ових једињења. У Србији је данас дозвољена употреба 254 једињења која имају пестицидне особине и 667 њихових препарата [7, 8, 15].

Постоји велики број различитих подела пестицида. Најзначајнија подела је према начину дејства и примени.

Према овим критеријумима, пестициди се деле на:

- инсектициде, за сузбијање штетних инсеката;
- фунгициде, за сузбијање гљивица;
- хербициде, за уништавање корова;
- родентициде, за уништавање разних глодара;
- акарициде, за уништавање гриња;
- алгициде, за сузбијање алги;
- нематоциде, за уништавање црва;
- молусциде, за уништавање мекушаца;
- антихелминтициде, за сузбијање глиста;
- арборициде, за уништавање дрвенастих корова и
- дефолијанте, за спречавање раста биљака,
- као и разне комбиноване пестициде.

Према хемијском саставу, постоји више стотина врста пестицида и то у облику:

- неорганских једињења – бакар-сулфат, живин хлорид и др.;
- органохлорних једињења – ДДТ (дихлордифенил-трихлоретан), алдрин, диелдрин, ХЦХ (хексахлор-циклохексан) и др.;

- органофосфорних једињења – паратион, малатион и др.;
- карбамата;
- хлорованих фенола сирћетне киселине и др.

Данас се у свету производи више од милион препарата пестицида. Пестициди имају отровно дејство али нису сви подједнако штетни по човека и животну средину.

Продукти разградње пестицида, као и сами пестициди, ако се нађу у води за пиће, ваздуху или храни изнад дозвољених концентрација, имају негативан ефекат на здравље, делујући токсично или канцерогено [9]. Пестициди имају селективно токсични ефекат за врсте које се уништавају, али већина пестицида је токсична и за човека у зависности од унете дозе.

У табели 6.2. су дате упоредне вредности концентрација пестицида, како у води за пиће тако и у води за хуману потрошњу, значајних за здравље у директивама ЕУ, смерницама СЗО, Правилнику СРЈ и предлогу Комисије за праћење утицаја животне средине на здравље људи [1, 14].

Табела 6.2. Поређење вредности пестицида значајних за здравље у директивама ЕУ, смерницама СЗО, Правилнику СРЈ и предлогу Комисије за праћење утицаја животне средине на здравље

СУПСТАНЦА	Јединица мере	Директиве ЕУ	Смернице СЗО	Правилник СРЈ	Предлог Комисије
Пестициди (укупни)	µг/л	0.5 ^{1,16,д}		0.5 ^u	0.1****
Пестициди	µг/л	0.1 ²			
Алахлор	µг/л		20 ^l	0.1	
Алдикарб	µг/л		10	0.1	
алдрин/диелдрин	µг/л		0.03	0.1	0.03
Атазин	µг/л		2	0.1	
Бентазон	µг/л		30	0.1	
ДДТ	µг/л		2	0.1	
2,4-Д	µг/л		30	0.1	
1,2-дибром-3-хлорпропан	µг/л		1 ^l	0.1	
1,2-дихлорпропан	µг/л		20 ^(т)	0.1	
1,3- дихлорпропан	µг/л		-- ^п	0.1	
1,4- дихлорпропан	µг/л		20 ^l	0.1	
Етилендибромид	µг/л		-- ^п	0.1	
Хексахлорбензол	µг/л		1 ^l	0.01	0.01
хептахлор и хептахлорепоксид	µг/л		0.03	0.03	0.03
Хлордан	µг/л		0.2	0.1	
Хлоротолурон	µг/л		30	0.1	
Изопротурон	µг/л		9	0.1	
Карбофуран	µг/л		5	0.1	
Линдан	µг/л		2	0.2	
МЦПА	µг/л		2	0.1	
Метоксихлор	µг/л		20	0.1	
Метолахлор	µг/л		10	0.1	
Молинат	µг/л		6	0.1	
Пендиметалин	µг/л		20	0.1	
Пентахлорфенол	µг/л		9 ^(т)	0.1	
Перметрин	µг/л		20	0.1	
Пиридат	µг/л		100	0.1	
Пропанил	µг/л		20	0.1	
Симазин	µг/л		2	0.1	
Трифлуралин	µг/л		20	0.1	
Хлорфеноксин хербициди другасчији од 2,4-Д и МЦПА	µг/л			0.1	
2,4ДБ	µг/л		90	0.1	
Дихлорпропан	µг/л		100	0.1	
Фенопропан	µг/л		9	0.1	
МЦПБ	µг/л		-- ^п	0.1	
Мекопроб	µг/л		10	0.1	
2,4,5-Т	µг/л		9	0.1	

1 – Комисија ЕУ наводи пестициде само као групу.

1а – Под пестицидима се подразумевају органски инсектициди, хербициди, фунгициди, нематоциди, акарициди и сродни производи.

1б – Концентрација се односи на појединачни пестицид.

1ц – Контролишу се пестициди који се налазе у датом изворишту.

1д – Комисија одлучује да ли се може одредити појединачна вредност за дату супстанцу, на основу расположивих научних информација.

**** – Концентрације се односе на сваки појединачни пестицид, сем за алдрин и диелдрин, хексахлорбензол, хептахлор и хептахлорепоксид.

2 – Вредност концентрације која се примањује за сваки појединачни пестицид.

I – Препоручена вредност за супстанце које се сматрају канцерогеним у води за пиће, представља концентрацију која се доводи у везу са ризиком реда величине 10^{-5} од појаве једног случаја рака у току живота (један случај обољења од рака на 100 000 становника који у току 70 година користе воду за пиће која садржи дату супстанцу на нивоу препоручене вредности).

II – Нема података на основу којих би се препоручиле вредности концентрација које утичу на здравље.

(II) – Привремено препоручена вредност. Она се користи за састојке воде за које постоје докази о опасностима по здравље или су информације о утицају на здравље ограничене. Оне се препоручују и за: (1) супстанце чије би препоручене вредности биле испод границе квантитативног одређивања или испод границе која се може остварити примењеним поступком; или (2) када постоји могућност да дезинфекција воде доведе до прекорачења препоручене вредности.

Према ризику по здравље људи, Светска здравствена организација је дала класификацију пестицида (Табела 6.3.). Иако постоје изузеци, као што су родентициди, који су врло токсични за пацове, а знатно мање за људе, ова подела је ипак нашла примену и у регулаторним и здравственим институцијама [15].

Постоји стална тежња да се створи идеалан пестицид: хемијско једињење које би ефикасно уништавало штетне организме и корове на гајеним културама, а било нешкодљиво за људе, пчеле, домаће и дивље животоње и друге корисне биљне врсте. Пестицид таквих особина не постоји. Сви пестициди који су данас познати, као и они који се тек уводе у употребу у мањој или већој мери су штетни, односно токсични за

човека, домаће животиње и корисне инсекте. Сматра се да постоји корелација између ефикасности пестицида и њихове токсичности

Табела 6.3. Подела пестицида према токсичности коју препоручује Светска здравствена организација

ЛД50 за пацове (mg/kg)				
Група	Орални пут уношења		Дермални пут уношења	
	Чврсти	течни	чврсти	течни
Ia Изузетно токсични	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
Iб Високо токсични	5–50	20–200	10–100	40–400
II Умерено токсични	50–500	200–2 000	100–1 000	400–4 000
III Мало токсични	> 500	> 2 000	> 1 000	> 4 000
III Вероватно нетоксични после нормалне употребе	> 2 000	> 3 000	-	-

Нерационална и нестручна употреба, руковање или чување, као и злоупотреба или удес, доводе до штетног ефекта пестицида. Жртве су људи, најчешће деца, домаће животиње и животна околина. Кад се нађу у води, пестициди се нагомилавају у планктонима, рибама и воденом растињу, а биолошким циклусом прелазе у организме животиња и људи, изазивајући негативан ефекат на рад појединих органа и организма у целини. При Светској здравственој организацији постоји Комитет за безбедност коришћења пестицида, који је још 1979. године дао извештај по коме пестициди проузрокују око 500 000 смртоносних тровања годишње посредним или непосредним путем.

Загађивање животне и радне средине, као и тровање људи и животиња, најчешће настаје нерационалном применом пестицида. Забележено је да се у САД годишње догоди између десет и двадесет хиљада тровања пестицидима, док је 1978. године у Европи умрло око пола милиона људи од тровања пестицидима. У Ираку је 1972. године од фунгицида на бази живе отровано преко сто хиљада људи. Знатно су шире индиректне контаминације јер оне изазивају додатни унос пестицида преко ваздуха, воде и хране тако да је у принципу знатно угроженији живи свет у водама, као и биљни и животињски свет на копну. Због нестручне примене хербицида 2,4-дихлорфеноксирћетне киселине при сузбијању корова у пшеници између 1964. и 1971. године дошло је до уништења неколико хиљада хектара корисних култура:

кромпира, сунцокрета и шећерне репе. У сливу Западне и Велике Мораве у дужини од око 50 km забележен је 1974. године масовни помор рибе изазван ендосулфаном.

Пестициди се у мањој или већој мери нагомилавају у земљишту што је последица различите брзине разградње. У зависности од геолошког састава земљишта, начина обраде, влажности, температуре и других фактора, разградња појединих пестицида може да траје од пет па чак и до тридесет година. Губици пестицида услед испаравања у хладнијим пределима због ниске температуре су углавном ниски, тако да главна количина примењених пестицида остаје у земљишту. Проласком кроз пропустљиво земљиште, пестициди се инфилтрирају у подземне воде, док у непропустљивом земљишту они налазе свој пут до површинских вода преко мреже за одводњавање. Из овога проистиче да концентрације пестицида у пијаћим водама које потичу из река имају карактер сезонских феномена. Пестициди се у подземним водама акумулирају у току више година, тако да се концентрација пестицида константно повећава. Контаминација земљишта утиче на квалитет површинских и подземних вода. Контаминација воде различитим количинама пестицида изазива промену њених органолептичких својстава: укуса, мириса и боје.

У водама у којима нису премашене МДК вредности ЕУ за пестициде, ефекат мешања пестицида није познат, Али је познато да коктел пестицида може интензивирати њихове канцерогене особине (10 или чак 100 пута више).

Примена пестицида је знатно порасла од 1950. па наовамо, са много нових пестицида у току шездесетих и седамдесетих година. Опасност потиче од чињенице да су они токсични и постојани у животној средини. Потрошње пестицида у свету је дата у табели 6.4. Види се да је потрошња хербицида била највећа осамдесетих година, а да се у наредном периоду очекује знатно повећање употребе родентицида и средстава за заштиту производа у складиштима.

Табела 6.4. Светска потрошња пестицида и предвиђање потрошње (GIFAP, 1983)

Група пестицида	Светска потрошња, хиљаде тона			Годишња стопа раста (%)	
	1965/69	1980	1995	Стварна 1965/69–80	Предвиђена 1980–1995
Фунгициди	742	1094	1485	3.0	2.1
Хербициди	767	1590	2225	5.8	2.3
Инсектициди	1086	1590	2235	3.0	2.3
Родентициди и фумиганди	157	297	500	5.0	3.5
Укупно	2752	4571	6571		

Потрошњу пестицида у нашој земљи карактерише нагли пораст њихове употребе до осамдесетих година кад долази до стагнације, али се број активних супстанци и препарата стално повећава. Разлог томе је захтев пољопривреде за увођењем нових препарата високе селективности и ефикасности, замена средстава на које су инсекти постали резистентни, замена високо отровних мање опасним супстанцама, због екотоксиколошких захтева, из економских разлога...[1, 14].

6.3. ОРГАНОХЛОРНИ ИНСЕКТИЦИДИ

Органохлорни инсектициди (хлоровани угљоводоници) су једињења која имају три различите хемијске структуре:

- дихлордифенилетани, којој припадају ДДТ и метоксихлор;
- хлоровани циклодиени, међу којима су широко примењивани алдрин, диелдрин и хлордан и
- хлорована једињења бензена или циклохексана, међу којима су линдан, хексахлор бензен и хексахлор циклохексан.

Органохлорни инсектициди су интензивно коришћени између четрдесетих и шездесетих година двадесетог века. Ова једињења су због своје хемијске стабилности, слабе испарљивости, липосолубилности и споре биотрансформације имала велику примену [6, 7, 8]. Широка и неконтролисана примена, као и вишегодишња производња органохлорних инсектицида, довели су до тога да се њихове резидуе налазе у великом броју узорка екосфере. Посебно је изражена загађеност водених средина.

Органохлорни инсектициди су нерастворни у води, а добро растворни у мастима, имају висок степен отпорности на физичке, хемијске, микробиолошке агенсе па се због тога годинама задржавају у спољној средини, што изазива њихову акумулацију у земљишту, ширење на велика пространства ваздухом и водом и непрекидну контаминацију биљака, животиња и људи. Нешто мање стабилан је γ -изомер ХЦХ, па се у извесној мери разлаже и при кувању. Испитивања у свету и код нас показала су да све намирнице садрже остатке (резидуе) органохлорних инсектицида и њихове деривате. Сматра се да становништво које није професионално изложено њиховом дејству данас уноси са храном готово 90% инсектицида. Растворљивост органохлорних инсектицида у мастима доводи до њихове акумулације у масном ткиву и органима човека: мозгу, јетри, бубрезима. Сматра се да ДДТ поред канцерогеног и мутагеног дејства може да наруши хормоналну равнотежу и смањи репродукцију.

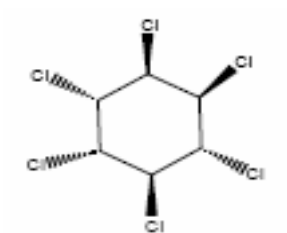
Иако органохлорни инсектициди имају нижу акутну токсичност, због способности нагомилавања у масним ткивима и спорог разграђивања они представљају опасност при сталном уношењу. Органохлорни инсектициди представљају крупан еколошки проблем. Опасност од акутних и субакутних тровања је мала али није искључен ризик разних штетних ефеката на човека пошто се акумулирају у организму. Експерименти указују да они имају канцерогено и мутагено дејство. У свом основном или деградираном облику органохлорни инсектициди доспевају до крајњег конзумента хране, до човека у било ком делу света. У организму учествују у процесима метаболизма али се и депонују у масном ткиву.

Количине акумулираних органохлорних инсектицида у масном ткиву су врло различите и зависе од дневног уноса хране. Уопштено се може рећи да се ове количине налазе у фази опадања, мада има и података о њиховом стагнирању [6, 7, 8]. Појава акумулације, односно, нагомилавања, позната је већ 40 година. Широм Земљине кугле органохлорни инсектициди, а међу њима најпознатији је ДДТ, употребљавају се масовно преко 30 година. Милиони људи су у том периоду били изложени дејству ових једињења али је забележен мали број тровања и смртних случајева, када се радило о узимању изнад максимално дозвољених доза, нарочито у случајевима тровања деце. Многи други органохлорни инсектициди су токсичнији од ДДТ. Било је више акутних тровања и смртних исхода али далеко мање од тровања органофосфорним једињењима. Органохлорни инсектициди су и даље велики проблем због свог деловања на екосистем и могућих последица по становништво приликом дуготрајног уношења храном.

У Северној Америци и Европи је забрањена примена ових једињења али се још увек користе у земљама у развоју због своје јефтине и једноставне производње и ефикасности, посебно против комараца и преносилаца других болести.

Код инсеката је утврђено да се временом на ДДТ (дихлордифенил-трихлоретан) и слична једињења развија резистенција због чега се у неким срединама примењивао у већим концентрацијама него што је потребно. Доказано је да код експерименталних животиња има токсично дејство јер изазива развој тумора јетре, као и да улази у ланац исхране због чега је замењен инсектицидима новијих генерација, као што су органофосфати, карбамати и пиретроиди, који су, међутим, доста скупљи од ДДТ.

6.3.1. Алфа-хексахлоро циклохексан



Молекулска формула је: $C_6H_6Cl_6$.

Други назив: 1 α , 2 α , 3 β , 4 α , 5 β , 6 β - хексахлоро циклохексан.

Релативна молекулска маса је: 290.85.

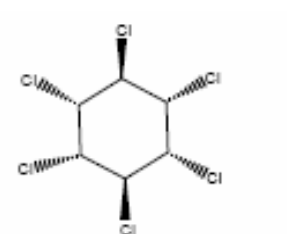
Особине: температура топљења је 158°C, а температура кључања је 288°C, густина је 1.87 g/ml.

Растворљивост:

- у води је нерастворљив;
- у ацетону 139 g/l;
- у ксилену 85 g/l.

Употребљава се као органохлорни инсектицид у заштити шума [7, 8, 16].

6.3.2. Линдан



Молекулска формула је: $C_6H_6Cl_6$.

Други називи: гама - ХЦХ, гама - БХЦ, бензенхексахлорид, гама - 1, 2, 3, 4, 5, 6 – хексахлороциклохексан.

Особине: бели, кристални прах, температура топљења је 112.8°C.

Распада се у алкалној средини.

Растворљивост:

- у води је слабо растворљив;
- у органским растварачима g/100 ml;

- у ацетону 43.5 mg/l;
- у бензену 28.9 mg/l.

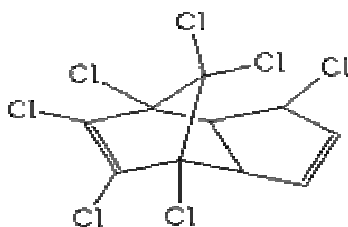
Отровност: отрован за људе, пчеле, рибе и топлокрвне животиње.

Листа отрова: II група, до 30% III група.

На третираним површинама не сме се две године производити коренасто поврће, лук, конзумни кромпир, салата, купушњаче за исхрану, крмно биље које се не дехидрира и лековито биље. Не сме се примењивати у крашким пољима, на изразито ерозивним површинама и на површинама за скупљање пијаће воде. Треба водити рачуна да приликом третирања не дође до контаминације водотокова, бунара, језера и изворишта вода. Третирање треба изводити на удаљености не мањој од 50 m, а у засадима шума на удаљености од најмање 300 m од извора. Третирање се изводи прашивима и гранулама, може се вршити и из ваздухоплова али засади који се третирају морају бити удаљени најмање 500 m од насеља и пољопривредних објаката, а 300 m од водотокова и језера. Брзина ветра приликом третирања не сме прећи 3 m/s, а рубне зоне се третирају са земље. На истој површини, односно засаду, у току године препарати се могу применити само једном, а у засадима шума највише 3 пута.

Употреба: у пољопривреди, ветеринарству и комуналној хигијени [7, 8, 16].

6.3.3. Хептахлор



Молекулска формула је: $C_{10}H_5Cl_7$

Други назив: 1, 4, 5, 6, 7, 8, 8 - хептахлоро - 3 α , 4, 7, 7 α - тетрахидро - 4, 7 - метаноинден.

Молекулска маса је 373.32, температура топљења је 95°C до 96°C.

Особине: кристални прашак.

Технички производ садржи 70% до 72% активне супстанце.

Растворљивост:

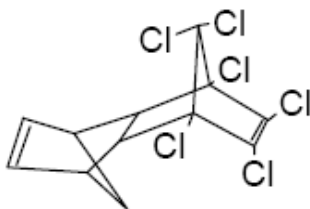
- слабо је растворљив у води;

- раствара се у знатном броју органских растварача: ацетону, бензену, циклохексану, ксилену.

Отровност: ЛД-50 орално за пацове износи 130 mg/kg. Толерантна доза без резидуа.

Употреба: за третирање земљишта и семена ради уништавања мрва, црва [7, 8, 16].

6.3.4. Алдрин



Молекулска формула је: $C_{12}H_8Cl_6$

Други назив: 1, 2, 3, 4, 10, 10 - хексахлоро - 1, 4, 4, 5, 8, 8α - хексахидро - 1, 4, 5, 8 – диметанонафтален.

Молекулска маса је 364.91.

Технички производ алдрина садржи од 77.9% до 95% активне супстанце са мирисом нафталина и хлора.

Особине: у облику кристала беле боје и без мириса, температура топљења је 104°C.

Алдрин се у земљишту трансформише у диелдрин.

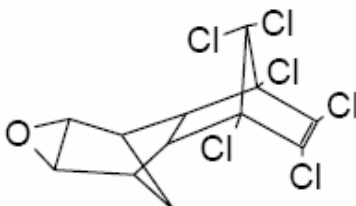
Растворљивост:

- у води је слабо растворљив;
- раствара се у знатном броју органских растварача: ацетону, бензену, циклохексану, ксилену.

Отровност: ЛД-50 орално за пацове износи 67 mg/kg. Толерантна доза без резидуа.

Употреба: за обраду семена [7, 8, 16].

6.3.5. Диелдрин



Молекулска формула је: $C_{12}H_8OCl_6$

Молекулска маса диелдрина је 380.9.

Технички диелдрин садржи најмање 85% диелдрина.

Други називи: ЕНТ 16225 (једињење 497), ХЕОД, Алвит, Окталокс, ОМС 18, Куинтокс, Диелдрит, Диелдрикс, 1, 2, 3, 4, 10, 10 - хексахлоро - 6, 7 - епокси - 1, 4, 4, 5, 6, 7, 8, 8 α - октахидро - 1, 4 - ендокси - 5, 8 – диметанофтален.

Особине: Технички диелдрин (95%) састоји се од бледомркожutih до светложутомрких љуспица. Благог је мириса. Температура топљења му је 175°C до 176°C. Напон паре је 0.4 mpa на 20°C. Густина му је 1.62 g/cm³ на 20°C.

Растворљивост:

- у води је слабо растворљив, 186 $\mu\text{g/l}$ на 20°C;
- средње растворљив у већини парафинских и ароматичних угљоводоника, халогенованих угљоводоника, етрима, естрима, у кетонима и алкохолима.

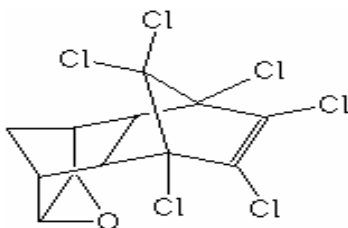
Стабилан је према алкалијама, благим киселинама и светлости, реагује са концентрованим минералним киселинама, киселим катализаторима, киселим оксидационим супстанцама и активним металима: гвожђем и бакром.

Комерцијална производња диелдрина заснива се на епоксидацији алдрина пербензоевом киселином. Алтернативни синтетички пут укључује кондензацију хексахлороциклопентадиена са епоксидом бициклохептадиена.

Диелдрин се најчешће користи за заштиту дрвених структура од напада инсеката и термита и текстилних штеточина (мољаца). У неким земљама коришћење диелдрина је забрањено због његовог штетног утицаја на животну средину и људско здравље.

Отровност: ЛД-50 орално за пацове износи 87 mg/kg [7, 8, 16].

6.3.6. Ендрин



Молекулска формула је: C₁₂H₈OCl₆.

Молекулска маса је 380.93.

Технички ендрин садржи више од 92% ендрина.

Други називи: ЕндреКС, Експериментал инсектициде 269, Хексадрин, Недрин, НЦИ-ЦОО157, ЕНТ-17251, ОМС-197, Мендрин, 1, 2, 3, 4, 10, 10 - хексахлоро - 1, 4, 4а, 5, 6, 7, 8, 8а - октахидро - 6, 7 - епокси - 1, 4, 5, 8 диметанофтален.

Особине: Чисти ендрин је кристална супстанца беле, до светложутомрке боје.

Температура топљења му је од 226°C до 230°C. Разлаже се на температури од 245°C.

Напон паре је 36 μ Ра на 25°C. Густина му је 1.64 g/cm³ на 20°C.

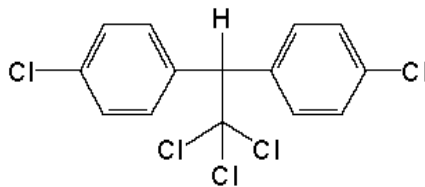
Растворљивост:

- у води 0.23 mg/l на 25°C;
- умерено растворљив у алкохолу и нафтним угљоводонцима;
- делимично растворљив у алифатичним угљоводонцима;
- прилично растворљив у растварачима попут ацетона, бензена, ксилена и угљентетрахлорида.

Присуство алкално оксидирајућих супстанци и емулсифера чине ендрин стабилним. Под дејством УВ зрачења ендрин се изомеризује. Реагује са концентрованим минералним киселинама, киселим катализаторима, киселим оксидационим супстанцама и активним металима.

Комерцијална производња ендрина се заснива на кондензацији винил-хлорида са хексахлороциклопентадиеном. Дехидрохлоровани адукт накнадном реакцијом са циклопентадиеном формира исодрин, који се епоксидује са пербензоевом киселином. Интермедијер исодрин може се произвести и помоћу 1,2,3,4,7,7-хексахлороборнадиена. Од 1950. године ендрин је коришћен као органохлорни инсектицид против великог броја пољопривредних штеточина, првенствено на памуку, пиринчу, шећерној трсци, кукурузу и другим усевима. Такође је коришћен као родентицид [7, 8, 16]. Због његовог штетног утицаја на животну средину и људско здравље коришћење ендрина је у неким земљама забрањено.

6.3.7. Дихлородифенил-трихлоретан



Молекулска формула је: C₁₄H₉Cl₅.

Други називи: пп'-ДДТ, дикофан, зеидан, хлор-фенотан, дихлордифенил-трихлоретан, 1, 1, 1 -трихлоро - 2, 2 - бис (п - хлорофенил) - етан.

Особине: бели, кристални прашак.

Растворљивост:

- у води од 0.0031 mg/l до 0.0034 mg/l;
- у органским растварачима: делимично се раствара у поларним растварачима, а добро у већини ароматичних растварача који садрже хлор у молекулу.

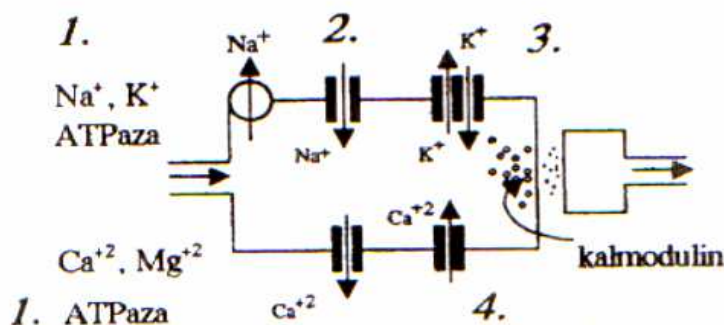
Добијање: кондензацијом трихлор-ацеталдехида са хлор-бенzenом у присуству сумпорне или хлор-сулфонске киселине.

Отровност: II група отрова, знак опасности (T).

Употреба: у пољопривреди, шумарству и здравству [7, 8, 16].

6.4. МЕХАНИЗАМ ТОКСИЧНОСТИ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА

Испољавање токсичног ефекта ДДТ и сличних једињења се може објаснити помоћу најмање четири механизма који могу да функционишу истовремено (Слика 6.1.): ДДТ инхибира АТП-азе у нервним ћелијама, посебно Na^+ , K^+ АТП-азу и Ca^{+2} , Mg^{+2} АТП-азу, које имају значај у реполаризацији нервних ћелија; ДДТ утиче на активни транспорт Na^+ из нервних ћелија кроз канале, успоравајући њихово затварање; ДДТ смањује транспорт K^+ кроз мембране нервних ћелија и способност калмодулина да веже и преноси калцијум. Претходни механизми утичу на смањење брзине реполаризације у нервним ћелијама и повећање осетљивости, односно реактивности према малим стимулансима из спољне средине.



Слика 6.1. Могући механизми токсичности ДДТ: 1. Инхибиција Na^+ , K^+ АТП-азе и Ca^{+2} , Mg^{+2} АТП-азе, 2. спречавање затварања Na^+ канала, 3. смањење транспорта K^+ кроз поре и 4. везивање калцијума и калмодулина и ослобађање калмодулина (М. Јокановић 2001.)

Код инсектицида који имају структуру циклодиена токсични ефекти углавном су изражени као стимулација централног нервног система до које долази на други начин. Тај ефекат је сличан ефекту пикротоксина који је антагонист γ -аминобутерне киселине (ГАБА) и блокира транспорт хлоридних јона у нервне ћелије тако што антагонизује ГАБА рецепторе у хлоридним каналима. Као резултат овог дејства долази до непотпуне реполаризације неурона и стања неконтролисане ексцитације због чега и настају конвулзије. Циклодиенски инсектициди, као што је ДДТ, утичу на инхибицију Na^+ , K^+ АТП-азе и Ca^{+2} , Mg^{+2} АТП-азе, што утиче на транспорт Ca^{+2} кроз мембрану нервних ћелија.

Због ароматичне структуре органохлорних једињења и великог броја атома хлора који се тешко уклањају постојећим ензимским системима у организму се биотрансформација органохлорних једињења врши веома споро. ДДЕ је главни метаболит ДДТ, који има један атом хлора мање у положају један. Алдрин и хептахлор, који спадају у циклодиенске инсектициде, метаболишу се у одговарајуће епоксиде, при чему се не мења њихова липосолубилност, као ни токсичност [15].

6.5. ДЕПОИ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА КОД ЧОВЕКА

Органохлорни инсектициди због своје велике липосолубилности се депонују у ткивима са високим садржајем липида. То су јетра, бубрези, нервни систем и масно ткиво риба и птица преко којих стижу и до ткива човека у којима могу, нпр. у нервном систему, али и не морају, нпр. у масном ткиву, да изазову токсичне ефекте. Извесни организми, нпр. планктони, могу да садрже и до 10 000 пута већу концентрацију органохлорних инсектицида и њихових метаболита од оних у води.

После престанка експозиције органохлорни инсектициди се споро елиминишу из депоа. Гладовање, дијета и повећана физичка активност значајно повећавају брзину елиминације органохлорних инсектицида из масних депоа јер се са мастима мобилишу и ови отрови. Елиминацију ДДТ и његових метаболита убрзава фенобарбитон [15, 17].

6.6. ТРОВАЊА ОРГАНОХЛОРНИМ ИНСЕКТИЦИДИМА

Примећене су разлике у симптомима тровања органохлорним инсектицидима и механизму њихове токсичности због разлике у њиховој хемијској структури. Познато је да после акутног тровања људи и животиња дихлордифенил-трихлоретаном (ДДТ) и

сличним једињењима оралним путем долази до парестезије језика, усана и лица, осећаја страха, повећане осетљивости на спољне надражаје (светлост, додир и звук), вртоглавице, премора, конвулзије, атаксије. После експозиције, симптоми тровања се јављају након 6–24 сата. После дермалне експозиције ДДТ испољава врло малу токсичност јер се слабо ресорбује кроз кожу, па се ДДТ сматра релативно нетоксичном супстанцом и поред непажљиве примене у многим земљама. Симптом тровања код људи изазивају дозе ДДТ изнад 10 mg/kg. Иако ДДТ испољава доминантни токсични ефекат на централни нервни систем, он изазива оштећења и других ткива и органа. Код јетре, то су центрилобуларна некроза, хипертрофија хепатоцида и органела-митохондрија, глатки ендоплазматични ретикулум, а код репродуктивних органа смањена величина тестиса, промене у процесу сперматогенезе, директни естрогени ефекти, односно конкуренција са везивањем естрадиола за рецепторе код женки пацова. Код експерименталних животиња ДДТ изазива појаву неких врста тумора јетре, али на основу епидемиолошких студија није утврђено да ови ефекти настају код људи. Симптоми акутног тровања могу прећи у симптоме хроничног тровања који су нешто блажи, али трају знатно дуже.

После експозиције циклодиенима, чак и малим дозама, долази до појаве конвулзије, што је понекад и први знак тровања. Знатно токсичнији од ДДТ су хлоровани циклодиени, чак и после експозиције преко коже, кроз коју се ресорбују. Углавном настају неуротоксични ефекти, после хроничне експозиције мањим дозама ових једињења. Значајне токсичне ефекте на репродуктивне функције и органе испољавају органохлорни инсектициди, као што су алдрин и диелдрин [15, 17].

Приликом тровања већим дозама ових једињења због тремора и конвулзија који могу да утичу на респираторне функције примењују се деконтаминација, код које је ефикасна примена активног угља и помоћне мере. Ако дође до тровања после скидања контаминираних одеће, кожу опрати водом и сапуном, а контаминирани слuzокоже обилно испрати водом. Приликом пероралног уношења, свесном болеснику дати да пије 2–4 l слане воде, једну јеловну кашику на пола литра воде и изазвати повраћање. Ако је потребна респираторна реанимација, примењује се вештачко дисање и даје кисеоник, а по потреби врши и аспирација горњих дисајних путева. Приликом тровања органохлорним инсектицидима не треба давати ричиновско уље, млеко и алкохол. Примењује се дијета богата протеинима [15, 17].

При тровању органохлорним инсектицидима препоручује се давање диазепама (0.1–0.3 mg/kg, интравенски, максимално 10 mg) или фенобарбитона (15 mg/kg, интравенски, максимално 1 g). Узимање ових лекова може се поновити по потреби. Узимање адреналина има контраиндиковани ефекат јер врши сензитизацију срца, стварајући услове за аритмије. Анјонска измењивачка смола холестирамин се примењује приликом тровања хлор-деконом. Она убрзава адсорпцију овог једињења чак и до 18 пута. Механизам се састоји у томе да холестирамин адсорбује за себе значајне количине хлор-декона, па се они у интестиналном тракту налазе у облику комплекса који се брзо излучује преко фецеса. Није познато да ли је овај начин лечења ефикасан и при тровању другим органохлорним инсектицидима.

7. ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ВОДА АКТИВНИМ УГЉЕМ

У новије време је изражено повећање укупног органског садржаја у води, као и повећање концентрације мобилних биорезистентних органских једињења: пестицида, полицикличних ароматичних угљоводоника, органохлорних једињења итд. како у површинским, тако и у подземним водама. Загађење органским материјама представља огромну опасност. Највећи загађивачи органског порекла су нафтни деривати, пестициди и други. Велики допринос проучавању загађења животне средине, у првом реду воде и седимента, нафтним дериватима дали су Б. Јованчићевић и сарадници [18, 19, 20]. у радовима о изоловању, доказивању и одређивању нафтних деривата у различитим узорцима.

Материје које у знатној мери загађују животну средину и воде су пестициди који су веома распрострањени. Могу имати веома штетан ефекат по организам који се манифестује као директан и индиректан или дуготрајан: пестициди се акумулирају у појединим ткивима, испољавајући тератогеност, мутагеност и појаве специфичних канцера.

Све ово изазива потребу за пречишћавање површинских вода у циљу добијања квалитетне пијаће воде. Загађујуће супстанце се из воде могу уклонити најчешће адсорпцијом на активном угљу.

7.1. АДСОРПЦИОНИ ПРОЦЕСИ

Честице у чврстим телима су у сталној међусобној интеракцији, што условљава постојање специфичног енергетског поља на њиховој површини. Поље представља сложено област сила дефинисаног порекла и јачине, што доводи до тога да чврсто тело привлачи честице из суседне фазе које долазе са њим у контакт. На површини чврсте фазе концентрација честица расте. Тај процес „надоградње” чврсте површине на овај начин назива се адсорпција.

На површини раствора молекули растварача и растворене супстанце су под сталним утицајем привлачних сила молекула из дубине раствора. Резултанта свих ових сила изазива смањење површине и назива се сила површинског напона. Она доводи до стварања површинске енергије, која представља разлику енергија која је потребна да би се један мол неке супстанце уградио у унутрашњост течне фазе или у површину

чврстог тела. Пошто систем увек тежи смањењу слободне енергије, он ће у овом случају фаворизовати излазак на површину молекула јер тиме се обезбеђује најмања површинска енергија [17].

Адсорпциони процеси који се користе за пречишћавање вода имају своје предности и недостатке. Предности ових процеса су висока ефикасност уклањања загађивача, посебно органских, могућност регенерације адсорбоване материје, једноставна инсталација и одржавање, могућност аутоматизације процеса и разноврсност адсорбенса. Адсорпциони процеси имају и низ недостатака: адсорбенси временом губе адсорпциони капацитет, морају се временом регенерисати или одлагати, регенерација је скупа, а одлагање ствара чврст отпад, могуће је спаљивање неких органских једињења приликом регенерације, процеси су скупи [23].

7.1.1. Врсте адсорпције

Од врсте и природе интеракција између адсорбенса и честица адсорбата зависи адсорпција. Различите врсте интеракција доводе до физичке (физисорпција) или хемијске (хемисорпција) адсорпције. Физичка адсорпција се заснива на Ван дер Валасовим силама, док се хемијска адсорпција заснива на хемијским силама које доводе до интеракције електронских облака уз прераспделу наелектрисања и успостављање хемијских веза.

Између физичке и хемијске адсорпције постоје разлике:

- физичка адсорпција је феномен са ниским степеном специфичности, док се хемијска адсорпција заснива на реакцији између адсорбенса и адсорбата из раствора;
- хемијске честице су везане за реактивна места на површини адсорбенса у монослоју, док су код физичке адсорпције присутне у више адсорпционих слојева;
- физичке честице задржавају своју хемијску структуру тако да се десорпцијом могу вратити у своје првобитно стање у раствору (реверзibilни процес), док хемијске честице подлежу хемијским променама, чиме губе свој хемијски карактер и не могу се вратити у раствор простом десорпцијом;
- енергија хемијске адсорпције је од 40 KJ/mol до 400 KJ/mol, док је енергија физичке десорпције од 10 KJ/mol до 20 KJ/mol.

Од природе адсорбата и адсорбенса, као и температуре система, зависи да ли ће се одвијати физичка или хемијска адсорпција. Ако није познато који се од ових процеса одвија или ако се оба одвијају у извесној мери, користи се термин сорпција [22].

7.1.2. Адсорпциона равнотежа

Код система где постоји раствор и чврста фаза, при контакту раствора и чврсте фазе долази до тога да су честице раствора усмерене ка површини чврсте фазе, неке се адсорбују, неке дођу у контакт са површином, а онда дифундују натраг у раствор, што доводи до повећања концентрације адсорбата на површини чврсте фазе. Истовремено са адсорпцијом одвија се и процес десорпције. Десорпција је враћање адсорбованих честица у течну фазу. Када се брзина адсорпције и десорпције изједначе, настаје термодинамичка равнотежа [23].

Термодинамичка равнотежа зависи од притиска и температуре. Ако је притисак константан, а температура се мења, процес се описује адсорпционим изобарама. Ако је температура константна, равнотежа се описује адсорпционим изотермама које се најчешће користе за процесе адсорпције јер пружају битне информације о адсорбенсу, адсорбату и самом механизму процеса.

Најпознатије изотерме које се користе у адсорпционо-десорпционим анализама су Langmuirova, Freundlichova, Temkinova, Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) i Dubininova изотерма. Прве три се користе у интерпретацији физичке и хемијске адсорпције, док се друге две користе у интерпретацији адсорпције гасова и пара на порозним угљеничним материјалима.

7.2. АКТИВНИ УГАЉ

7.2.1. Основна својства активног угља

Активни угаљ обухвата широку лепезу аморфних угљеничних материјала који имају висок степен порозности, велике вредности специфичних површина и способност да неселективно уклањају велики број различитих полутаната из загађених средина. Поре активног угља се могу класификовати на: микропоре (< 2 nm ширине), мезопоре (од 2 nm до 50 nm ширине) и макропоре (> 50 nm) и све су оне присутне у хетерогеној структури угља. Функционалне групе које поседују дају им амфотерни карактер, тако да од рН вредности раствора и природе адсорбата зависи механизам адсорпције који се

може заснивати на дипол-дипол интеракцијама, водоничном или ковалентном везивању или јонској измени [24].

Активни угљеви се добијају најчешће термичким разлагањем у инертној атмосфери разних чврстих сировина које имају велику количину угљеника. Активни угљеви се најчешће деле према гранулацији на прашкасте и гранулисане. Они се могу правити у сферичном и влакнастом облику и у облику тканине како би задовољили захтеве свакодневне употребе.

Најчешће се активни угљеви користе за уклањање мириса, укуса, боје и многобројних органских и неорганских нечистоћа из вода које се користе у домаћинству или у индустрији. Користе се и за пречишћавање ваздуха у објектима где се производи храна, у хемијској индустрији, при уклањању боја из сирупа и фармацеутских производа, у пречишћавању ваздуха у насељеним и индустријским зонама, у хидрометалургији, за регенерацију злата, сребра и других метала који су коришћени као катализатори или носачи катализатора и слично [25].

Активни угаљ је скуп али преко потребан производ, што оправдава велико залагање научне заједнице да се произведе јефтин активни угаљ, а да притом има исте или још боље адсорпционе особине [26].

7.2.2. Историјски аспект употребе активних угљева

Активни угаљ се користи од самих почетака људске цивилизације, али први записи о њему потичу из 3750. године пре наше ере од Египћана и Сумераца, који су користили угљенисан прах дрвета за редукцију бакра, цинка и калаја у поступку производње бронзе. Први писани документ о употреби активног угља у медицини је папирус из Тебе у Грчкој из 1550. године пре нове ере. Хипократ је још 400 година пре нове ере препоручивао да се вода за пиће пре коришћења третира угљенисаним дрветом ради уклањања мириса и укуса, као и ради спречавања појединих заразних болести. Познато је да су Феничани још 450 година пре нове ере воду за пиће на бродовима држали у бурадима са угљенисаним дрветом, што је коришћено све до XVIII века.

У Енглеској се 1974. године у производњи шећера прву пут у индустријске сврхе користио активни угаљ. Прва масовна употреба активног угља била је 1854. године у Лондону, када је градоначелник Лондона наредио постављање филтера од угљенисаног дрвета у систем за канализациону вентилацију ради уклањања непријатног мириса.

Године 1872. коришћене су гас-маске са активним угљем у хемијској индустрији ради заштите од тровања парама живе.

Ван Острейко је 1881. године открио активни угаљ у данашњем облику. Активни угаљ под називом **карборафин** је први комерцијално произведени угаљ у Аусигу у Чешкој 1914. године. Он је произведен од пиљевине дрвета као сировине и цинк-хлорида као активирајућег средства. Производња активног угља је интензивирана у Првом светском рату, када су прављене гас-маске са активним угљем по идеји московског професора Н. Зелињског ради заштите људи од отровних гасова које је користила немачка војска.

Унапређивање производње активних угљева и њихова разноврсна употреба били су веома актуелни у XX веку. Све строже законске регулативе у заштити водних ресурса, примени изузетно чистих гасова и регенерацији скупочених хемикалија намећу све већу потребу за развојем нових и усавршавањем постојећих активних угљева [22].

7.2.3. Врсте активних угљева

Према гранулацији, активне угљеве делимо на прашкасте и гранулисане. Врста примењеног активног угља зависи од намене. Ако се активни угаљ користи за колонске испуне, онда ће се применити гранулисани активни угаљ јер има виши степен тврдоће и мањи абразиони индекс.

У зависности од температуре активирања активни угљеви се деле на:

- активне угљеве који су активирани на нижим температурама (200°C до 400°C). То су активни угљеви Л-типа, који снижавају рН вредност неутралних или базних раствора. Хидрофилни су, имају негативни зета потенцијал и добро адсорбују базе из раствора.
- активне угљеве који су активирани на вишим температурама (800°C до 1 000°C). То су активни угљеви Х-типа, који подижу рН вредност неутралних или киселих раствора. Имају позитивни зета потенцијал и добро адсорбују киселине из раствора. Хлађењем активних угљева Х-типа у контакту са ваздухом њихов зета потенцијал се мења ка негативним вредностима, највероватније због формирања киселих површинских оксида. Пречишћавање воде за пиће се најчешће врши активним угљевима који су добијени на температурама од 500°C до 900°C и имају амфотерни карактер [27].

7.2.3.1. Прашкасти активни угљеви

Активни угљеви честица мањих од 0.1 mm називају се прашкасти (ПАУ). Сматра се да половина укупне светске производње активних угљева отпада на њих. Обично се користе у реакторима великих запремина са механичким мешањем. Захтевани степен пречишћавања диктира тип и количину примењеног активног угља и време контакта.

Прашкасти активни угљеви се најчешће користе код пречишћавања индустријских и комуналних отпадних вода, у индустрији шећера за обезбојавање, у индустрији хране и лекова, као и за уклањање живе и диоксида из струје гаса у димњацима. ПАУ се најчешће не користе због високе густине, тврдоће и абразионог индекса [22].

Предности примене ПАУ су ниски инвестициони трошкови и могућност мењања дозе која зависи од загађености воде, што је посебно значајно за постројења која га не користе током целе године.

Недостаци примене ПАУ су у томе што је регенерација економски неисплатива, ефикасност уклањања укупног органског угљеника је ниска, а велики проблем је и одлагање ПАУ након употребе и његово уклањање из третиране воде [28].

7.2.3.2. Гранулисани активни угљеви

Активни угљеви величине честица од 1 mm до 5 mm називају се гранулисани (ГАУ). Обично се користе као испуна у колонама које раде са континуалним протоком и ниским притиском пробоја. Најчешће се употребљавају за пречишћавање течности и гасова. Користе се још и за израду гас-маски и као носачи катализатора. Поред тога што су гранулисани активни угљеви добри адсорбенси, они представљају и изузетну подлогу за микроорганизме, тако да се поред адсорпционих на њима одвијају и биолошки процеси биосорпције и биоразградње, што процес филтрације на ГАУ чини веома комплексним. Предност гранулисаних активних угљева над прашкастим је у нижем притиску пробоја при употреби у колонама и у њиховој регенерацији и реактивацији. ГАУ имају високу густину, високу тврдоћу и низак абразиони индекс. Према облику, деле се на необликоване, ломљене и обликоване активне угљеве. Пелетизацијом или екструзијом прашкастог активног угља одговарајућим везивним средствима добијају се обликовани гранулисани активни угљеви. Активни угљеви неправилних честица који настају благим мрвљењем и сејањем су ломљени гранулисани активни угљеви.

7.2.4. Структура активних угљева

За разлику од кристала који су изоморфни материјали који се одликују правилном грађом у свим правцима и кристалном решетком која се стално понавља у простору, активни угљеви су анизотропни материјали. То су материјали чије се структурне особине мењају у зависности од правца посматрања. Основне јединице грађе активних угљева утврђене рендгенографским испитивањима су насумично распоређени микрокристалити састављени из слојева кондензованих хексагоналних угљеничних прстенова (графенски слојеви), слично графиту. Растојање између графенских слојева у графиту износи 0.335 nm, а код активних угљева креће се у распону од 0.34 nm до 0.35 nm. Слојеви су повезани slabим Van der Waals-овим силама.

7.2.5. Сировине за добијање активних угљева

Било који чврсти материјал који има висок садржај угљеника може бити сировина за добијање активних угљева. Ту спадају дрво, лигноцелулозна биомаса, тресет, кокосова љуска, лигнит и камени угаљ [29]

Велики број научника бавио се испитивањима разних биљних материјала од којих се могу добити активни угљеви карактеристичне структуре и високе адсорпционе ефикасности. У ове материјале спадају средишњи део клипа кукуруза [30], коштица урме [31], коштица кајсије [32], љуска бадема [33], љуска ораха [34], коштица брескве [35], љуска зрна овса [36], стабљика кукуруза [37], љуска лешника [38], коштица вишње [39], коштица маслине [40], љуска зрна пиринча [41], бамбус [42], коштица шљиве [43], влакно јуте [44], кора палминог дрвета [45], сунцокрет [46], морске алге [47], биомаса од разних гљива [48], папрат [49] и слично.

Од врсте полазне сировине, као и врсте и степена активације, зависе особине добијеног производа. Критеријуми на основу којих се бира сировина су:

- да се из дате сировине може добити активни угаљ велике густине, тврдоће и високог адсорпционог капацитета;
- да сировина има низак садржај неорганске материје;
- да сировина буде јефтина и лако доступна;
- да принос буде задовољавајући. Добар принос је преко 50%.

Када се као полазна сировина користи дрво, принос може бити свега 5% до 10% [22].

У производњи активних угљева заступљена су два основна процеса: карбонизација и активација. У процесу карбонизације полазна сировина се загрева у инертној атмосфери при чему се добијају кондензовани полиароматични листови. Даљом термичком активацијом долази до формирања унутрашње порозне структуре. Постоје физичка и хемијска активација.

7.2.6. Производња активних угљева у свету

Светска производња активног угља у 1993. била је око 350 000 тона. Као сировина највише се користила љуска кокоса (34%), угаљ (31%) и дрво (24%). За производњу активног угља у Европи се највише користио тресет (36 000 тона годишње, односно 36% укупне производње у Европи), а производња из кокосове љуске са 12% била је тек на четвртом месту. Али се зато у Азији највише користила кокосова љуска, чак 60% укупне количине произведеног активног угља добијено је из кокосове љуске.

Године 2002. светска производња активних угљева повећала се на 750 000 тона годишње. Производња активних угљева удвостручила се за временски период мањи од 10 година. До тога је дошло због преноса тежишта производње са западних земаља на Кину и југоисточну Азију, где су сировине, електрична енергија и радна снага много јефтинији, тако да је Азија постала водећи произвођач са 54% од укупне светске производње, прате је Америка са 32% и Европа са 14%.

Од укупне светске производње активних угљева 80% се користи за пречишћавање течних медијума, док је 20% намењено за пречишћавање гасова [22].

7.3. ФУНКЦИОНАЛНЕ ГРУПЕ НА ПОВРШИНИ АКТИВНИХ УГЉЕВА

Реактивност и примена активних угљева умногоме зависе од њихове хемијске структуре. Површина графенске матрице је основа реактивности хетероатома који доприносе развоју функционалности, веома значајне за активне угљеве. Хетероатоми кисеоника, азота, водоника, сумпора, фосфора и других, реагују са незасићеним угљеничним резидуама површине дајући карактеристичне функционалне групе чије се стање може мењати разним физичким, хемијским и електрохемијским третманима. Ти третмани најчешће подразумевају дејство нитратне киселине и водоник-пероксида у течној фази и оксидацију кисеоником и азот-моноксидом у гасној фази. Најефикаснији начин увођења кисеоничних група у структуру активних угљева је рефлуковање у

нитратној киселини [50]. Каталитичке особине активних угљева се побољшавају њиховом импрегнацијом Na или K хидроксидом, као и солима натријума [51].

7.3.1. Кисеоничне функционалне групе

На површини активног угља најзаступљеније су кисеоничне функционалне групе које имају изражену способност да реагује са кисеоником из ваздуха. Ако су активни угљеви изложени ваздуху, долази до адсорпције атмосферског кисеоника, што доводи до повећања броја површинских функционалних група, као што су фенолне, лактонске, карбоксилне, хидроксилне, алкоксидне, анхидридне и хинонске. Ова појава се назива индуктивни ефекат [51].

Стинберг [22] је 1944. године први дефинисао киселе и базне функционалне групе код активних угљева. Киселе кисеоничне групе су детаљно испитане и описане, али зато код базних функционалних група и даље постоје многе недоумице, а тиме и простор за даља истраживања. Кисеоничне функционалне групе, као што су хроменске, пиронске и хинонске групе, носиоци су базних особина активних угљева. Када се графит третира на високим температурама или када се одиграва реакција са оксидационим агенсима из раствора, било на собној било на повишеној температури, добијају се кисели површински оксиди.

Третирањем површине активног угља на високим температурама добијају се базне површинске кисеоничне групе. Долази до разлагање киселих група, што оставља реактивна места на ивицама графенских равни. Приликом хлађења оваквог супстрата у инертној атмосфери и поновном излагању ваздуху, кисеоник се везује за поменута активна места и гради базне функционалне групе.

7.3.2. Азотне функционалне групе

Везивање азота из ваздуха на површини активног угља је минимално. Азотне функционалне групе – пиролне, нитрилне, прим. аминок, нитро, нитрозо, терц. аминок, пиридинске, амидне и лактамске из угљеничног матрикса су последица присуства азота у самом прекурзору из кога је дати активни угаљ добијен. Активни угаљ са азотним функционалним групама се добија на два начина: третирањем прекурсора једињењима која имају висок садржај азота – амонијак, уреа, меламина, цијановодоник или синтезом угља из прекурсора који садржи азот у великом проценту – карбазол,

азотни полимери или акридин. Оба ова процеса су предмет истраживања последњих десетак година. Врста азотних функционалних група на површини активних угљева зависи од поступка његовог добијања [22].

7.3.3. Водоничне функционалне групе

На површини активних угљева водоник је присутан само као део функционалних група – карбоксилне и лактонске, у облику молекула воде или директно везан за угљеникове атоме. Хемијска веза C–H је јака и раскида се тек на температурама вишим од 1 200°C. Адсорпција водоника се одвија првенствено на рубовима кристалита [22].

7.3.4. Сумпорне функционалне групе

Активни угљеви имају сумпор у својој структури у елементарном стању (0–5%) или у виду неорганских и органских једињења. Комплекси угљеника са сумпором у структури активних угљева су веома стабилни и не уклањају се ни на температурама вишим од 1 100°C, осим уколико је присутна редукциона атмосфера водоника.

У структуру активног угља сумпор улази капиларном кондензацијом, адсорпцијом, хемисорпцијом, као и реаговањем са површинским кисеоничним функционалним групама. Сумпор може ући у структуру активног угља и директном адицијом на незасићене активне центре при чему настају сулфидне и сулфоксидне групе, а супституцијом у којој учествују хинонске и фенолне групе добијају се тиохинонске и тиофенолне функционалне групе [22].

Најчешће сумпорне функционалне групе на површини активних угљева су тиофенолне, дисулфидне, тиохинонске, сулфидне, тиолактонске и сулфоксидне.

На површини активних угљева сумпорни комплекси спречавају адсорпцију воде, а повећавају адсорпцију јона кадмијума, живе и олова из водених раствора. Услед формирања јаких веза између јона метала и сумпорних група на површини активног угља повећава се адсорпциони капацитет [22].

7.3.5. Фосфорне функционалне групе

У структуру активних угљева фосфор се уводи хемијском активацијом одређеним фосфорним агенсом који се мањим делом трансформише у одређену функционалну

групу. Фосфор у структури активног угља је стабилан на температурама испод 1 000°C. Фосфор у угљеничном матриксу може бити и слободан у облику алотропске модификације црвеног фосфора, као и хемијски везаних форми као што су C – P или C – O – P [22].

Најчешће фосфорне функционалне групе на површини активних угљева су фосфоугљенични естри и пирофосфорна једињења.

7.3.6. Функционалне групе халогених елемената

Третирање активних угљева парама халогених елемената доводи до стварања угљенично-халогенидних комплекса на површини чврсте фазе. Стабилност добијених комплекса, као и реактивност халогена, опада у низу хлор > бром > јод. За угљенични матрикс везивање атома хлора и грађење веома стабилних комплекса настаје реакцијом адиције на незасићеним центрима или супституцијом водоника хлором у алифатичним групама на ниским температурама. Везивање брома из раствора дешава се искључиво на незасићеним центрима графенских слојева, док се везивање брома врши супституцијом водоника. Јод се реверзibilно адсорбује. Комплекси флуора и угљеничних материјала су веома значајни због широке примене у изради превлака за хард-дискове, у аутомобилској индустрији, у производњи полупроводника и биомедицинских имплантата [22].

8. МЕТОДЕ ХЕМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ ВОДА

За одређивање хемијског састава вода: природних, вода за пиће и отпадних вода користе се скоро све методе аналитичке хемије: квалитативне и квантитативне.

Све методе хемијске анализе користе се неким сигналом који у датим условима дају одређене елементарне честице (електрони, атоми, јони, молекули). Порекло сигнала је у хемијским и физичким особинама неког елемента или једињења тако да свака особина супстанци може да послужи за развијање неке аналитичке методе. Велики број метода у аналитичкој хемији доводи до тога да се оне морају систематизовати у групе тако да се према пореклу сигнала аналитичке методе деле на хемијске, физичко-хемијске и физичке.

Основни принцип свих хемијских метода се заснива на одвијању хемијских реакција па аналитички сигнали настају као резултат одвијања тих реакција. Као фактори интензитета служе маса или запремина па се методе одређивања, засноване на њиховом мерењу, називају гравиметријске – мерење тежине, тачније масе, односно волуметријске – мерење запремине. Гравиметријске и волуметријске методе се често називају и класичним методама анализе.

Ако аналитички сигнал настаје као резултат хемијских реакција, а као фактори интензитета не служе маса или запремина него неке друге физичке особине – адсорпција светлости, електропроводљивост, брзина реакције, топлотни ефекти итд., аналитичке методе се називају физичко-хемијским. У физичко-хемијске методе се убрајају и методе које се користе сигнаlima насталим узајамним деловањима атома, молекула или јона са електронима – електрохемијске методе анализе.

Ако аналитички сигнал настаје као резултат физичких појава – емисија светлости при повишеној температури, луминисценција, нуклеарна и парамагнетна резонанција, рендгенско и радиоактивно зрачење итд., аналитичке методе се називају физичким.

Може се рећи да у основи хемијских метода леже хемијске реакције, а у основи физичко-хемијских метода леже различита својства која пре свега зависе од валентних електрона, док се физичке методе анализе заснивају првенствено на својствима која нису везана са понашањем валентних електрона атома.

Како између метода различитих група, а нарочито између физичко-хемијских и физичких метода не постоје оштре границе, ове две групе метода се често обједињују под називом физичке или инструменталне методе анализе, чиме се жели подвући значај мерне апаратуре при њиховој употреби.

8.1. КЛАСИФИКАЦИЈА МЕТОДА ХЕМИЈСКЕ АНАЛИЗЕ ВОДА

Без обзира на природу супстанце (неорганске или органске) која се квантитативно одређује у води, методе хемијске анализе воде можемо да класификујемо на следећи начин:

Хемијске методе анализе

- гравиметријске методе анализе
- волуметријске методе анализе

Физичко-хемијске методе анализе

- **електроаналитичке методе**
 - електрогравиметрија
 - електрографија
 - рН и рХ метрија
 - потенцијометрија
 - поларографија
 - амперометрија
 - хронопотенцијометрија
 - хроноамперометрија
 - километрија
 - метода анодног растварања
 - кондуктометрија
 - осцилометрија
 - дијалекторметрија
- **оптичке методе анализе**
 - колориметрија
 - емисиона спектрална анализа (пламена фотометрија)
 - флуориметрија
 - атомска флуоресцентна спектроскопија
 - молекулска флуоресцентна спектрометрија
 - атомска апсорпциона спектроскопија
 - атомска емисиона спектроскопија
 - нефезометрија и турбидиметрија
 - рефрактометрија

- полариметрија
- инфрацрвена спектроскопија
- ултраљубичаста спектроскопија
- **хроматографске методе**
 - хроматографија на хартији
 - хроматографија на танком слоју
 - хроматографија у колони
 - гасна хроматографија
 - течна хроматографија под високим притиском (HPLC)
 - јонско-измењивачка хроматографија
- **физичке методе анализе**
 - термометрија
 - масена спектрометрија
 - нуклеарна магнетна резонанца
 - радиохемијска анализа
 - рендгенска анализа
 - микроскопска анализа

8.1.1. Класификација хроматографских метода

Под хроматографијом се подразумевају аналитичке методе којима се врши одвајање органских једињења из смеше на основу њихове расподеле између мобилне, покретне и стационарне, непокретне фазе. Одвајање компонената смеше заснива се на динамичној расподели растворених супстанци између две фазе које се не мешају, односно на диференцијалној миграцији састојака смеше између фаза. Код свих хроматографских процеса долази до интеракције између покретне и непокретне фазе.

Хроматографске методе се деле на основу различитих класификационих приступа. Како стационарна фаза по свом агрегатном стању може да буде чврста супстанца, са израженим адсорпционим особинама или течност, фиксирана на некој чврстој подлози, а мобилна фаза течност или гас, принципијелно могу да се разликују четири врсте хроматографских одвајања између: течне и чврсте фазе, две течне фазе, гасовите и чврсте фазе и гасовите и течне фазе.

Према агрегатном стању мобилне фазе, хроматографија се дели на течну и гасну хроматографију.

Течна хроматографија обухвата хроматографију на хартији, хроматографију на танком слоју, хроматографију на колони и течну хроматографију високе ефикасности. Хроматографија на хартији може бити једнодимензионална (узлазна и силазна), дводимензионална и кружна.

Код гасне хроматографије мобилна фаза је гасовита, а стационарна фаза може бити течна и чврста, па се овде разликују две врсте хроматографских одвајања. Према механизму одвајања супстанци из смеше, хроматографија се дели на адсорпциону и партициону (подеону) хроматографију.

Основни физички процес који је одговоран за раздвајање супстанци у гас-чврстој хроматографији је адсорпција, а у гас-течној хроматографији подела, тако да код гасне хроматографије разликујемо две врсте метода:

- гасно-чврсту хроматографију – гасна адсорпциона хроматографија
- гасно-течну хроматографију – гасна подеона хроматографија.

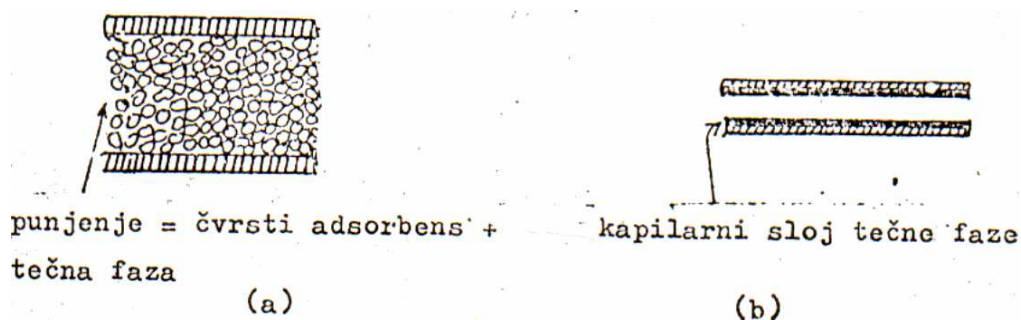
Да би се урадила правилна контрола квалитета вода и омогућило поређење и адекватно тумачење резултата хемијске анализе вода, потребно је уједначавање технике рада – припрема узорака, опреме, прибора, реагенса, апаратура.

8.2. ГАСНОХРОМАТОГРАФСКА МЕТОДА

Аналитичке методе које обухватају раздвајање хемијских једињења на основу различитих расподела између двеју фаза, покретне и непокретне, јесу хроматографске методе. Гасна хроматографија је метода код које је непокретна фаза чврста или течна, а покретна фаза гасовита. До додира између непокретне и покретне фазе (коју чине инертни гас и паре једињења која се раздвајају) код гасне хроматографије долази у такозваној гаснохроматографској колони. Гасна хроматографија се у зависности од врсте примењене непокретне фазе, дели на хроматографију гас-чврсто (engl. Gas Solid Chromatography – GSC) и хроматографију гас-течност (engl. Gas Liquid Chromatography - GLC). Код гасно-чврсте хроматографије, колони је напуњена адсорбенсом уједначене крупноће (силика гелом, алуминијум-оксидом, активним угљем, молекулским ситима итд.) на коме се једињења раздвајају путем селективне адсорпције. Она се углавном користи за раздвајање перманентних гасова или угљоводоника ниске молекулске тежине. Код гасно-течне хроматографије, која је далеко универзалнија, непокретна фаза је капиларни слој течности равномерно распоређен по инертном носачу (паковане

колоне, Слика 8.1.а) или по унутрашњем зиду колоне (капиларне колоне, Слика 8.1.б) [52, 53, 54].

Основни принцип раздвајања заснива се на различитој растворљивости пара испитиваних једињења у примењеној течној фази. Ова хроматографија примењује се за анализу свих једињења која се могу без деградације превести у парно стање.

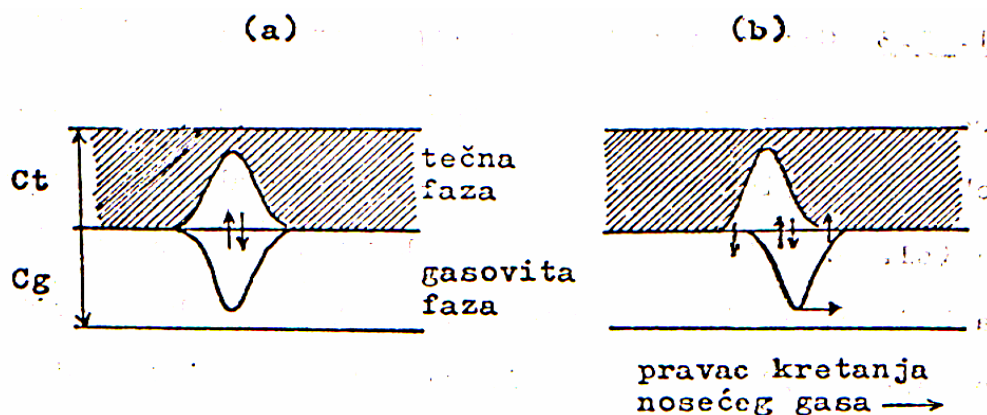


Слика 8.1. Пресеци паковане (а) и капиларне (б) колоне (С. Милосављевић 1994.)

Код гаснохроматографске анализе примењује се такозвана техника елуирања, која се састоји од непрекидног протицања носећег гаса константном брзином кроз гаснохроматографски систем: испаривач–колоне–детектор (Слика 8.4.). Узорак који се анализира уноси се најчешће помоћу шприца. Узорак који се анализира уноси се у загрејани испаривач где истог тренутка испарава. Паре унетих једињења ношене носећим гасом одмах доспевају у колону која се налази у посебном термостату и која је директно повезана са испаривачем. Паре унетих једињења се у колони (код хроматографије гас-течност) делимично растварају у непокретној течној фази. Између гасовите и течне фазе (Слика 8.1.а) постоји тежња за успостављањем равнотежних расподела концентрације растворака. Ова расподела је дефинисана количником равнотежних концентрација у овим фазама. Она је позната као коефицијент расподеле или партициони коефицијент ($K = C_t / C_g$). Коефицијент расподеле зависи у највећој мери од растворљивости пара унетих једињења под датим условима у примењеној течној фази. Али непрекидно протицање носећег гаса које доводи до померања молекула неапсорбоване паре не дозвољава успостављање равнотежних концентрација (Слика 8.1.б). У предњем делу зоне, у којој је пара, преовлађује прелазак молекула у течну фазу, а у задњем делу долази до супротног процеса (десорпције) па се једињење помера кроз колону брзином која највише зависи од његове растворљивости у течној

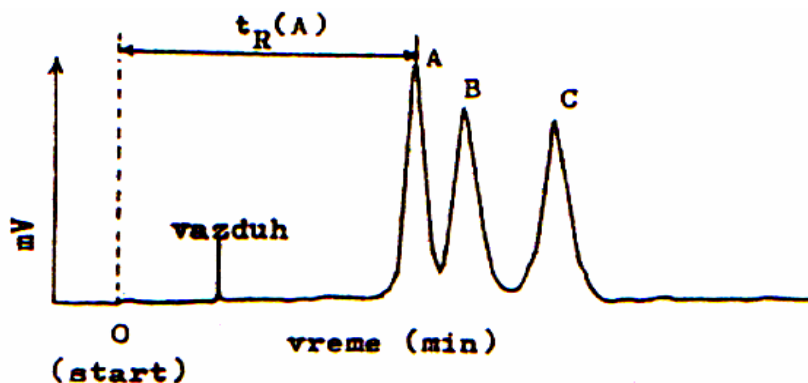
фази. Једињења која се слабије растварају (са мањим K) проводе краће време у колони од оних која се боље растварају [55].

Раздвојена једињења заједно са носећим гасом, по изласку из колоне, пролазе кроз детектор, где се региструју као електрични сигнали чији су интензитети пропорционални њиховим концентрацијама у носећем гасу. Сигнали се појачавају и бележе на писачу у зависности од времена. Та крива зависности јачине сигнала (у mV) од времена назива се гасни хроматограм (Слика 8.2.). Сваки сигнал (максимум) када је постигнуто добро раздвајање окарактерисан је временом задржавања (ретенционим временом) и површином [56].



Слика 8.2. Расподела паре неког једињења измедју течне и гасовите фазе у гаснохроматографској колони; (а) Идеализовани случај успостављене динамичке равнотеже; (б) Реални случај – равнотежа се не успоставља због непрекидног протицања носећег гаса. C_t – концентрација паре у течној фази, C_g – концентрација паре у носећем гасу (С. Милосављевић 1994.)

Време које протекне од убризгавања смеше до појаве максимума сигнала једињења представља време задржавања тог једињења (Слика 8.3.). Под датим радним условима – температуре колоне, протока носећег гаса, димензије колоне, количине течне фазе итд. ретенционо време је карактеристично за то једињење и примењену течну фазу. Концентрација неког једињења управо је пропорционална површини сигнала. Пошто гасни хроматограм пружа податке о броју компоненти у смеси (број максимума), њиховом квантитативном односу (однос површина), као и о њиховој природи (ретенциона времена), ова метода налази велику примену у квантитативној и квалитативној анализи.



Слика 8.3. Гасни хроматограм трокомпонентне смеше (А+Б+Ц)
(С. Милосављевић 1994.)

На велику примену гаснохроматографске анализе утиче:

- кратко трајање анализе – од неколико минута до неколико десетина минута;
- велика осетљивост детектора;
- једноставно руковање инструментом и
- једноставна интерпретација хроматограма [55, 56].

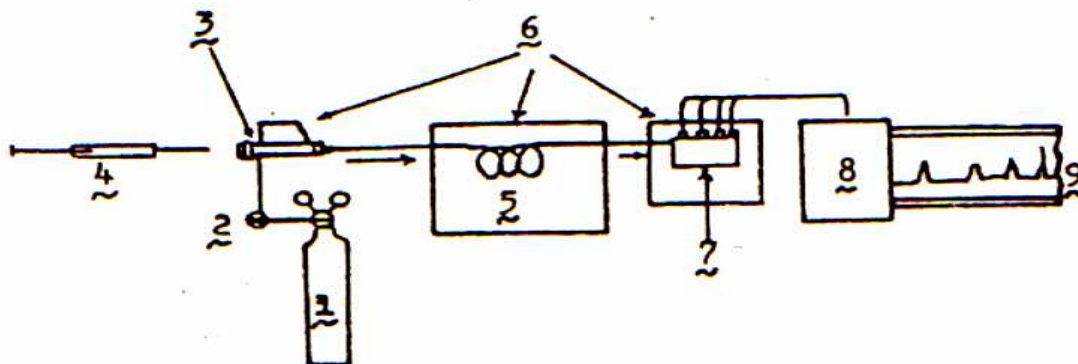
8.2.1. Гасни хроматограф

Сви гасни хроматографи садрже следеће основне делове (Слика 8.4.):

1. цилиндар са носећим гасом (He, H₂, Ar или N₂);
2. мерач протока гаса;
3. испаривач;
4. шприц за уношење узорак;
5. гаснохроматографску колону;
6. термостате;
7. детектор;
8. писач и
9. хроматограм.

Најчешћи носећи гасови су хелијум, водоник, аргон и азот. Носећи гас мора бити високе чистоће и хемијски инертан у односу на узорак и течну фазу. Од врсте носећег гаса зависи осетљивост детекције, а у мањој мери ефикасност гаснохроматографске колоне па је при избору носећег гаса одлучујући фактор тип детектора. Ефикасност

гаснохроматографске колоне у великој мери зависи од брзине протока носећег гаса [57].



Слика 8.4. Шема стандардног гасног хроматографа (С. Милосављевић 1994.)

Тренутно превођење унетог узорка у парно стање врши испаривач. Облик испаривача зависи од произвођача. Испаривач је обично цев кроз коју непрекидно протиче носећи гас и он је смештен у метални блок заједно са грејачем чија се температура подешава преко посебног реостата. Најчешће се помоћу шприца чврста једињења у облику раствора уносе у испаривач. Чврсти узорци се могу уносити и помоћу специјалних шприцева. Постоје и испаривачи у које се уносе ампулиране чврсте или течне супстанце. Разбијањем ампуле у загрејаном испаривачу ослобађа се узорак који моментално испарава. Узорци се у капиларне колоне уносе посебним раздјелљивачем протока (engl. splitter) који је монтиран између испаривача и колоне, што омогућава да се само мањи део узорка пропусти кроз колону (вишак иде напоље) [55].

Гаснохроматографску колону представља једна цев у којој се налази непокретна фаза. Може бити направљена од метала – нерђајућег челика, бакра, алуминијума или стакла. Металне колоне, нарочито од бакра и поред добрих механичких особина, нису погодне зато што катализују хемијске реакције на једињењима која садрже осетљиве функционалне групе: нпр. аминок, ацетиленске итд. Паковане аналитичке колоне су дужине од 0.5 m до 4 m, са унутрашњим пречником од 1 mm до 4 mm (стандардни спољашњи пречници су 1/16, 1/8 и 1/4 инча). Дужина колоне и њен пречник утичу на раздвајање и на време анализе. Дужим колонама постиже се боље раздвајање, али се продужава време анализе. Смањење пречника колоне повећава њену ефикасност. Капиларне колоне у поређењу са пакованим су знатно ефикасније и имају вишеструко веће дужине (30 m до 150 m) и знатно мање унутрашње пречнике (0.25 mm до

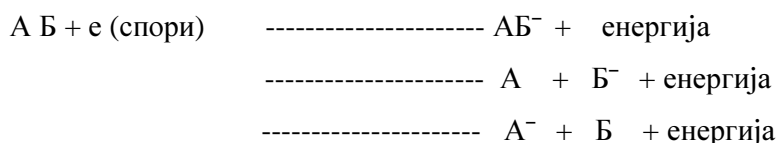
0.75 mm). Колоне се налазе у посебном термостату чија температура може прецизно да се регулише [54–57].

Све што се са колоне елуира пролази кроз детектор који је повезан са излазом из колоне. Најчешће се примењују диференцијални детектори чији се принцип рада заснива на непрекидном мерењу неког физичког својства носећег гаса које је у директној вези са концентрацијом паре у њему. Постоје две врсте детектора: термопроводљиви и јонизациони.

Јонизациони детектори раде на принципу директне пропорционалности електричне проводљивости гаса броју присутних наелектрисаних честица: јона, електрона. Они имају две размакнуте електроде под напоном између којих се налази извор јона који јонизује молекуле паре елуиране са колоне. Ако кроз колону пролази чист носећи гас, између електрода протиче константна једносмерна струја која пролази кроз мерни отпорник, а резултујући пад напона се појачава електрометром и бележи на писачу као основна линија. А ако између електрода пролазе молекули једињења елуираног са колоне, њиховом јонизацијом смањује се отпор између електрода. То утиче на појачање струје и пад напона на мерном отпорнику. Помоћу писача појачани сигнал се региструје као гаснохроматографски максимум, чија је површина (П) директно пропорционална укупној маси елуиране супстанце (М) и не зависи од протока носећег гаса: $P = K_2 \times M$. Површина сигнала зависи од вероватноће јонизације испитиваних једињења.

Најчешће се користе пламено-јонизациони детектор (FID), детектор са захватом електрона (ECD) и детектор са алкалним пламеном (AFID) [55, 56, 57].

Принцип рада детектора са захватом електрона заснива се на мерењу слабљења електричног сигнала. У детектору се носећи гас (N_2) у судару са β -честицама које емитује трицијум или $Ni\ 63$ јонизује и настају спори електрони који путују ка аноди, одржавајући константну струју која се појачава електрометром. А ако се у простору између електрода нађу молекули (АБ) који апсорбују (захвате) споре електроне, настају јони (АБ, A^- и B^-) који се знатно спорије крећу од електрона:



То доводи до слабљења струје у износу пропорционалном количини елуираног једињења, што се региструје помоћу писача као гаснохроматографски максимум чија површина зависи од афинитета према електронима.

Циљ сваке гаснохроматографске анализе је да се експериментални услови подесе тако да се постигне што боље раздвајање за што краће време. То даје кратка ретенциона времена, узане гаснохроматографске максимуме и добру раздвојеност свих максимума, што олакшава квалитативну и квантитативну анализу испитиваних једињења [55, 56, 57].

Гасна хроматографија има велику примену у квантитативној анализи једињења. Анализа се заснива на томе да је интензитет гаснохроматографског сигнала, површина испод максимума, управо пропорционална концентрацији једињења. Прецизним мерењем површине испод максимума може се израчунати процентни састав смеше. Постоји велики број квантитативних метода, али најважније су примена корекционих фактора, метода интерног стандарда, метода апсолутне калибрације – екстерног стандарда, метода стандарног додатка и др. [54, 58].

Најзначајнија је метода екстерног стандарда. Принцип ове методе је да се сваки пик посебно пореди са идентичним пиком из стандарда. Поступак се може извести на два начина. У првом, сниме се стандард и одреде површине, па је однос површина из стандарда и узорка једнак односу концентрација из стандарда и узорка. У другом, направи се неколико стандарда различите концентрације (функција $C = f(P)$), а онда се направи калибрациони дијаграм, линеарни или не, па се са дијаграма за узорке скидају површине и читавају концентрације на x -оси. Савремени гасни хроматографи имају ово уграђено у себи и потребно је пре анализе убацити стандарде, концентрације сваког стандарда, ретенциона времена, да ли се жели линеарна или нелинеарна калибрација, а све остало је аутоматизовано. Ова метода захтева врло тачно и репродуктивно уношење узорка.

9. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА

Основни материјал за истраживање у овом раду су вода за пиће и отпадне воде.

У свим узорцима вода испитивања су обухватала физичко-хемијске карактеристике вода, укупне и појединачне органохлорне инсектициде.

За испитивање воде за пиће коришћена је:

- I – хлорисана вода узоркована са чесме у Заводу за јавно здравље у Краљеву и
- II – нехлорисана вода узоркована са црпне станице у Конареву, бунар Б-6, одакле се град Краљево снабдева пијаћом водом.

Поменуте воде из Завода за јавно здравље и са црпне станице Конарево морају да задовољавају стандарде Правилника о хигијенској исправности воде за пиће СРЈ [5].

Отпадне воде које су као узорци за испитивање коришћене у овом раду су из прехранбене индустрије.

Узорци отпадних вода су из:

- I – Пољопривредно-индустријског комбината „Таково” и
- II – Земљорадничке задруге „Луново село”.

Како је производни процес за добијање алкохолних и безалкохолних производа у ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село” сличан, не би требало да постоје значајне разлике у квалитету отпадних вода. Из тог разлога су и коришћени узорци отпадних вода из поменутих фабрика.

Пољопривредно-индустријски комбинат „Таково” (ПИК „Таково”) се састоји из два производна погона:

- погона за производњу вотке у селу Таково и
- погона и подрума за производњу ракије у Горњем Милановцу.

У погону за производњу вотке врши се примарна прерада скробних сировина, пре свега житарица у рафинисани етанол, а затим производња жестоких алкохолних пића на бази рафинисаног етанола. Капацитет производње је 400 t производа на месечном нивоу.

Производни програм погона у Горњем Милановцу је првенствено рафинисани алкохол за потребе производње алкохолних пића. Производе се нека жестока алкохолна пића као што су вотка и ароматизована вотка, бренди, рум. Производи у овом погону су и разне ракије од воћа.

Квалитет отпадне воде ПИК „Таково” нормиран је Правилником о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади општине Горњи Милановац [59].

Пошто у правилнику за Горњи Милановац за органохлорне инсектициде у отпадним водама ПИК „Таково” не постоје норме, а пошто се оне уливају преко градског система за пречишћавање отпадних вода у реку Деспотовицу, која је IV категорије, применили смо МДК за реку Деспотовицу [60].

Земљорадничка задруга „Луново село” (ЗЗ „Луново село”) поседује фабрику за производњу свих врста воћних природних ракија, других жестоких пића и 96% алкохола.

Производни програм фабрике је производња 96.5% алкохола од кукуруза као сировине, воћних и концентрованих воћних сокова, производња разних врста воћних ракија и производња вотке од кукурузног алкохола.

Земљорадничка задруга „Луново село” нема норме за испуштање својих отпадних вода у некатегорисану реку Лужницу, која се улива у Скрапеж, а ова у Западну Мораву. Као мерило квалитета се узима Уредбе о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање [61].

Пошто за органохлорне инсектициде у отпадним водама ЗЗ „Луново село” у новим правилницима и уредбама не постоје норме, а како се отпадне воде уливају у Лужницу, а преко Скрапежа у Западну Мораву, која је II категорије, применили смо МДК за реку Мораву [60].

Отпадне воде из поменутих фабрика могу бити:

- индустријске отпадне воде са локације фабрике које садрже парчиће воћа, делове кукуруза, скроба, опне од кукуруза, шећере, органске киселине, беланчевине, пектинске, пигментне, каротинске, минералне и целулозне материје, уља, танине, ароматична једињења, више алкохоле и детерценте од прања флаша;
- санитарне отпадне воде и
- расхладне воде од индиректног хлађења.

Све хемијске анализе у оквиру овог истраживања урађене су у лабораторијама Завода за јавно здравље у Краљеву. Лабораторија Завода поседује акредитацију SRPS ISO/IEC 17025:2006 од стране Акредитационог тела Србије. Број акредитације је 01-184 и по њој акредитоване физичко-хемијске методе за испитивање вода за пиће, површинских

и отпадних вода су: одређивање нитрата, Fe, рН вредности, утрощка KMnO_4 , амонијака, Ca, Mg, суспендованих материја, ХПК, БПК и ТОЦ.

9.1. УЗОРКОВАЊЕ ВОДЕ ЗА ПИЋЕ И ОТПАДНЕ ВОДЕ

Вода за пиће узоркована је са чесме у Заводу за јавно здравље у Краљеву и са црпне станице Конарево.

Узорковање воде за пиће је регулисано правилником [9, 10]. По том правилнику за физичко-хемијску анализу вода се узоркују у хемијски чисту, добро опрану стаклену боцу или боцу од хемијски инертне пластике од једног литра. За периодичну и другу анализу са већим бројем састојака вода се узоркују у количини од најмање пет литара. За одређивање нестабилних параметара узорци се узимају у одвојене судове и конзервишу према аналитичкој методи. Пре узорковања пусти се да вода из славине тече три до пет минута, а затим се боца најмање три пута испере водом коју треба прегледати. При пуњењу боце остави се мало простора, од 10 ml до 25 ml, а затим се боца добро затвори. Ако контакт са ваздухом проузрокује промене у концентрацији или карактеристикама састојака које треба одредити, боца се пуни до врха.

На месту узорковања обавезно се мери температура воде, количина резидуалног хлора и одређују органолептичка својства, а нестабилна једињења се конзервирају.

Узорци воде се допремају у лабораторију истог дана и одмах се анализирају, у супротном морају се конзервирати и чувати у расхладном уређају на температури од 277 K ($4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$).

Сакупљање узорака, паковање, превоз и руковање њима пре анализе треба извести тако да се обезбеди непроменљивост појединачних састојака или својстава које треба испитати.

Отпадна вода Пољопривредно-индустријског комбината „Таково” узоркована је из сабирног базена отпадних вода пре улива у канализацију (Слика 9.1).



Слика 9.1 Место узорковања отпадних вода ПИК „Таково”

Отпадна вода Земљорадничке задруге „Луново село” узоркована је такође из сабирног базена отпадних вода пре улива у реку Лужницу (Слика 9.2).



Слика 9.2 Место узорковања отпадних вода ЗЗ „Луново село”

Вода за пиће и отпадне воде су на терену узорковане у бидоне. Сваки узорак испитиване воде је након допремања у лабораторију сипан у тамне флаше. Оне су подељене у три дела. Из једног узорка, првог дела, сваког узорка, одређивани су физичко-хемијски параметри пре пречишћавања, а остали су пропуштени кроз сваку од колона са активним угљем и сипани у тамне флаше и искоришћени за испитивање физичко-хемијских параметара после пречишћавања. Један узорак другог дела је искоришћен за одређивање органохлорних инсектицида пре пречишћавања, а остали су пропуштени кроз сваку од колона са активним угљем и сипани у тамне флаше и искоришћени за испитивање органохлорних инсектицида после пречишћавања. У све узорке трећег дела додат је стандард органохлорних инсектицида и из једног узорка урађена су испитивања органохлорних инсектицида са стандардом пре пречишћавања, а остали узорци су пропуштени кроз сваку од колона са активним угљем и сипани у тамне флаше и искоришћени за испитивање органохлорних инсектицида са стандардом после пречишћавања.

Поступак је исти за све испитиване узорке. На флашама су исписани: број узорка, назив узорка, датум и место узорковања. Сви узорци су до рада чувани на $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Узорци пијаћих и отпадних вода коришћени су за анализу физичко-хемијских параметара пре и после пречишћавања. За одређивање концентрације органохлорних инсектицида пре и после пречишћавања [17, 62, 63] урађен је предtretман и узорци вода су припремљени течно-течном екстракцијом.

У води за пиће и отпадним водама сви физичко-хемијски параметри су испитивани стандардним методама.³

Испитивана вода за пиће мора да одговара стандардима квалитета, регулисаним Правилником о хигијенској исправности воде за пиће, који прихвата препоруке и норме Светске здравствене организације и Европске уније, а лабораторијска дијагностика почива на примени ISO стандарда. Хемијски квалитети пијаће воде су изузетно значајни у оцени хигијенске исправности. У зависности од концентрације дате супстанце, дужине уношења и особине домаћина, свака супстанца може неповољно утицати.

9.2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МОДЕЛ ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ВОДА

За пречишћавање узорака вода коришћене су полиетиленске колоне (Слика 9.3), висине 100 cm, пречника 12 cm са тефлонским славинама за испуштање узорака. Колоне су до 2/3 запремине испуњене активним угљем:

- Колона 1 (K1) – активни угаљ KRF;
- Колона 2 (K2) – активни угаљ K-81/B;
- Колона 3 (K3) – активни угаљ NORIT ROW-0.8;
- Колона 4 (K4) – активни угаљ AQUA CORB CS.



Слика 9.3. Експериментални модел са различитим активним угљевима

³ Стандардне методе за испитивање хигијенске исправности воде за пиће (Савезни завод за здравствену заштиту, 1990) [34] и Валидне методе Завода за јавно здравље из Краљева (ВМК).

9.2.1. Активни угаљ KRF

Произвођач активног угља KRF је домаћа фирма „Милоје Закић” из Крушевца . Активни угаљ KRF у зрну је карбонизована љуска кокосовог ораха активирана воденом паром. Растворљивост једињења у води обрнуто је пропорционална степену адсорпције на активном угљу, што га чини веома важном супстанцом у пречишћавању.

Најчешће се примењује:

- за пречишћавање вода за пиће и отпадних вода;
- за дехлорацију;
- као адсорпционо средство у гасној и течној фази и
- као катализатор или носилац катализатора.

Табела 9.1. Спецификација карактеристика активног угља KRF

Спецификација карактеристика	
Влага у паковању	10% максимум
Садржај пепела	12% максимум
Индекс јода	110 максимум
Индекс метилен плавог	10 максимум
Насипна маса	550 kg/m ³ максимум
Гранулометрија: одсејавањем кроз систем сита по DIN 4188	изнад 1.0 mm мах 3% (0.25– 1.0) mm мин 94% испод 0.25 mm мах 3%

Активни угаљ KRF се пакује у бурад од 200 l, картонска или метална, од 70 kg до 80 kg нето, специјалне цистерне, цакове од натрон-папира, BIG-BAG вреће.

9.2.2. Активни угаљ K-81/B

Произвођач активног угља K-81/B је домаћа фирма „Милоје Закић” из Крушевца. K-81/B активни угаљ у зрну је карбонизована љуска кокосовог ораха активирана воденом паром.

Најчешће се примењује:

- за пречишћавање вода за пиће и отпадних вода;
- за дехлорацију;

- као адсорпционо средство у гасној течној фази;
- као катализатор или носилац катализатора.

Табела 9.2. Спецификација карактеристика активног угља К-81/В

Спецификација карактеристика	
Влага у паковању	7% максимум
Садржај пепела	9% максимум
Јодни број АWWА	Mg/g 1 000 минимум
Индекс бензена (мерењем адсорбоване масе пара бензена у смеси са ваздухом)	35% максимум
Механичка отпорност	70% минимум
Насипна маса	550 kg/m ³ максимум
Гранулометрија: одсејавањем кроз систем сита по DIN 4188	изнад 1.6 mm мах 4.5% (0.355–1.6) mm мин 95% испод 0.355 mm мах 0.5%

Активни угаљ К-81/В има врло високу механичку отпорност што омогућава да се врши испирање угљеног филтра контра смером без губитка због хабања. Лако се реактивира. Активни угаљ К-81/В се пакује у бурад од 200 l, картонска или метална, 70 kg до 80 kg нето, специјалне цистерне, цакове од натрон-папира, BIG-BAG вреће.

9.2.3. Активни угаљ NORIT ROW-0.8

Произвођач активног угља NORIT ROW-0.8 је холандска корпорација „Cabot Norit”. Производи се од великог броја сировина: тресета, дрвета, лигнита, угља, кокоса... Има велику унутрашњу порозност, а тиме и велику унутрашњу површину (од 500 m²/g до 1 500 m²/g).

Најчешће се примењује:

- за пречишћавање вода;
- за деколоризацију шећера и заслађивача;
- као катализатор;
- за уклањање укуса;
- за уклањање мириса;
- за уклањање хлора;

- за уклањање органских микрозагађивача (пестицида) и других растворених органских супстанци и
- за уклањање озона.

Производи се у облику:

- праха величина честица 1–150 микрона и
- зрна, зрнасти или екструдирани, величине честица 0.5 mm до 4 mm.

Табела 9.3. Спецификација карактеристика активног угља NORIT ROW-0.8

Спецификација карактеристика	
Влага у паковању	5% максимум
Величина честица < 0.60 mm	0.5% максимум
Јодни број	1 000 минимум
Укупна површина (BET)	1 150 m ² /g

NORIT ROW-0.8 може се реактивирати у посебним пећима на 850°C.

Активни угаљ NORIT ROW-0.8 се пакује у папирне џакове од 18 kg који се пакују у палете од 720 kg, 750 kg и 375 kg или специјалне цистерне.

9.2.4. Активни угаљ AQUA CORB CS

Произвођач активног угља AQUA CORB је шведска фирма „Jacobi Carbons ” Добија се из угља, кокосове љуске и дрвета активираних воденом паром. AQUA CORB активни угљеви нуде се на тржишту у виду гранула, екструдираних штапића или прашкасти и специјално су прилагођени адсорпцији течне фазе. Ови материјали су сертификовани за адсорпцију (ANCI/NCF61, DWI, EN2915/12903, AWWA B600 i B604) при третману воде за пиће, процесне и отпадне воде у постројењима широм света.

AQUA CORB CS активни угаљ је специјално направљен да из воде одстрани органске загађујуће материје. Примењује се за уклањање укуса, мириса и боје из воде за пиће, прераду воде у производњи пића, врење, производњу полупроводника, прераду отпадне воде, у постројењима за прање аутомобила.

„Jacobi Carbons” у својој палети AQUA CORB производа нуди и друге врсте угљева намењених за одстрањивање специфичних загађивача из течности.

Најчешће се користи AQUA CORB на бази угља. По засићењу активни угаљ AQUA CORB се може регенерисати, при чему се уништавају адсорбовани организми. Активни угаљ AQUA CORB се пакује у џакове од 25 kg или BIG-BAG од 500 kg.

Табела 9.4. Стандардне врсте AQUA CORB активних угљева за третман воде:

ОЗНАКА	ФОРМА	ПРИМЕНА
CS	Гранулисани	Процесна вода, дехлоринација
HS	Гранулисани	Котловска вода
LSAg	Гранулисани	Специјална примена, импрегниран сребром
1000	Гранулисани	Општи третман воде
GXB	Екструдирани	Пијаћа и процесна вода
CP1	Прашкасти	Пијаћа и отпадна вода
BP2	Прашкасти	Пијаћа и отпадна вода

За пречишћавање воде за пиће AQUA CORB CS активни угаљ је одличан адсорбент за непожељна органска једињења која дају мирис и укус пијаћој води. AQUA CORB гранулисани угаљ се уграђује у отворене брзо гравитационе или затворене таложне филтре. Вода улази на врху посуде и пролази кроз филтер, где се растворена органска једињења адсорбују у запремини ГАЦ-а. Ако вода садржи чврсте материје и оне ће се исфилтрирати и могу се после уклонити помоћу повратног испирања. Пречишћена вода излази на дну посуде. Прашак од активног угља кокосове љуске или од дрвета користи се када су проблеми са водом сезонски или периодичне природе. Коришћење прашкастог угља се разликује у томе што се дозира директно у сирову воду. Угаљ се после уклања таложењем на пешчаном филтеру.

Упоредне спецификације адсорпционих карактеристика активних угљева KRF, K-81/B, NORIT ROW-0.8 и AQUA CORB CS су дате у табели 9.5.

Табела 9.5. Адсорпционе карактеристике коришћених активних угљева

Адсорпционе карактеристике	Активни угаљ			
	KRF	K-81/B	NORIT ROW-0.8	AQUA CORB CS
Укупна запремина пора cm^3/g	0.8–1.0	0.8–1.0	1.0	0.62
Специфична површина (BET) m^2/g	1 200	1 200	1 150	1 100
Запремина микропора cm^3/g	0.45–0.5	0.45–0.50		
Јодни број mg/g	1 150–1 250	1 150–1 250	1 050	1 050
Индекс метилен плавог cm^3	16–18	16–18	22	
Насипна маса kg/m^3	420–470	420–460		

Анализирани узорци воде за пиће и отпадне воде пропуштени су кроз све четири колоне са протоком од 10 ml/min. Отпадне воде су претходно профилироване кроз квалитативни филтер-папир REF 235 (Albet) ради уклањања крупнијих комада воћа.

Ефикасност пречишћавања вода потврђена је:

- додавањем одговарајућих стандарда ОХИ у узорке и одређивањем ефекта адсорпције и
- читањем присутних ОХИ на две хроматографске колоне (стакленој и капиларној).

У део сваког анализираних узорка је додат стандард ОХИ и припремљени су ОХИ са стандардом пре пречишћавања вода. Остатак анализираних узорка воде са стандардом је пропуштен кроз четири колоне напуњене активним угљем и после пречишћавања припремљени су ОХИ са стандардом.

Додавани стандард представља смешу појединачних стандарда органохлорних инсектицида немачке фирме „Ehrenstorfer GmbH” (Augsburg):

- α -ХЦХ-Lot Number 40303;
- линдан-Lot Number 51031;
- хептахлор-Lot Number 50511;
- алдрин-Lot Number 60629Ю;
- диелдрин-Lot Number 40512;
- ендрин-Lot Number 41104;
- ДДТ-Lot Number 30327.

Узорци вода који су пречишћени пропуштањем кроз колоне коришћени су за анализу физичко-хемијских параметара и одређивање концентрације ОХИ по идентичном

поступку као и узорци пре поступка пречишћавања.

9.3. ПРИМЕНА АКТИВНОГ УГЉА У ТРЕТМАНУ ВОДЕ

Својство активног угља да „чисти воду” познато је већ два миленијума. Али тек тридесетих година овог века почело је његово коришћење у процесима припреме воде. За уклањање укуса и мириса у води коришћен је прво прашкасти активни угаљ (ПАУ), иако је утврђено да је бољи гранулисани активни угаљ (ГАУ). Коришћење активног угља је педесетих година проширено на дехлорисање воде и на уклањање органске материје из воде. Повећана загађеност вода и сазнања о штетним ефектима органских материја које се водом уносе у организам на здравље људи, доводи до повећане примене активног угља у припреми вода за пиће [64].

9.3.1. Гранулисани активни угаљ

Адсорпција органских материја у води се врши активним угљем. Постоји прашкасти и гранулисани активни угаљ. Гранулисаним активним угљем се даје предност у третману подземних вода због:

- потпунијег уклањања органских материја;
- потпунијег искоришћења адсорпционог капацитета и
- могућности реактивације и поновног коришћења.

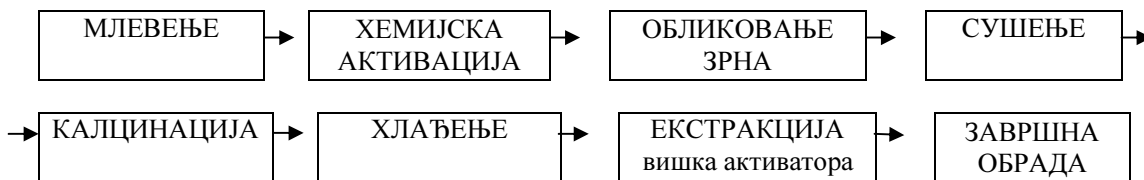
Материјали који имају порозну зрнасту структуру и активне центре са посебним афинитетом адсорпције органских материја растворних у води су гранулисани активни угљеви (ГАУ). Због своје зрнасте структуре ГАУ се користе искључиво као филтрациони медијум и добри су као изузетна подлога за микроорганизме, па се због тога на њима поред адсорпционих одвијају и биолошки процеси (биосорпција, биоразградња), који филтрацију на ГАУ чине веома комплексном.

Сировине које се користе за производњу ГАУ су: дрво, кокос, угаљ, нафта, лигнит, кокс. Производња ГАУ позната је већ 200 година али је она сада другачија и много савршенија. У процесу производње ГАУ две фазе су најзначајније: формирање порозне угљеничне структуре и активација. Порозна угљенична структура се формира спаљивањем дела сировина пиролизом или калцинацијом, док се формирање активних адсорпционих центара и обликовање пора врши активацијом.

За производњу и активацију ГАУ користе се два поступка:

- поступак са хемијском активацијом и
- поступак са гасном активацијом.

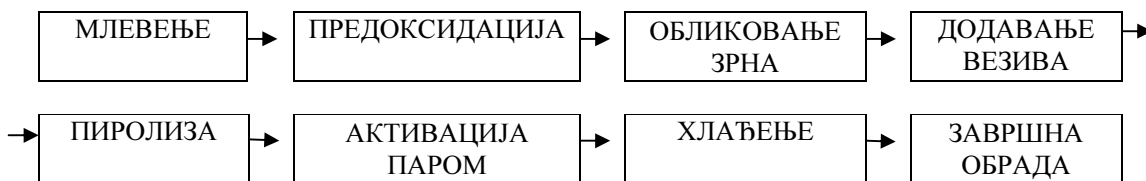
На слици 9.4. је дата шема производње ГАУ са хемијском активацијом.



Слика 9.4. Шема производње ГАУ са хемијском активацијом (З. Тамаш 1997.)

Производња активног угља хемијском активацијом се користи код производње активног угља од дрвета и целулозног материјала. Активни угљеви произведени на овај начин имају крупније поре које се обликују воденом паром или угљен-диоксидом. После млевења и просејавања сировина се меша са активационим хемикалијама ($ZnCl_2$, H_3PO_4), а затим се обликују зрна. Након сушења врши се калцинација (на $700^\circ C$) у инертној атмосфери, а после тога се врши екстракција активационих хемикалија. На крају се обликују порне структуре (воденом паром или угљен-диоксидом) или подешавају друге карактеристика (тврдоћа, облик зрна итд.).

На слици 9.5. је дата шема производње ГАУ са гасном активацијом.



Слика 9.5. Шема производње ГАУ са гасном активацијом (З. Тамаш 1997.)

Након млевења и просејавања сировине врши се предоксидација прегрејаним ваздухом (на $300^\circ C$), а зрна се обликују и везују у жељене агрегате. Након пиролизе на $800^\circ C$ до $900^\circ C$, врши се активација прегрејаном воденом паром ($450^\circ C$ до $900^\circ C$) или угљен-диоксидом и на крају се обавља завршна обрада (подешавање тврдоће и сл.). ГАУ активиран испод $500^\circ C$ даје киселу реакцију, док ГАУ активиран изнад $800^\circ C$ даје базну реакцију.

Порозна структура ГАУ је његова најбитнија карактеристика и њу чине:

- макропоре $D_{сф} > 5 \mu m$, које омогућују улаз адсорбата у порозну структуру;

- мезопоре D_{ef} од 0.2 μm до 5 μm , које омогућују адсорпцију и даљи транспорт дела адсорбата ка финијим порама;
- микропоре D_{ef} од 0.08 μm до 0.2 μm , у којима се адсорбују мањи органски молекули и
- субмикропоре $D_{ef} \leq 0.2 \mu\text{m}$ у којима се адсорбују најмањи органски молекули.

Гранулусани активни угљеви због изразите порозне структуре имају велику специфичну површину (од 800 m^2/g до 1 500 m^2/g) одређену ВЕТ методом и специфичну запремину (од 0.2 cm^3/g до 0.9 cm^3/g). Ова два параметра су обрнуто пропорционална пречнику зрна ГАУ који се код већине коришћених ГАУ у третману воде креће у опсегу $D_{ef} \sim 0.5\text{--}5 \text{ mm}$.

Коефицијент униформности зрна ГАУ је велики и износи 1.9. Већина ГАУ који се користе у третману воде имају насипну масу од 350 g/l до 550 g/l у сувом или од 1 200 g/l до 1 500 g/l кад је угаљ сатурисан водом. За оперативне услове најбитнија физичка својства ГАУ су тврдоћа и облик зрна.

Најбитнији параметар за оцену адсорпционих својстава ГАУ је адсорпциони капацитет. Адсорпциони капацитет се исказује преко великог броја параметара (меласа број или индекс обезбојавања, јодни број, метилплаво број, фенолни број, афинитет према угљентетрахлориду итд.) [64].

9.4. НЕКИ ОСНОВНИ ЕЛЕМЕНТИ АДсорпЦИОНЕ ТЕОРИЈЕ

Процес миграције и акумулације супстанци из једне у другу фазу који се одвија на међуфазној површини назива се адсорпција. Она спада у површински феномен који је условљен разликом у лиофобности/лиофилности неке растворене супстанце (адсорбата) у односу на растварач, односно њеним афинитетом према адсорбенсу. За њу су одговорне површинске силе чији интензитет одређују термодинамички (G_{ips} -ова слободна енергија, температура), физички (међуфазна површина, карактеристика адсорбенса) и хемијски фактори (хемијске карактеристике адсорбата, хемијска својства, композиција раствора итд.).

За адсорпцију су одговорне електростатичке Coulon-ове и Van der Waals-ове силе. И за њу је најбитнија адсорпциона равнотежа и кинетика адсорпције [64].

9.4.1. Адсорпциона равнотежа

Свака адсорпција се одвија у два процеса (адсорпција/десорпција) и крајњи исход представља нето ефекат ова два процеса. Адсорпциона равнотежа је моменат када су ова два процеса у динамичкој равнотежи.

За сваку температуру успоставља се релација између концентрације адсорбата у раствору (C_r) и на адсорбенсу (q_r) позната као адсорпциона изотерма. Ово се математички дефинише Freundlich-овом и Langmuir-овом једначином.

Freundlich-ова једначина:

$$q_r = K C_r^{1/n}$$

она описује многе адсорпционе системе. Логаритмовањем ове једначине добија се једначина која је погодна за графички прорачун константи:

$$\log q_r = \log K + 1/n \log C_r$$

где је:

q_r – маса адсорбата адсорбована по јединици масе адсорбенса;

C_r – равнотежна концентрација адсорбата у раствору и на међуфазној површини

и

K – константа којом се дефинише однос q_r и C_r .

Константа K је директно пропорционална адсорпционом капацитету ГАУ за дати адсорбат и за фиксне вредности C_r и $1/n$, већа константа K значи и већи капацитет адсорпције. За фиксну вредност K и C_r , мање вредности $1/n$ указују да је веза адсорбенса и адсорбата јача.

Поред Freundlich-ове једначине друга најчешће коришћена једначина је Langmuir-ова:

$$q_r = [q_{\max} b C_r] / [1 + b C_r]$$

где је:

b – константа која описује енергију адсорпције (пропорционална је јачини адсорпционих веза) и

q_{\max} – константа која одговара површинској концентрацији у монослоју и репрезентује максималну вредност q_r која се може достићи повећањем C_r .

Линеаризована Langmuir-ова једначина има облик:

$$1/q_r = 1/[q_{\max} b C_r] + 1/q_{\max}.$$

који је погодан за графичку презентацију и прерачун константи.

Поред ове две једначине, користи се и трећа, BET једначина, којом се описује адсорпција у више слојева. Она је неподесна за практичну примену али веома значајна за научна истраживања хетерогених адсорпционих система.

Адсорпциона равнотежа зависи од: температуре, специфичне површине, величине и дистрибуције пора, хемијских процеса на површини адсорбенса, природе адсорбата и особине раствора.

На кинетику адсорпције велики утицај има температура раствора (брзина процеса се повећава са снижењем температуре) јер је адсорпција егзотерман процес.

На адсорпциони капацитет ГАУ који се достиже при равнотежи директно утиче специфична површина. На проходност молекула кроз порозну структуру адсорбенса, те према томе и на селективност адсорбовања, утиче величина пора. Адсорбенс са малим уделом макропора има мали афинитет адсорпције крупнијих органских молекула.

Селективност и капацитет адсорбовања молекула различитих величина опредељује дистрибуција пора под условом да је удео макропора у укупној запремини порних простора оптималан. Већи капацитет адсорпције ситнијих органских молекула омогућава веће учешће микропора у укупној запремини порног простора.

На адсорпциону равнотежу утичу и хемијски процеси на површини активног угља. Капацитет адсорпције се смањује оксидацијом активних адсорпционих центара.

Афинитет адсорбата према адсорбенсу зависи од природе адсорбата. Смањењем растворљивости адсорбата повећава се његова адсорпција на активном угљу.

Капацитет адсорпције зависи од особине раствора. Промена поларитета молекула изазвана променом рН вредности мења њихов афинитет адсорпције. Адсорпциони капацитет активног угља је највећи ако је рН вредност таква да су молекули неког једињења у недисоцираној форми. Пошто су природни раствори најчешће негативно наелектрисани, снижењем рН вредности постиже се разелектрисање или благи

позитиван набој који појачава адсорпцију јер већина ГАУ који се користе у третману воде за пиће имају благо негативно наелектрисање [64].

9.4.2. Кинетика адсорпције

За континуалне адсорпционе системе који раде у задатим условима, као што су ГАУ филтри, концентрација адсорбата у ефлуенту је динамички параметар (расте са повећањем количине третиране воде) па је кинетика адсорпције, којом се иначе дефинише брзина издвајања растворених органских супстанци из раствора, веома битна.

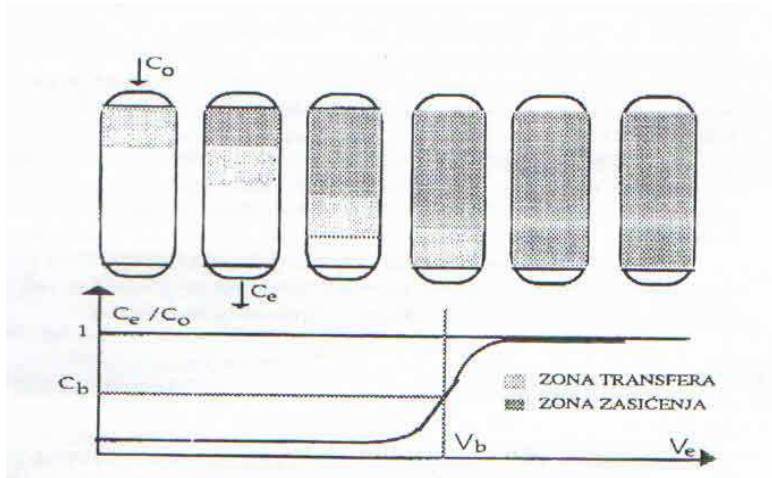
Адсорпциони процес се одвија у четири узастопна корака:

1. транспорт адсорбата из раствора до површине адсорбенса;
2. транспорт адсорбата кроз гранични слој;
3. транспорт адсорбата кроз поре и
4. адсорпција на порозној структури адсорбенса, с тим што најспорији од њих контролише цео процес адсорпције.

Кинетику адсорпције у процесима третмана воде за пиће дуж целог процеса контролише други и трећи корак, јер се први корак одвија у турбулентном режиму, а четврти је веома брз, што је веома битно за практичну примену адсорпционе теорије код процеса адсорпције у колонама [64].

9.4.3. Адсорпција у колонама

Адсорпционе колоне су системи са фиксираним слојем (колоне) па је при гравитационом току воде горњи слој у контакту са највећом концентрацијом адсорбата. Тако да је у почетној фази процес адсорпције најинтензивнији у овом слоју. Повећањем времена рада колоне овај слој бива засићен адсорбованим органским материјама и помера се низ колону све док се највећи део масе ГАУ не засити. Слика 9.6. приказује ток процеса адсорпције и пробојну криву у колонама.



Слика 9.6. Ток процеса адсорпције у колони ГАУ и типична пробојна крива (З. Тамаш 1997.)

У сваком тренутку рада ГАУ колоне у њој постоји активна зона (тзв. зона трансфера) која, у зависности од фактора који утичу на адсорпциону равнотежу и хидродинамичких параметара, има различиту дужину (висину). Када је дужина ове зоне већа од дужине неискоришћеног ГАУ, на излазу из колоне се јавља повећана концентрација адсорбата. Ова тачка се назива пробојна тачка колоне а дијаграм промене концентрације са временом рада колоне назива се пробојна крива.

За пробојну криву неког адсорпционог система се често уместо времена користи запремина третиране воде или количник (V_C) запремине третиране воде и запремине ГАУ у колони.

Код третмана воде тачка пробоја је увек унапред задата (МДК неке органске супстанце у води за пиће) и не сме се прекорачити. Кад активни угаљ достигне тачку пробоја, онда је он zasiћен и мора се заменити или реактивирати.

За успешну адсорпцију неког једињења битна је и дужина адсорпционе колоне. Дужина колоне при којој се јавља пробојна концентрација (C_b) за дати адсорбат и примењене услове рада је увек одређена. Она се зове критична дужина колоне (L_c) и директно је пропорционална критичном контактном времену ($EBCT_{min}$). Критично контактено време је за дате услове (температура, улазна концентрација, флуks, рН, композиција адсорбата, врста активног угља) дефинисано:

$$EBCT_{min} = L_c / Q / A$$

где је:

$E_{VCT_{min}}$ – хидрауличко време контакта воде и ГАУ (Empty Bed Contact Time);

Q – проток;

A – површина (пресек) колоне и

L_c – критична дужина колоне.

Критичним контактним временом се дефинише минимално контактено време које је неопходно за ефикасну адсорпцију органских материја у датим условима.

Један од битних параметара за адсорпцију у колонама је радни капацитет колоне. Он се одређује као количник масе адсорбата задржане на колони до тачке пробоја и масе која би била адсорбована до сатурације колоне при датој улазној концентрацији адсорбата и условима рада.

За адсорпцију у колонама битна су и физичка својства ГАУ. Најбитнија физичка величина за ГАУ је величина зрна. Смањењем величине зрна повећава се брзина адсорпције и смањује критична дужина колоне. Али пошто то има супротни ефекат на хидродинамичке параметре (брзина филтрације, пад притиска у колони, прање филтера), величина зрна се мора оптимизовати.

Један од веома битних параметара је и коефицијент униформности зрна јер утиче на мешање слојева са различитим степеном zasiћења. Пожељно је да коефицијент униформности буде већи.

За кинетику адсорпције веома је битна природа адсорбата, као и присуство компоненти са већим афинитетом адсорбовања које могу због брже адсорпције и заузимања адсорпционог капацитета умањити уклањање критичне компоненте која има мањи афинитет адсорбовања [64].

9.5. ПРОЦЕСИ НА ФИЛТРИМА СА ГРАНУЛИСАНИМ АКТИВНИМ УГЉЕМ

Адсорпционе колоне напуњене гранулисаним активним угљем су филтри који функционишу на принципима адсорпционе теорије и они се користе у процесима третмана воде за пиће.

9.5.1. Адсорпциони процеси

ГАУ филтри се могу користити за:

- адсорпцију органских материја;
- адсорпцију специфичних органских материја и

- адсорпцију неорганичних материја.

9.5.1.1. Адсорпција органских материја

Органске материје које се налазе у води за пиће утичу на њену биолошку стабилност и на формирање органохлорних једињења током дезинфекције. Најзначајније органске материје у води за пиће су хумини. Они са хлором граде канцерогена органохлорна једињења од којих су најпознатији трихаломатани (ТХМ).

Код ГАУ филтра који се користе за адсорпцију органских материја неопходно је дуже контактено време јер оно омогућава:

- дужи радни циклус до тачке пробоја и већи радни капацитет и
- развој довољно специфичне популације микроорганизама који обављају биоразградњу.

За ГАУ филтре вредност ЕВСТ се креће од 5 до 24 минута али најзаступљенији су ГАУ филтри са ЕВСТ од 10 до 15 минута.

Рад ГАУ филтра се одвија у три фазе:

- почетна у којој је ефекат уклањања укупног органског угљеника висок;
- прелазна коју карактерише нагло смањење ефекта после одређеног времена рада и
- завршна коју карактеришу скромни ефекти уклањања укупног органског угљеника дужег трајања.

Макропоре ГАУ филтра су отворене и незасићене у почетној фази рада тако да се органске материје са крупним молекулима ефикасно адсорбују.

Са засићењем ГАУ филтра смањује се удео активних макропора, те се смањује и трансфер органских материја до мезо и микро пора, тако да ефекат адсорпције током дужег периода постепено опада све до тачке засићења и пробоја филтра.

Тако да је код овог типа адсорпционих процеса пожељно користити ГАУ филтре са већим учешћем макро и мезо пора у порној структури [64].

9.5.1.2. Адсорпција специфичних органских материја

Синтетичка органска једињења нису природни састојци воде. У водама се налазе или као продукти загађења (пестициди, полициклични аромати) или се стварају у самом процесу третмана воде (ТХМ, ТОХ). Концентрација ових једињења у природним

водама је мала и креће се од 1 $\mu\text{g/l}$ до 100 $\mu\text{g/l}$. Али и поред тога она спадају у опасну и пажње вредну фракцију у укупном органском садржају, па их је потребно из воде уклањати. ГАУ филтри су у овом погледу засада незаменљиви.

У синтетичка органска једињења која су од посебног значаја у производњи воде за пиће спадају пестициди и полициклични ароматични угљоводоници. Они имају висок афинитет адсорпције на активном угљу.

За разлику од њих засићени угљоводоници и супституисани бензени се слабо уклањају на ГАУ филтрима [64].

9.5.1.3. Адсорпција неорганских материја

ГАУ филтри иако нису планирани за адсорпцију неорганских једињења дају добре ефекте и у овом домену, посебно при уклањању оксидационих средстава (хлор, хипохлорит, хлор-диоксид, итд.) из воде.

Најчешће су се ГАУ филтри користили за дехлорисање воде. Након адсорпције код дехлорисања следи хемијска реакција којом се формирају нова једињења која мењају структуру ГАУ. У реакцији хлора са активним угљем настају органохлорна једињења која повећавају кртост ГАУ.

Ова адсорпција (хемисорпција) настаје и при интеракцији ГАУ са оксидансима који се користе у третману воде за пиће (кисеоник, озон, хлор, хипохлорит, хлор-диоксид итд.).

ГАУ филтри се могу користити, мада у мањем обиму, и за уклањање метала у процесима третмана воде за пиће. Адсорпција метала може бити директна (трагови неорганских форми тешких метала) или индиректна (органо-метални комплекси), а може бити и посредна биосорпција и биоразградња неких неорганских једињења [64].

9.5.2. Биолошки процеси

Сваки филтрациони медијум пружа добру подлогу за насељавање микроорганизама. Због своје велике порозности и добрих адсорпционих својстава гранулисани активни угаљ је најпогоднији за ту сврху.

Пуна активност микроорганизма на ГАУ настаје услед његових адсорпционих својстава јер се органске материје адсорпцијом концентришу у порама, чиме се већ насељеним микроорганизмима обезбеђује богат супстрат у блиском окружењу. На

ГАУ филтрима се, у зависности од присутних органских материја у води, могу формирати и специфични микроорганизми способни да ефикасно метаболишу и органска једињења која се у природи веома тешко разграђују.

У ГАУ филтрима се може насељавати и зоопланктон, а неретко и бактериофаге, хелминити и сл. Може се рећи да ГАУ филтри имају карактеристике ефикасног биореактора са поливалентном функцијом и специфичног биотопа у коме се формира ланац исхране.

У последњих 20 година, предмет многих истраживања су били биолошки процеси на ГАУ филтрима. Закључено је да биолошки процеси, иако веома значајни за рад ГАУ филтра, немају обим и интензитет који би им обезбедио доминацију у укупним ефектима. Обим и интензитет биолошких процеса значајно варирају зависно од услова (температура, тип воде, природа органских материја, озонирање воде и сл.).

У ГАУ филтрима период формирања микрофлоре и њеног сазревања траје од 3 до 6 недеља. Он се може и убрзати, инокулацијом филтра специфичним микроорганизмима или модификацијом супстрата [64].

9.5.3. Неки аспекти и елементи примене филтра са гранулисаним активним угљем у третману воде за пиће

При третману воде за пиће ГАУ филтрима јавља се низ елемената који утичу на процес:

- тип и конструкција ГАУ филтра (гравитациони и филтри са контратоком воде);
- позиција у процесној шеми и конфигурација ГАУ филтра (ставља се на почетак, уместо пешчаног филтра или на крај процесне шеме);
- параметри испуне (тип ГАУ, величина, облик, тврдоћа и коефицијент униформности зрна ГАУ);
- параметри филтрације (контактно време, висина испуне и брзина филтрација);
- параметри прања филтра (ваздухом и водом);
- одржавање филтра и
- начин и капацитет регенерације ГАУ филтра (термални, хемијски, екстракциони и биолошки поступак).

9.6. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДА

Физичко-хемијска анализа узорака вода обухватала је следеће параметре:

- рН вредност;
- квантитативно одређивање органске материје – утрошак KMnO_4 ;
- хемијску потрошњу кисеоника – ХПК;
- биохемијску потрошњу кисеоника – БПК;
- суспендоване материје;
- тотални органски угљеник – ТОЦ;
- садржај калцијума – Са, магнезијума – Mg и гвожђа – Fe;
- садржај нитрата и амонијака;
- површинске активне материје – ПАМ.

Сви физичко-хемијски параметри су испитивани стандардним методама.

Одређивање рН вредности, концентрације водоникових јона, рађено је мерењем електромоторне силе у ћелији која садржи индикаторску електроду (електрода која реагује на водоникове јоне, стаклена електрода) која се ставља у испитивани раствор. Електромоторна сила се мери рН-метром, тј. волтметром високог отпора, калибрираним на рН [63].

Нитрати су одређивани спектрофотометријском методом [63]. Ова метода је погодна за одређивање нитрата у узорцима воде са малим садржајем органских супстанци.

Одређивање се заснива на мерењу апсорбације узорка на 220 nm.

Одређивање амонијака је рађено спектрофотометријском методом. Амонијум јони у алкалном раствору са Неслеровим реагенсом дају жутомрку или црвенкастомрку боју, од меркури-амидојодида (NH_2HgI_3). Апсорбација жутомрког раствора мери се на 425 nm [63].

Према принципу волуметријске методе одређен је утрошак калијум-перманганата (KMnO_4). Тај параметар представља мерило садржаја органских супстанци у води. Количина утрошеног KMnO_4 зависи од количине органских супстанци у води али и од њихове хемијске структуре. И многе неорганске супстанце, на пример, нитрити, двовалентно Fe, сумпор-водоник итд. могу се под датим условима оксидовати с KMnO_4 , тако да се утрошак KMnO_4 може само условно сматрати мерилом садржаја органских супстанци у води [63].

Калцијум и магнезијум су одређивани волуметријском методом. Одређивање калцијума односно магнезијума заснива се на комплексирању ових јона са EDTA (етилен-диамин-тетрасирћетна киселина или њене соли), у присуству погодног индикатора [63].

Гвожђе се према спектрофотометријској методи одређује тако што се Fe(III) у киселом раствору редукује хидроксиламином у Fe(II), које затим реагује на pH 3.2–3.3 са фенантролином дајући наранџастоцрвени комплекс. Апсорбанција комплекса мери се на 510 nm [63].

Биохемијска потрошња кисеоника (БПК) је количина кисеоника у mg која је потребна микрофлори узорка за оксидацију органске материје у једном литру отпадне воде под аеробним условима [63]. Иако одређивање биохемијске потрошње кисеоника има низ ограничења, а приликом његовог одређивања се праве велике грешке, она остаје као најбитнија метода на основу које се процењује загађеност отпадних вода. Често се на основу добијених резултата о биохемијској потрошњи кисеоника у испитиваној отпадној води одређује величина и дефинише ефикасност постројења за пречишћавање. Биохемијска потрошња кисеоника се најчешће одређује у року од пет дана на температури од 20°C, тзв. БПК₅, и сматра се да се том анализом обухвата око 60% до 70% биоразградивих органских материја.

Хемијска потрошња кисеоника (ХПК) – метода се заснива на одређивању кисеоника који се троши из јаког оксидационог средства за оксидацију органске материје у води, користи се калијум-дихромат у киселој средини, а постиже се деведесетпетопроцентни до стопроцентни учинак оксидације већине органских једињења. Хемијска потрошња кисеоника се најчешће користи за анализу индустријских отпадних вода које садрже токсичне или биолошки неразградиве компоненте и за анализу пречишћених отпадних вода. Хемијском потрошњом кисеоника се одређује сва органска материја у отпадној води [63].

ТОЦ – укупни органски угљеник представља садржај органски везаног угљеника у отпадној води. Одређује се мерењем количине CO₂ насталог оксидацијом органског угљеника. Степен оксидисаности органских материја не утиче на одређивање укупног органског угљеника.

ТОЦ – укупни органски угљеник и ПАМ – површински активне материје су одређивани директним читањем на спектрофотометру.

Суспендоване материје се одређују тако што се преко филтер-папира (Watman 11), који је претходно сушен, профилира 0.5 dm³ узорка. Филтер-папир се суши 3 сата на 105°C у сушници и мери до константне тежине [63].

За наведена испитивања вода примењиване су следеће физичко-хемијске методе:

- волуметријске;
- електрохемијске и
- спектрофотометријске.

Инструменти који се користе за поменута испитивања су:

- рН-метар (Hanna);
- сушница;
- вага;
- мућкалица;
- волуметријско посуђе (бирете и пипете);
- спектрофотометри Lambda 2 (Perkin Elmer) и Pastel-UV (Cecoman Analyzer);
- гасни хроматограф (Perkin Elmer 8500).

Анализа органохлорних инсектицида обухватала је оне који су прописани Правилником о хигијенској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр. 42/98 и 44/99) [18]: α -ХЦХ, линдана, хептахлора, алдрина, диелдрина, ендрина и ДДТ. Исти органохлорни инсектициди обрађивани су и у отпадним водама.

Коришћени стандарди органохлорних инсектицида испитиваних у овом раду су стандарди немачке фирме „Dr Ehrenstorfer GmbH” (Augsburg): α -ХЦХ-Lot Number 40303, линдан-Lot Number 51031, хептахлор-Lot Number 50511, алдрин-Lot Number 60629Ю, диелдрин-Lot Number 40512, ендрин-Lot Number 41104 и ДДТ-Lot Number 30327.

Присутни органохлорни инсектициди припремани су по одговарајућој ЕРА-608 методи [30–41], течно-течном екстракцијом. Испитивани органохлорни инсектициди су детектовани гасном хроматографијом на гасном хроматографу 8500 фирме „Perkin Elmer” са ЕСД детектором (детектор електронског захвата), уз одговарајуће колоне.

9.7. АНАЛИЗА ОРГАНОХЛОРОНИХ ИНСЕКТИЦИДА

Анализа органохлорних инсектицида у узорцима воде за пиће и отпадне воде рађена је према стандардној ЕРА-608 методи [61–71].

Метода се примењује за одређивање резидуа великог броја пестицида који се разликују, како по хемијском саставу тако и по намени, односно по утицају на штеточине против којих се примењују. Ова метода пружа могућност да се у узорцима воде истовремено може доказати и одредити 87 пестицидних једињења: 42 органохлорна једињења, 38 органофосфорних једињења и 7 карбаматних једињења. Екстракција органохлорних инсектицида се врши такозваном течно-течном екстракцијом. Ова екстракција се заснива на измени активних принципа између два растварача различитих поларности.

Припрема узорка: Екстракција узорка врши се у левку за одвајање (са тефлонском славином) са једним литром воде и то три пута са по 60 ml метилен-хлорида на мућкалицу у току 7–10 минута. Добијени екстракти се преносе у балон са округлим дном преко левка на који се постави филтер папир са мало анхидрованог натријум-сулфата ради сушења екстракта. После сваког преношења метилен-хлорида у балон, он се упари на вакуум упаривачу на малу запремину. Екстракт се након свођења на малу запремину пребацује у нормални суд од 10 ml са метилен-хлоридом. Метилен-хлорид се упари у струји азота. Екстракт се после упаравања до сувог раствори у 1 ml п-хексана и садржај резидуа органохлорних инсектицида одређује гаснохроматографски.

Након постизања радних услова апарата чита се прво расположиви стандард на стакленој, па на капиларној колони. Након добијених хроматограма са одговарајућим ретенционим временима читају се припремљени узорци, с тим што се апарат претходно подеси да сам прерачунава садржај резидуа органохлорних инсектицида методом екстерног стандарда.

Поређењем ретенционих времена или висине (површине) пикова који су добијени за стандард са ретенционим временом или висином (површином) пикова за екстракт са непознатим садржајем резидуа органохлорних инсектицида израчунава се непозната концентрација испитиваних једињења у узорцима. Израчунавање врши сам апарат или се оно обавља ручно.

Након снимања одговарајућег стандарда, познате концентрације и мерењем њихових висина, може се одредити R_f вредност:

$$R_f = \frac{C_{st}}{h_{st}}$$

- R_f – вредност која нам говори колики је одговор коришћеног детектора за испитивано једињење,

- C_{st} – концентрација стандарда ($\mu\text{g/ml}$),
- h_{st} – висина (површина) испитиваног стандарда.

После одређивања R_f прелази се на снимање узорака и на основу ретенционих времена се одређује непозната концентрација:

$$C (\mu\text{g} / \text{l}) = \frac{R_f h_u V_t}{V_{H_2O} V_i}$$

- h_u – висина (површина) одговарајућег једињења у узорку;
- V_t – запремина припремљеног екстракта (ml);
- V_{H_2O} – запремина узорка узетог за екстракцију (l);
- V_i – запремина иницираног узорка (μl).

Осетљивост за органохлорне инсектициде се креће у границама од 0.01 $\mu\text{g/l}$ до 10 $\mu\text{g/l}$. Приликом анализе воде често се јавља велики број пикова који потичу од разних једињења присутних у води, што може да изазове погрешна тумачења и израчунавања. Зато се читање испитиваних ОХИ ради на две колоне: стакленој и капиларној.

9.7.1. Очитавање вредности концентрација органохлорних инсектицида на две гаснохроматографске колоне различите поларности

Ради потврде ефикасноисти пречишћавања вода и добијених вредности за органохлорне инсектициде, сви узорци пре и после пречишћавања су читани на стакленој и капиларној колони (Слика 9.7), тј. на колонама различите поларности. Узимане су вредности само за једињења која су идентификована и на једној и на другој колони. За стварну концентрацију узимана је средња вредност од добијених вредности на обе колоне.

Хроматографско раздвајање пестицида је извршено уз одговарајући температурни програм на:

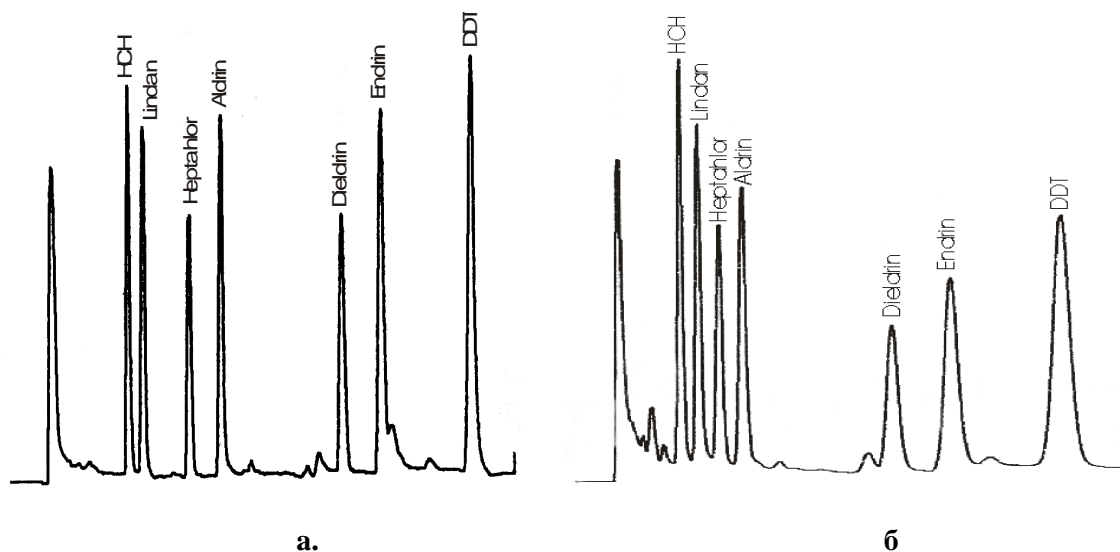
- стакленој колони дужине 2 m, пречника 1/4 инча, напуњеној:
GP 1.5% SP-2250 + 1.95% SP-2401, cat. no. 1-1947 и
- капиларној колони SPB-5, дужине 30 m, пречника 0.25 mm, превученој филмом 5% дифенилдиметилсилоксаном дебљине 0.25 μm , cat. no. 2-4034.

Температурни програм за одређивање органохлорних инсектицида на стакленој колони је:

- температура пећи 230°C;
- температура инјектора 285°C;
- температура детектора 350°C и
- проток азота 45 ml/min.

Температурни програм за одређивање органохлорних инсектицида на капиларној колони је:

- температура пећи 250°C;
- температура инјектора 320°C;
- температура детектора 350°C и
- притисак азота 17 psia.



Слика 9.7. Хроматограм стандарда ОХИ на капиларној колони (а) и стакленој колони (б)

9.8. ОБРАДА ДОБИЈЕНИХ РЕЗУЛТАТА

Сви добијени резултати физичко-хемијске анализе и анализе органохлорних инсектицида воде за пиће и отпадних вода су поређени са датим МДК вредностима за испитиване параметре.

Резултати физичко-хемијских параметара и испитиваних органохлорних инсектицида воде за пиће су поређени са вредностима датим у Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће [5], који прихвата препоруке и норме Светске здравствене организације и Европске уније.

Резултати физичко-хемијских параметара отпадних вода ПИК „Таково” су поређени са Правилником о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади општине Горњи Милановац [59].

За органохлорне инсектициде у отпадним водама ПИК „Таково” не постоје норме у правилнику за Горњи Милановац па смо, пошто се оне уливају преко градског система за пречишћавање отпадних вода у реку Деспотовицу, која је IV категорије, применили МДК за реку Деспотовицу [60].

Како Земљорадничка задруга „Луново село” нема норме за испуштање својих отпадних вода у некатегорисану реку Лужницу, која се улива у Скрапеж, а ова у Западну Мораву, као мерило квалитета се узима Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање [61].

За органохлорне инсектициде у отпадним водама ЗЗ „Луново село” у новим правилницима и уредбама не постоје норме, а пошто се отпадне воде уливају у Лужницу, а преко Скрапежа у Западну Мораву, која је II категорије, применили смо МДК за реку Мораву [60].

За испитиване физичко-хемијске параметре и органохлорне инсектициде после пречишћавања преко активног угља израчунат је проценат адсорпције. Сви резултати су приказани табеларно и графички.

9.9. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА

Научна дисциплина која се бави проучавањем штетних ефеката разних супстанци и њихових смеша на живе организме, као и могућих последица тих ефеката, назива се токсикологија. Токсикологија се бави интеракцијама хемијских супстанци и биолошких система. Она квантитативно одређује способност неке супстанце да изазове промене које имају штетне ефекте по живе организме. Штетни ефекти утичу на преживљавање или на нормално функционисање неког организма. Токсикологија проучава природу, учесталост и механизме настанка тих промена, као и фактора који утичу на развој и евентуалну реверзибилност штетних ефеката. Како се у свакодневном животу користи велики број једињења која могу имати различит токсични ефекат, потребно је израчунати токсичне ефекте опасних материја кад год је то могуће.

При израчунавању токсичности већег броја опасних материја дозвољене концентрације у смеси морају задовољавати следећи однос:

$$\frac{C_a}{L_a} + \frac{C_b}{L_b} + \dots + \frac{C_n}{L_n} \leq 1$$

Где $C_a, C_b \dots C_n$ представљају измерене концентрације токсичних материја у води, а $L_a, L_b \dots L_n$ представљају границе допуштених концентрација (МДК) датих у правилницима о опасним материјама у води [59, 60, 61] и Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће [5].

10. РЕЗУЛТАТИ

10.1. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДА ПРЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА

Физичко-хемијске карактеристике испитиваних узорака вода приказане су у табели 10.1.

Табела 10.1. Физичко-хемијске карактеристике испитиваних узорака вода

Параметри	вода са чесме из ЗЈЗ ⁴ Краљево	вода са црпне станице Конарево	МДК ⁵	отпадна вода из ПИК ⁶ Таково	МДК ⁷	отпадна вода из ЗЗ ⁸ Луново село	МДК ⁹
рН-вредност	7.78	8.05	6.80-8.50	4.94	6.50-9.00	5.04	6.50-9.00
Нитрати (NO ₃), mg/l	13.4	12.9	50	/	/	/	/
Амонијак (NH ₃), mg/l	0.058	0.050	0.1	1.7	20	6.892	12
Утрошак KMnO ₄ , mg/l	5.37	6	8	183.33	/	117.58	/
ХПК, mg/l	/	/	/	305	450	146	110
БПК ₅ , mg/l	/	/	/	74	250	69	25
Суспендоване материје, mg/l	/	/	/	246	400	180	35
Калцијум, mg/l	40.08	44.08	200	50	/	76.15	/
Магнезијум, mg/l	0.6	0.6	50	3.01	/	1.81	/
Гвожђе, mg/l	0.061	0.052	0.3	/	2	/	/
ТОЦ, mg/l	/	/	/	55	/	49	/
ПАМ, mg/l	/	/	/	3.6	/	9	/

10.2. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДА ЗА ПИЋЕ ПРЕ И ПОСЛЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА

Узорци вода за пиће пропуштени су кроз колоне експерименталног модела (К1, К2, К3 и К4) које се разликују по адсорбенту, а затим је урађена физичко-хемијска анализа. У табели 10.2. приказани су резултати физичко-хемијских анализа вода за пиће пре и

⁴ Завод за јавно здравље

⁵ Максимално допуштене концентрације-према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће („Сл. лист СРЈ”, бр.42/98 и 44/99)

⁶ Пољопривредно индустријски комбинат

⁷ Максимално допуштене концентрације-према Правилнику о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади општине Горњи Милановац („Сл. гласник општине Горњи Милановац”, бр. 30/12)

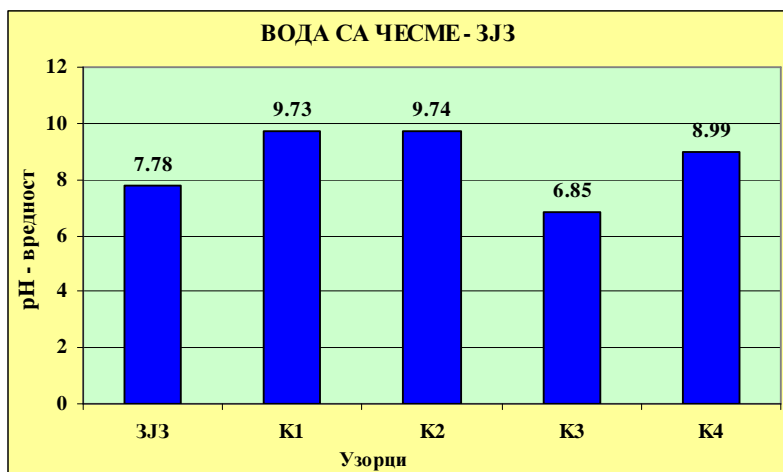
⁸ Земљорадничка задруга

⁹ Максимално допуштене концентрације-према Уредби о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање („Сл. гласник РС”, бр. 67/11; Прилог 2, тачка 28, 40)

после пропуштања кроз колоне експерименталног модела. Добијени резултати приказани су и графички (Слике од 10.1. до 10.14.).

Табела 10.2. Резултати физичко-хемијске анализе воде за пиће узорковане у Заводу за јавно здравље Краљево и у Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

Параметри	Вода са чесме у ЗЈЗ ¹⁰					Црпна станица-Конарево				
	Узорак воде ¹¹	Колоне				Узорак воде ¹²	Колоне			
		К1 ¹³	К2 ¹⁴	К3 ¹⁵	К4 ¹⁶		К1	К2	К3	К4
рН вредност	7.78	9.73	9.74	6.85	8.99	8.05	9.52	9.62	6.9	9.19
Нитрати, mg/l	13.4	1.6	2.3	<1.0	4.6	12.9	1.6	1.3	<1.0	3.7
% Адсорпције		88.06	82.84	>92.5	65.68		87.60	90.03	>92.3	71.32
Амонијак, mg/l	0.058	0.020	0.025	0.017	0.042	0.050	0.027	0.033	0.018	0.017
% Адсорпције		65.52	56.90	70.69	27.59		45.00	34.00	64.00	66.00
Утрошак, КМnO ₄ , mg/l	5.37	5.16	4.32	3.05	3.79	6.00	5.68	5.43	2.37	4.1
Калцијум, mg/l	40.08	28.05	32.06	20.05	22.04	44.08	24.08	28.05	22.06	20
% Адсорпције		30.02	20.01	49.98	45.01		45.38	36.37	49.96	54.63
Магнезијум, mg/l	0.6	0.21	0.6	0.21	0.41	0.6	0.25	0.41	0.28	0.3
% Адсорпције		65.00	0.00	65.00	31.67		58.34	31.67	53.34	50.00
Гвожђе, mg/l	0.061	0.044	0.040	0.032	0.061	0.052	0.038	0.029	0.020	0.044
% Адсорпције		27.87	34.43	47.55	0.00		26.93	44.24	61.54	15.39



Слика 10.1. Графички приказ рН вредности, у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

¹⁰ ЗЈЗ-Завод за јавно здравље

¹¹ Узорак воде са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево пре пречишћавања

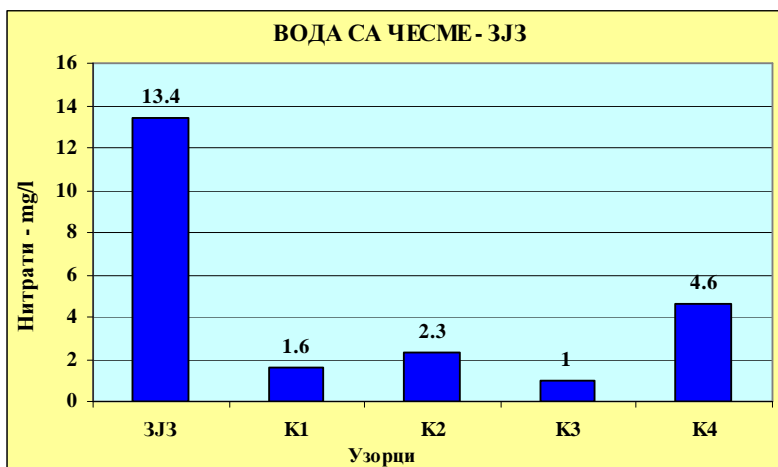
¹² Узорак воде са црпне станице Конарево пре пречишћавања

¹³ К1-колона експерименталног модела са активним угљем KRF

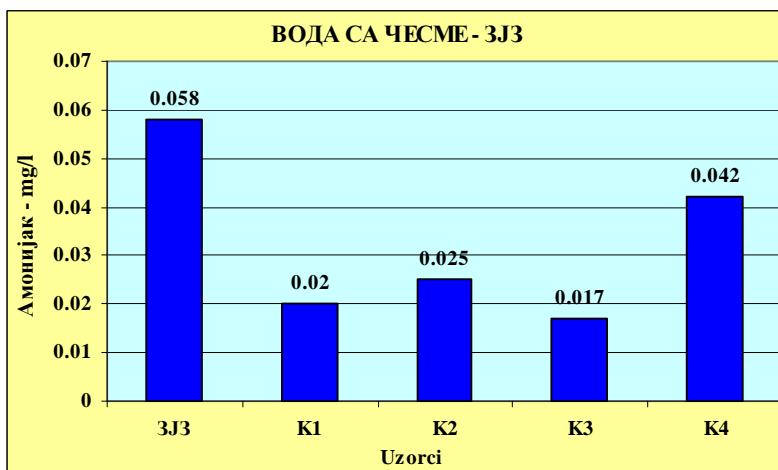
¹⁴ К2-колона експерименталног модела са активним угљем К-81/В

¹⁵ К3-колона експерименталног модела са активним угљем NORIT ROW 0.8

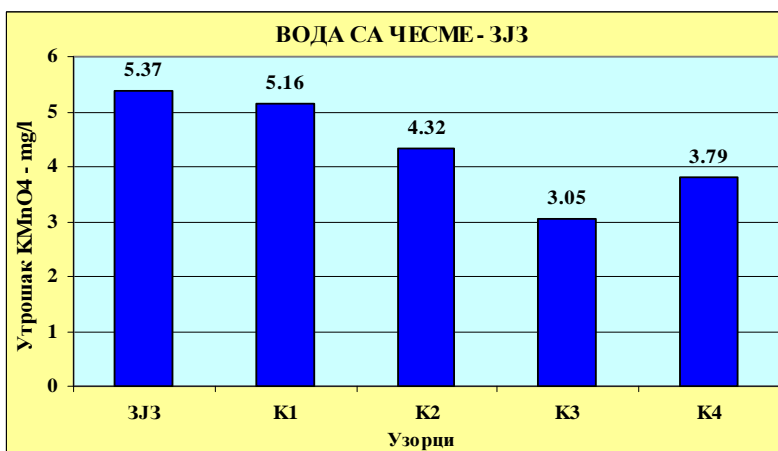
¹⁶ К4-колона експерименталног модела са активним угљем AQUA SORB CS



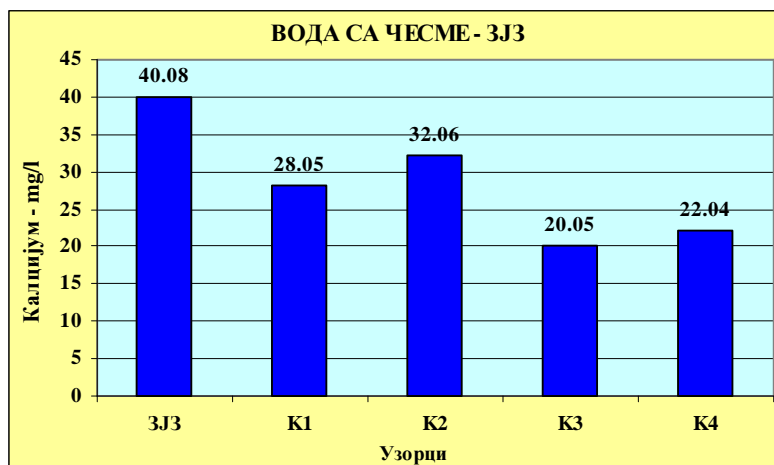
Слика 10.2. Графички приказ концентрација нитрата (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



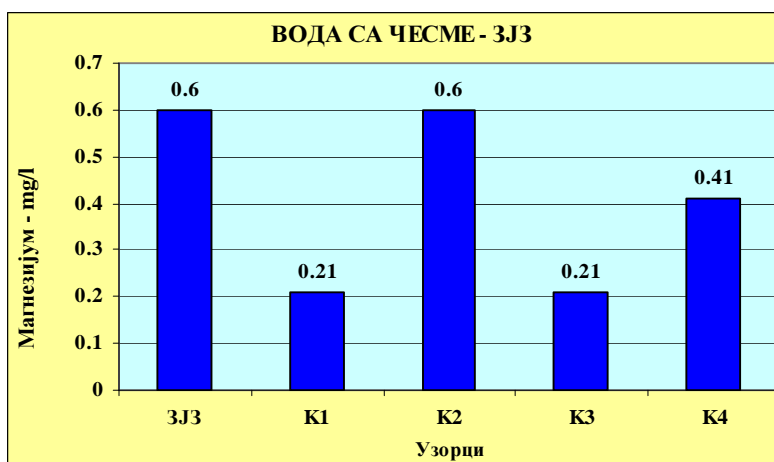
Слика 10.3. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



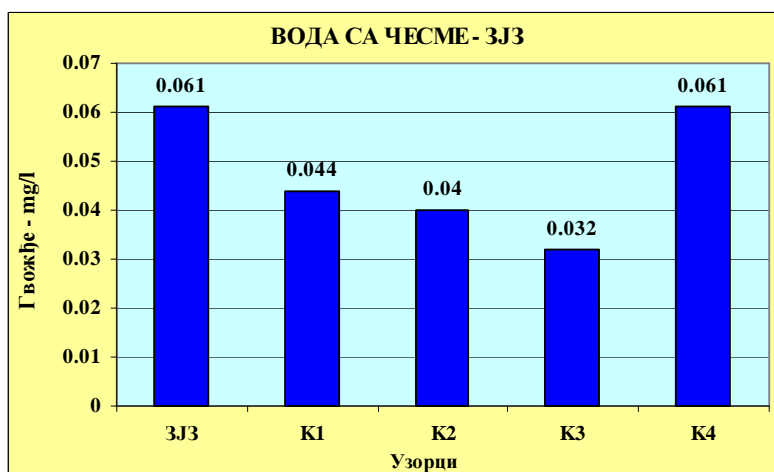
Слика 10.4. Графички приказ утрошка KMnO_4 (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



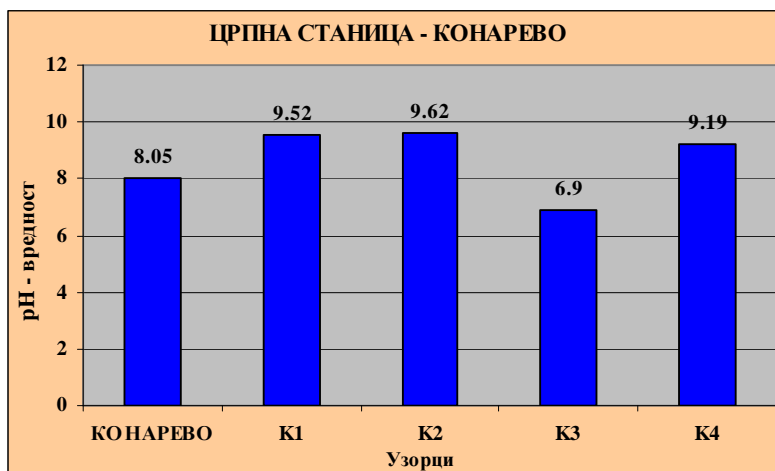
Слика 10.5. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



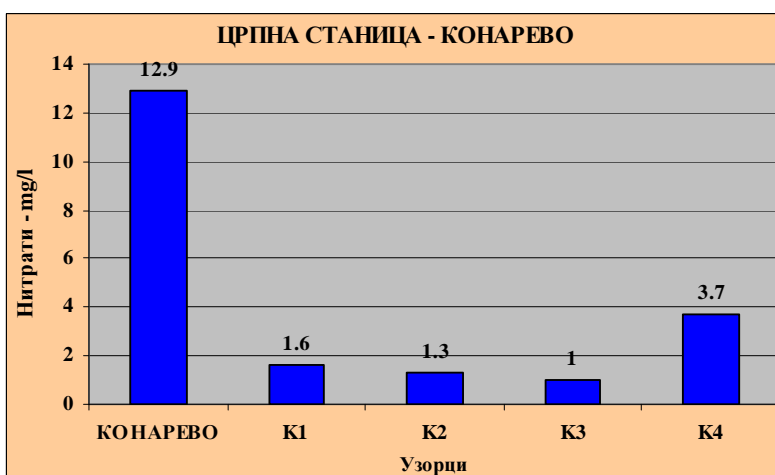
Слика 10.6. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



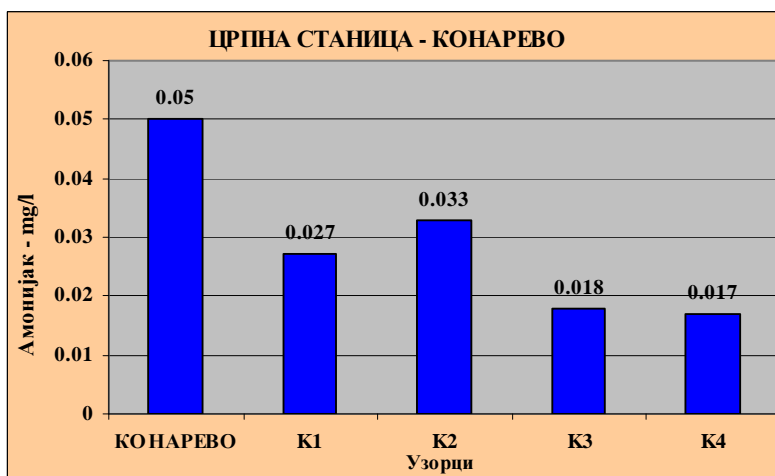
Слика 10.7. Графички приказ концентрација гвожђа (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



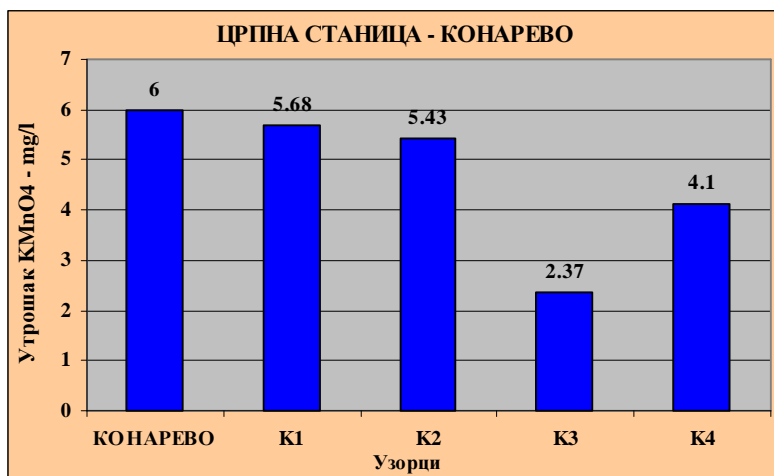
Слика 10.8. Графички приказ рН вредности у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



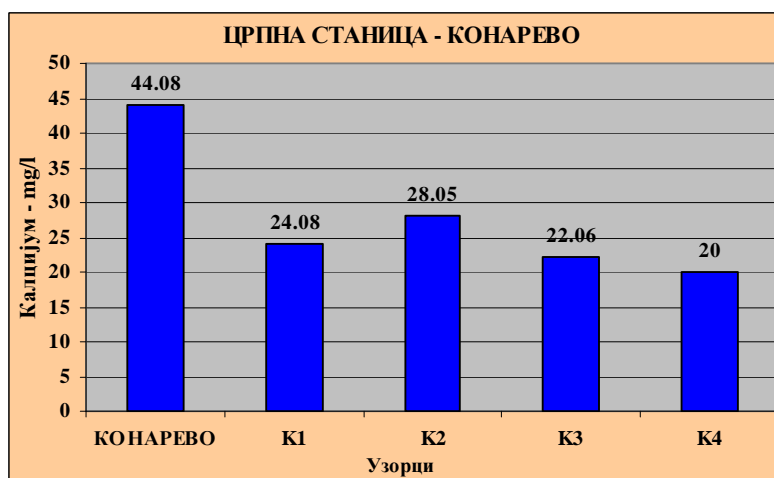
Слика 10.9. Графички приказ концентрација нитрата (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



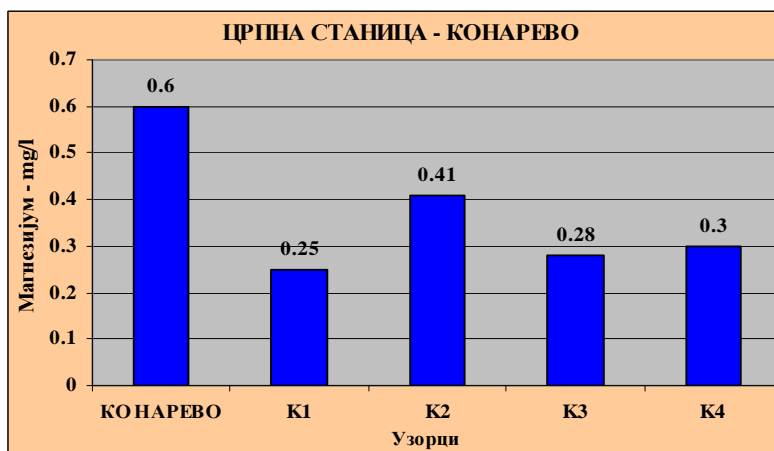
Слика 10.10. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



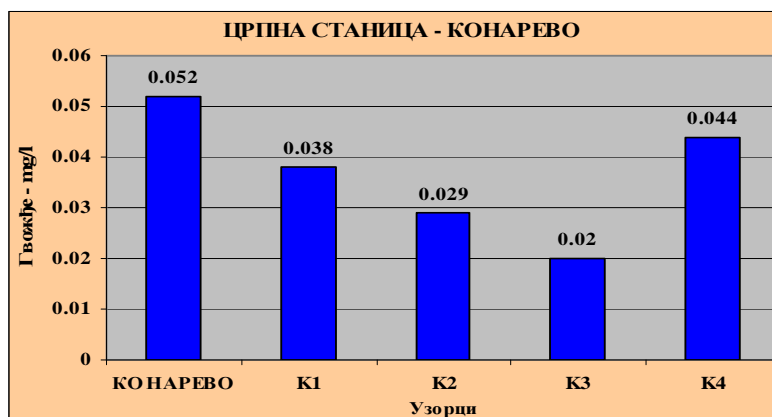
Слика 10.11. Графички приказ утрoшка KMnO_4 (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.12. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води са црпне станице Конарево пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.13. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



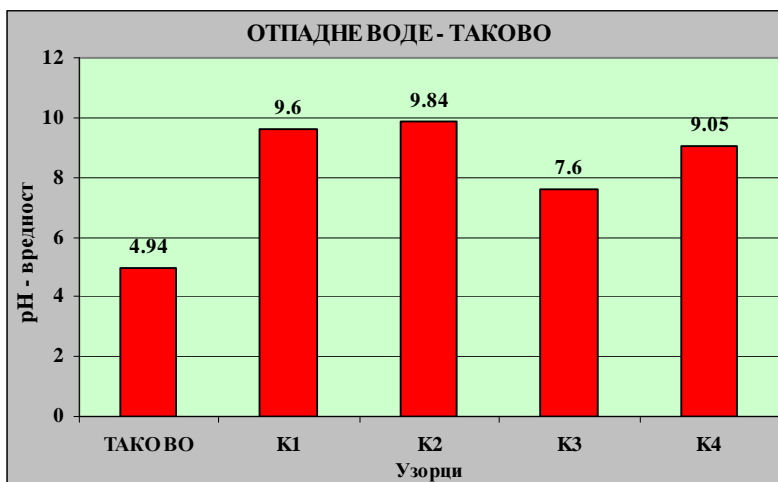
Слика 10.14. Графички приказ концентрација гвожђа (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

10.3. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ОТПАДНИХ ВОДА ПРЕ И ПОСЛЕ ПРЕЧИШЋАВАЊА

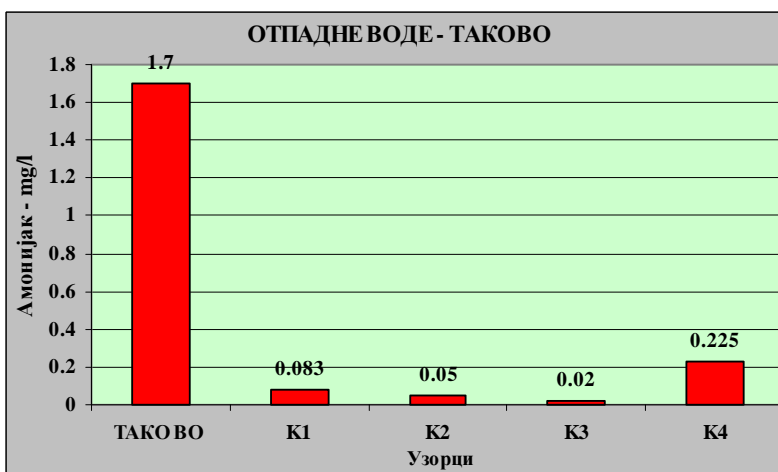
Након пропуштања отпадних вода (ПИК „Такова” и ЗЗ „Луново село”) кроз колоне експерименталног модела урађене су физичко-хемијске анализе отпадних вода. Добијени резултати су приказани у табели 10.3. и графички, слике од 10.15. до 10.24 и од 10.25. до 10.34.

Табела 10.3. Резултати физичко-хемијске анализе отпадне воде узорковане из ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село” пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

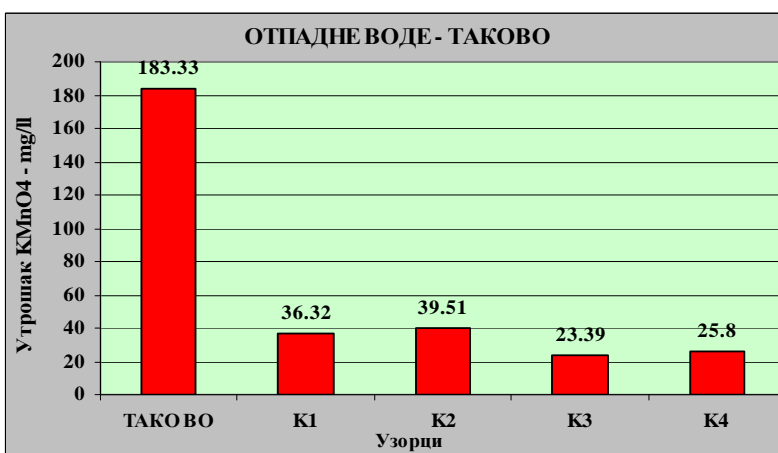
Параметри	Отпадна вода из ПИК Таково					Отпадна вода из ЗЗ Луново село				
	Узорак пре пречишћ.	Колоне				Узорак пре пречишћ.	Колоне			
		К1	К2	К3	К4		К1	К2	К3	К4
рН вредност	4.94	9.6	9.84	7.6	9.05	5.04	9.28	9.58	6.93	9.07
Амонијак, mg/l	1.7	0.083	0.05	0.02	0.225	6.892	0.342	0.133	0.117	0.642
% Адсорпције		95.12	97.06	98.83	86.77		95.04	98.07	98.02	90.85
Утрошак, КМnO ₄ , mg/l	183.33	36.32	39.51	23.39	25.8	117.58	19.79	41.4	18.44	25.8
ХПК, mg/l	305	3.6	6.4	2.2	3.5	146	7.9	25	5.6	8.3
% Адсорпције		98.82	97.02	99.28	98.85		94.90	82.88	96.17	94.32
БПК ₅ , mg/l	74	1.3	2.6	0.9	1.5	69	3.3	11.5	2.5	3.7
% Адсорпције		98.24	96.49	98.78	97.97		95.22	83.33	96.38	94.64
Суспендоване материје, mg/l	246	29	38	8	12	180	44	62	11	15
% Адсорпције		88.21	84.55	96.75	95.12		75.56	65.56	93.89	91.67
Калцијум, mg/l	50	40.08	28.05	12.02	8.01	76.15	28.05	32.06	20.04	30
% Адсорпције		19.84	43.90	75.96	83.98		63.17	57.90	73.68	60.61
Магнезијум, mg/l	3.01	1.81	1.81	1.6	1.81	1.81	1.81	1.42	0.6	0.6
% Адсорпције		39.87	39.87	46.84	39.87		0.00	21.15	66.85	66.85
ТОЦ, mg/l	55	<1.0	1.9	1	1	49	2.7	8.1	2.4	2.5
% Адсорпције		>98.2	96.55	98.18	98.18		94.49	83.47	95.11	95.90
ПАМ, mg/l	3.6	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	9	<1.0	1.1	<1.0	<1.0
% Адсорпције		>72.2	>72.2	>72.2	>72.2		>88.9	87.78	>88.9	>88.9



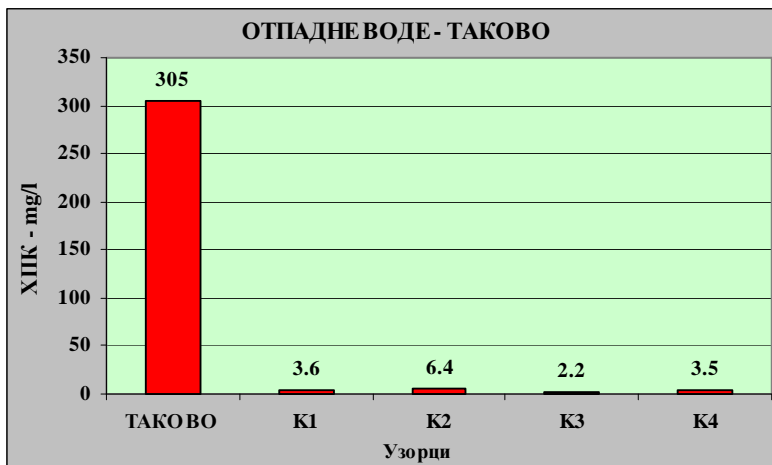
Слика 10.15. Графички приказ рН вредности у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



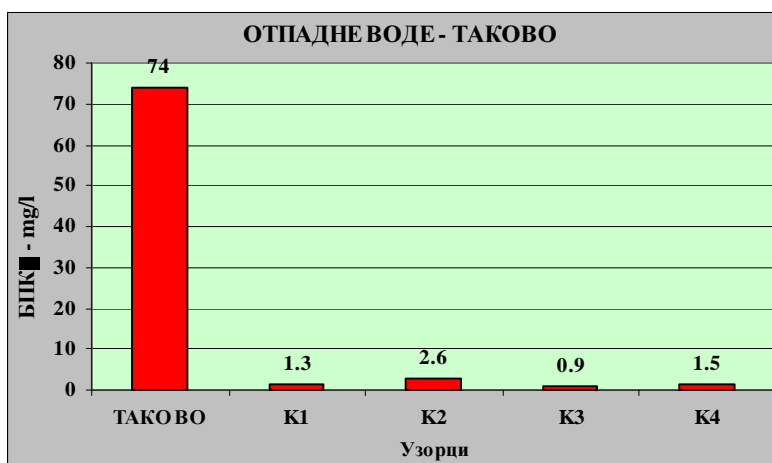
Слика 10.16. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



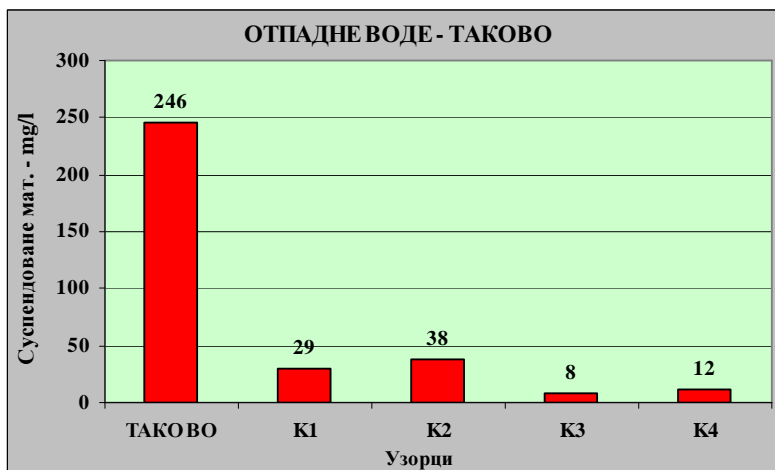
Слика 10.17. Графички приказ утрошка КМnO₄ (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



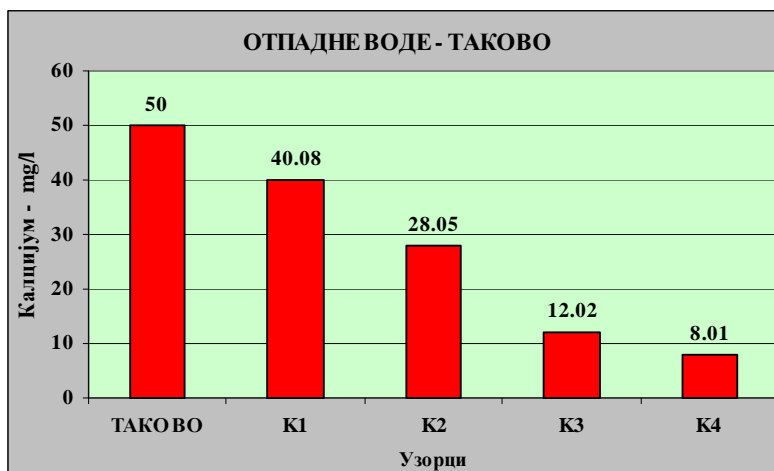
Слика 10.18. Графички приказ концентрација ХПК (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



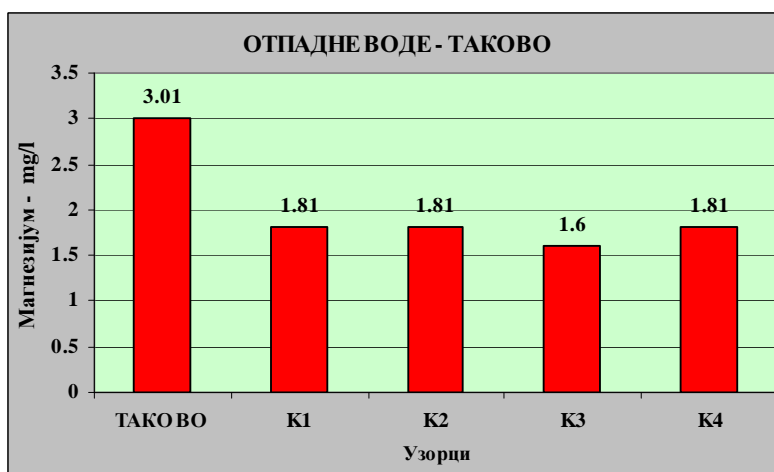
Слика 10.19. Графички приказ концентрација БПК₀ (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



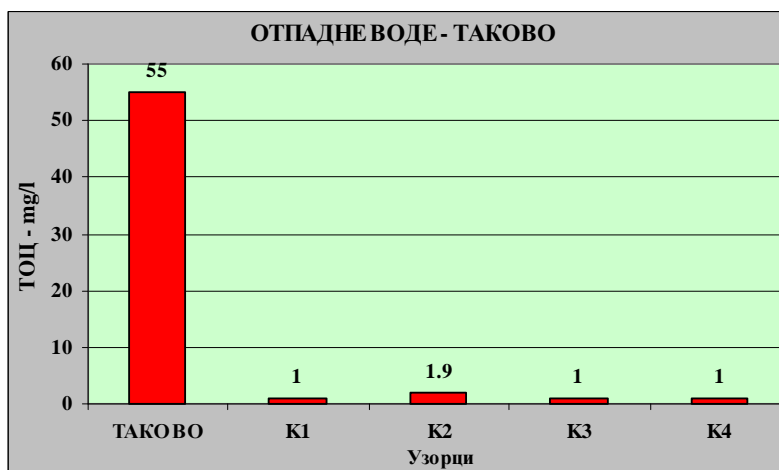
Слика 10.20. Графички приказ концентрација суспендованих материја (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



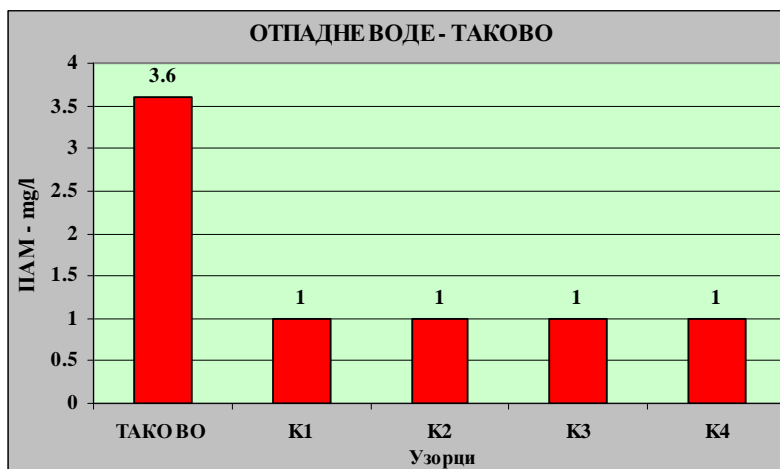
Слика 10.21. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



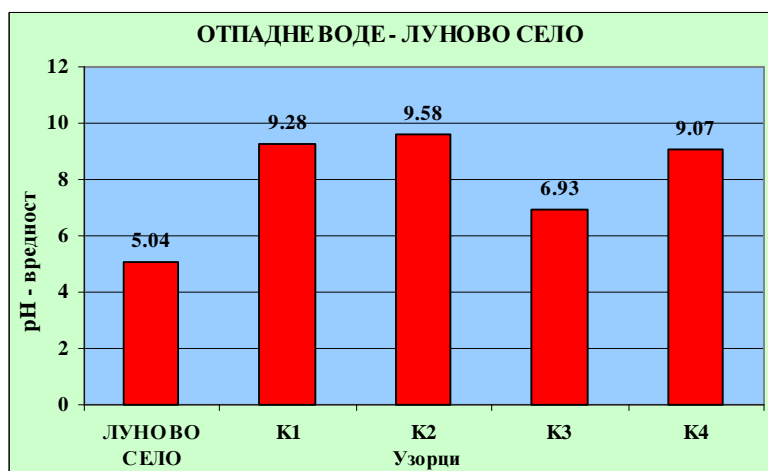
Слика 10.22. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



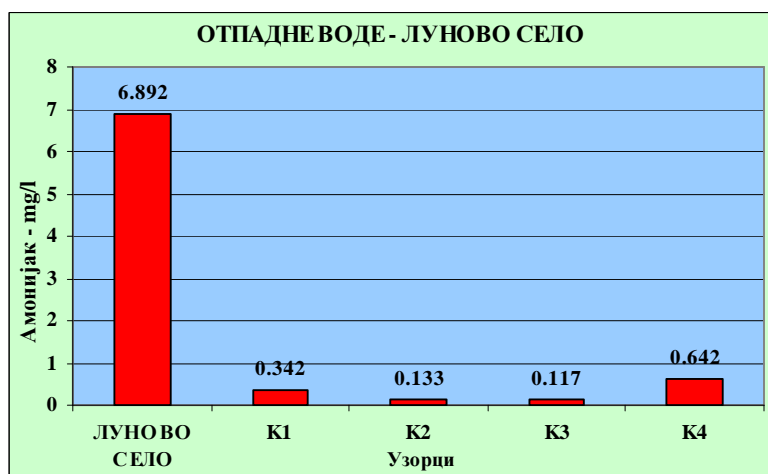
Слика 10.23. Графички приказ концентрација ТОЦ-а (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



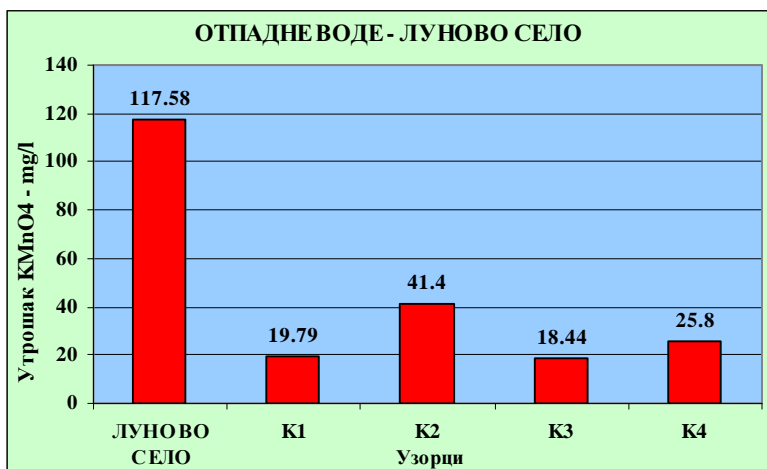
Слика 10.24. Графички приказ концентрација ПАМ-а (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



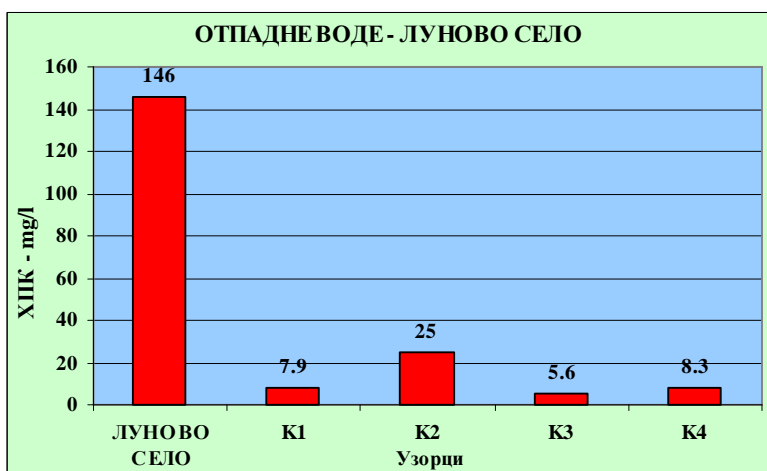
Слика 10.25. Графички приказ pH вредности у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



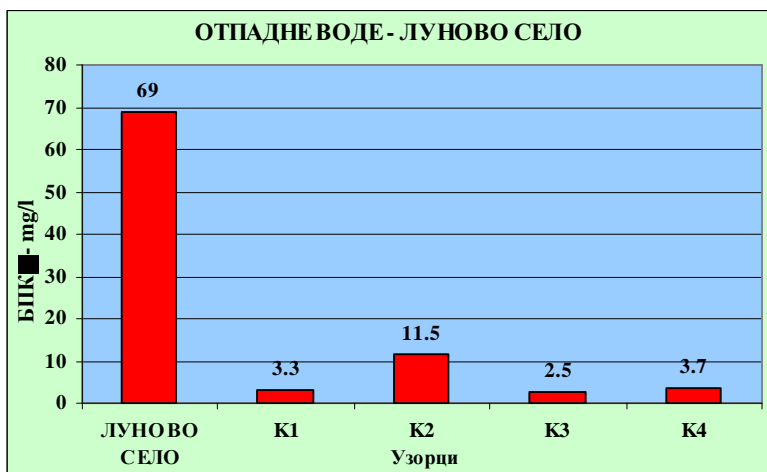
Слика 10.26. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



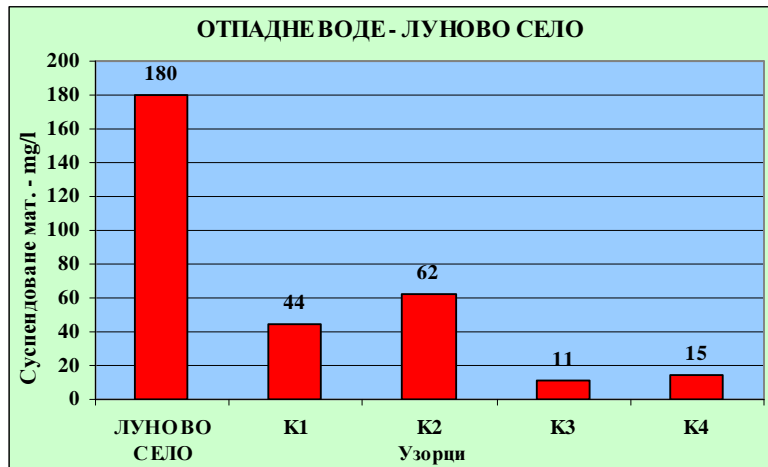
Слика 10.27. Графички приказ утрoшка КМnO₄ (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



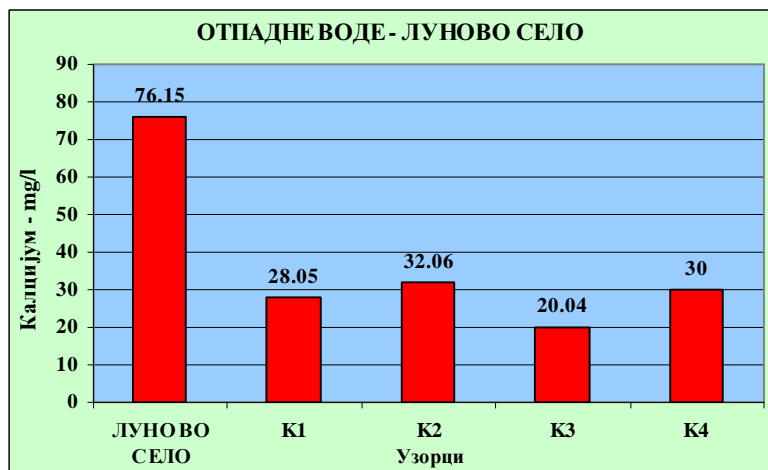
Слика 10.28. Графички приказ концентрација ХПК (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



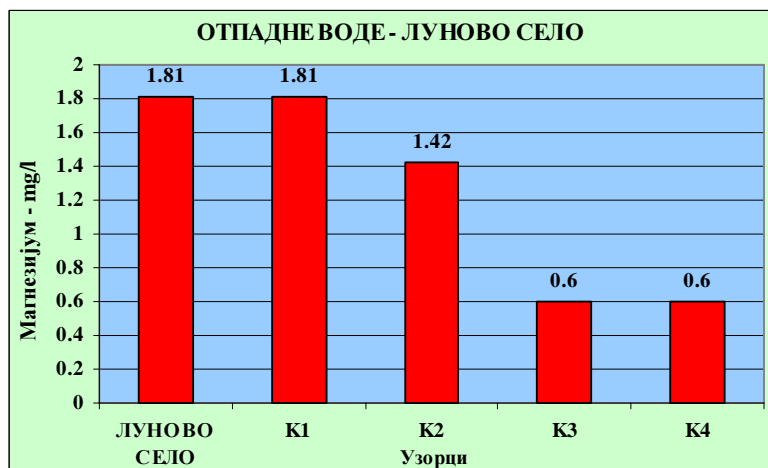
Слика 10.29. Графички приказ концентрација БПК₀ (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



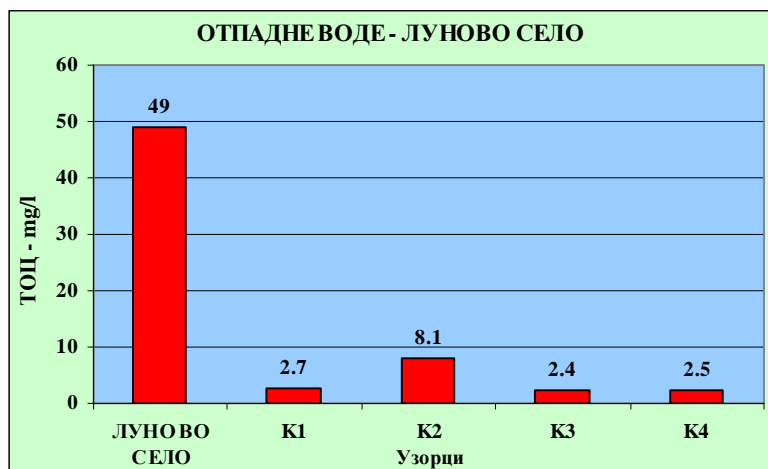
Слика 10.30. Графички приказ концентрација суспендованих материја (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



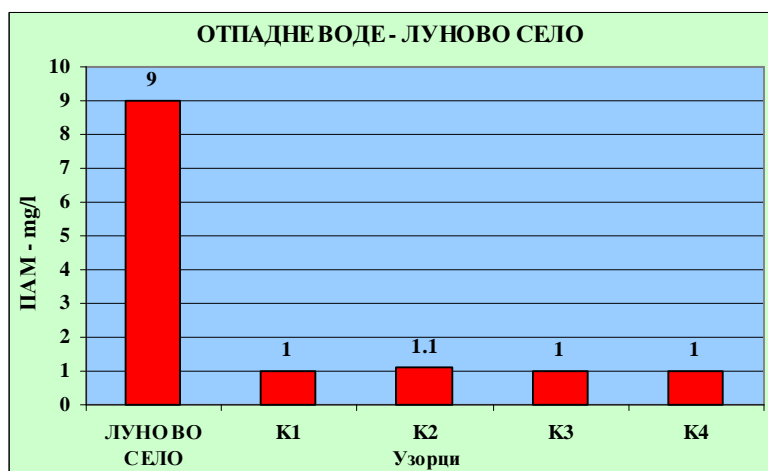
Слика 10.31. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.32. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.33. Графички приказ концентрација ТОЦ-а (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



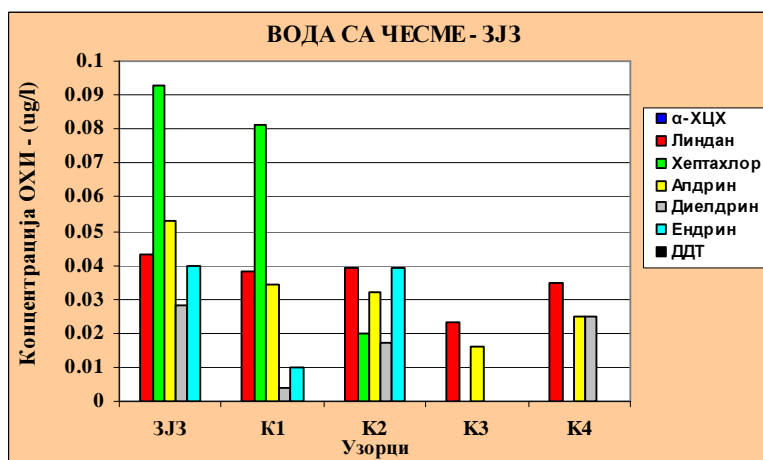
Слика 10.34. Графички приказ концентрација ПАМ-а (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

10.4. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ СА ЧЕСМЕ У ЗАВОДУ ЗА ЈАВНО ЗДРАВЉЕ КРАЉЕВО

Добијени резултати испитиваних појединачних оргонохлорних инсектицида (ОХИ) гасном хроматографијом у води за пиће и спајкованој води за пиће узоркованој са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела, приказани су у табели 10.4. и графички, слике од 10.35. до 10.48.

Табела 10.4. Резултати анализе појединачних ОХИ у води за пиће и спајкованој води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

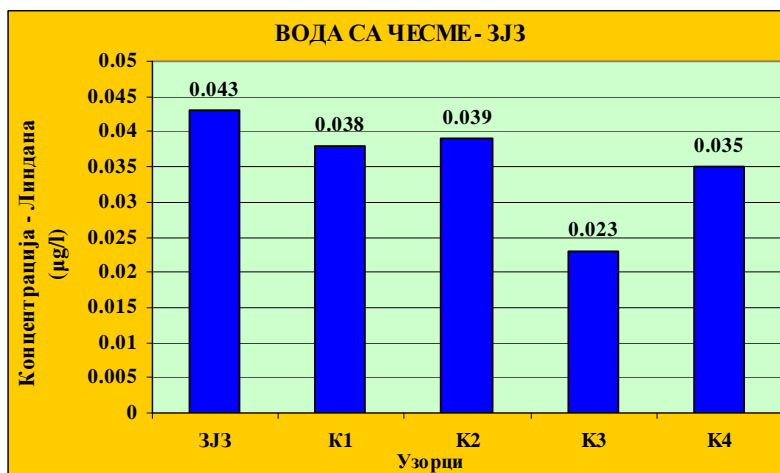
	ОХИ/ $\mu\text{g/l}$	Вода са чесме у ЗЈЗ Краљево											
		Узорак воде ¹⁷	Колоне				Стандард	Узорак+Стандард	Колоне				МДК ¹⁸
			К1	К2	К3	К4			К1	К2	К3	К4	
1.	α -ХЦХ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.102	0.000	0.000	0.000	0.000	/
2.	Линдан	0.043	0.038	0.039	0.023	0.035	0.100	0.123	0.058	0.067	0.050	0.054	0.2
	% Адсорпције		11.63	9.31	46.52	18.61			52.85	45.53	59.35	56.10	
3.	Хептахлор	0.093	0.081	0.020	0.000	0.000	0.100	0.167	0.124	0.096	0.026	0.100	0.03
	% Адсорпције		12.11	78.50	100	100			25.75	42.52	84.44	40.12	
4.	Алдрин	0.053	0.034	0.032	0.016	0.025	0.100	0.158	0.030	0.021	0.012	0.022	0.03
	% Адсорпције		35.85	39.63	69.82	52.84			81.02	86.71	92.06	86.08	
5.	Диелдрин	0.028	0.004	0.017	0.000	0.025	0.100	0.117	0.000	0.045	0.000	0.000	0.03
	% Адсорпције		85.72	39.29	100	10.72			100	61.54	100	1000	
6.	Ендрин	0.040	0.010	0.039	0.000	0.000	0.200	0.201	0.000	0.055	0.000	0.000	/
	% Адсорпције		75	2.5	100	100			100	72.64	100	100	
7.	ДДТ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.504	0.000	0.011	0.000	0.026	0.1
	% Адсорпције		/	/	/	/			100	97.18	100	94.42	
	Σ	0.257	0.167	0.147	0.039	0.085	1.200	1.372	0.212	0.295	0.088	0.202	
	% Адсорпције		35.02	42.81	84.83	66.93			84.55	78.50	93.59	85.27	



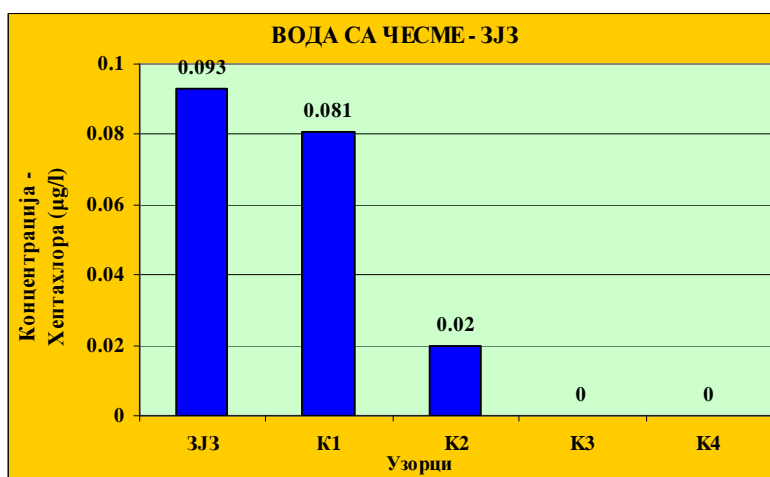
Слика 10.35. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

¹⁷ Узорак воде са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево пре пречишћавања

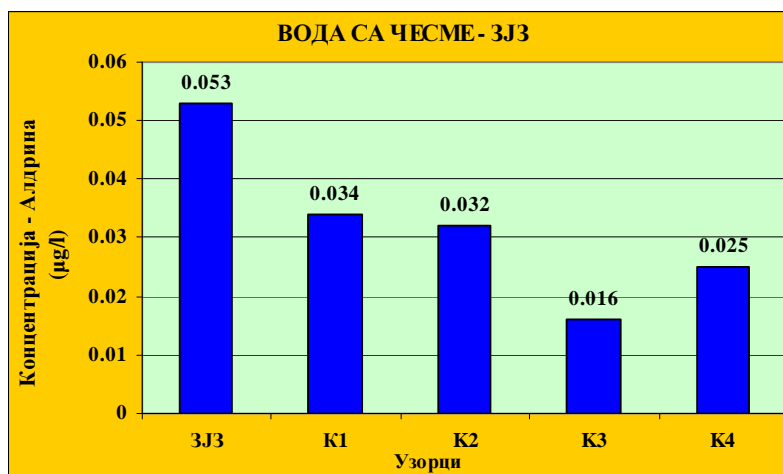
¹⁸ Максимално допуштене концентрације, према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр. 42/98 и 44/99)



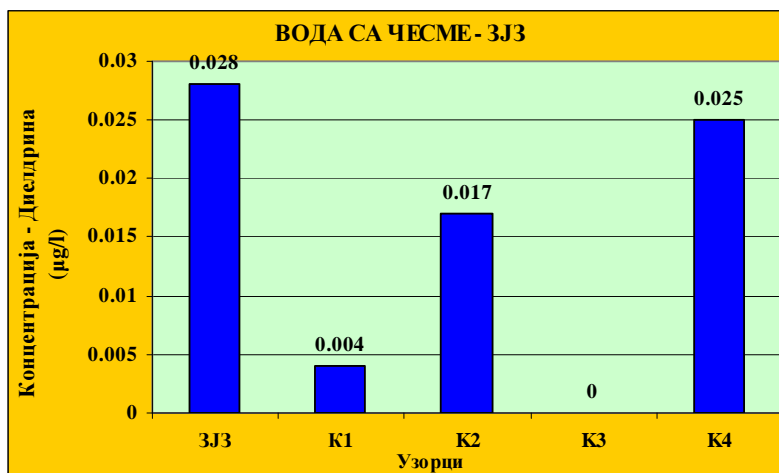
Слика 10.36. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



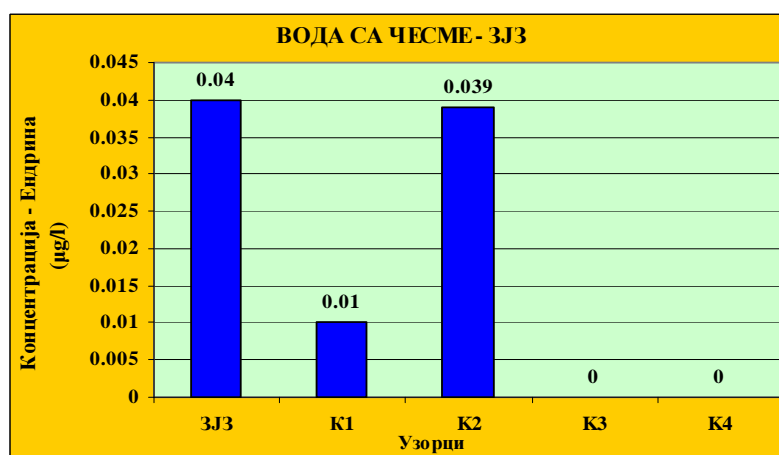
Слика 10.37. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



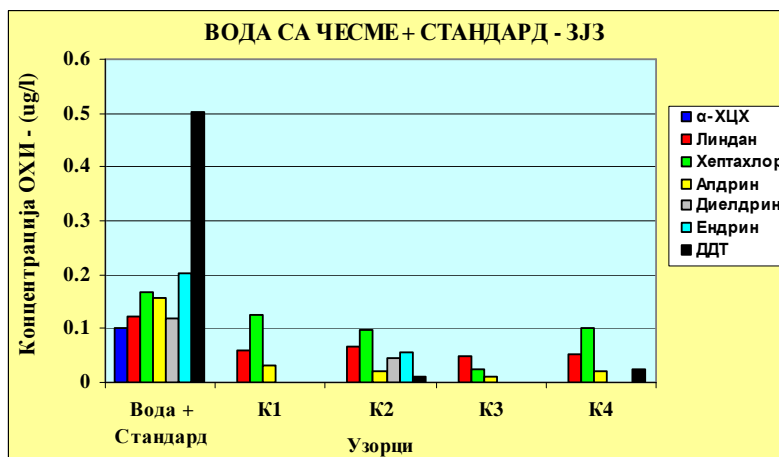
Слика 10.38. Графички приказ концентрација алдрин ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



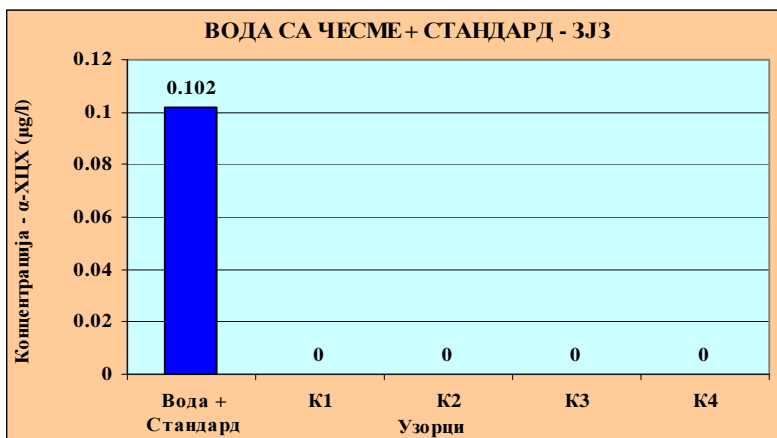
Слика 10.39. Графички приказ концентрација диелдрина ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



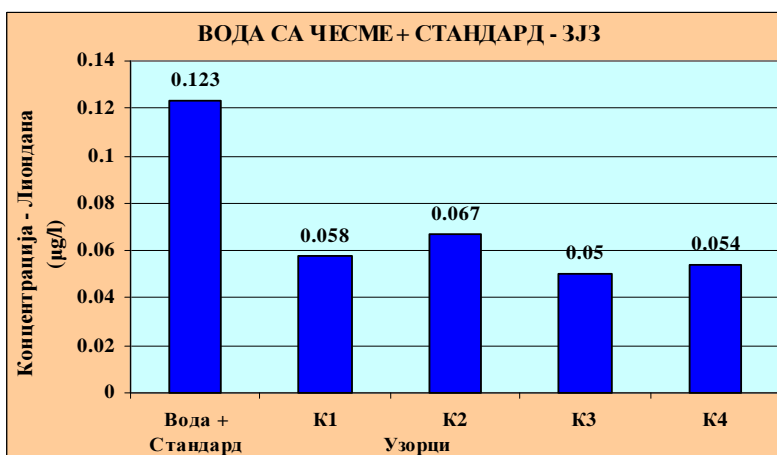
Слика 10.40. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



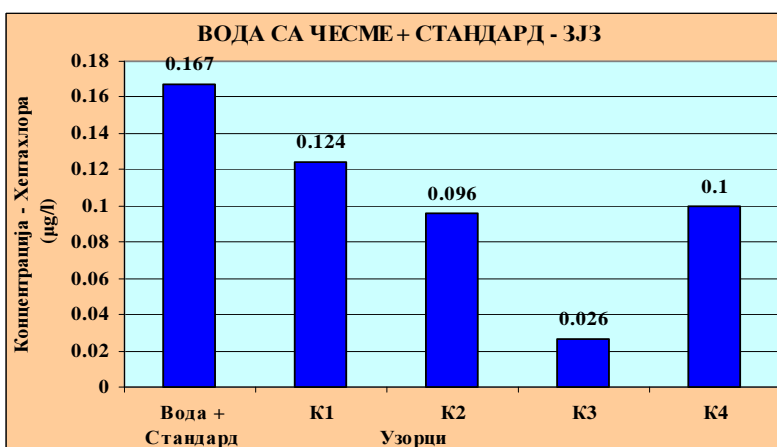
Слика 10.41. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



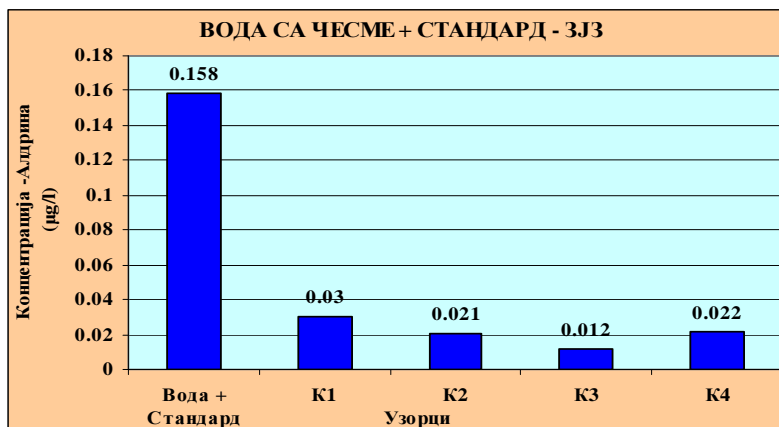
Слика 10.42. Графички приказ концентрација α-ХЦХ (µg/l) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



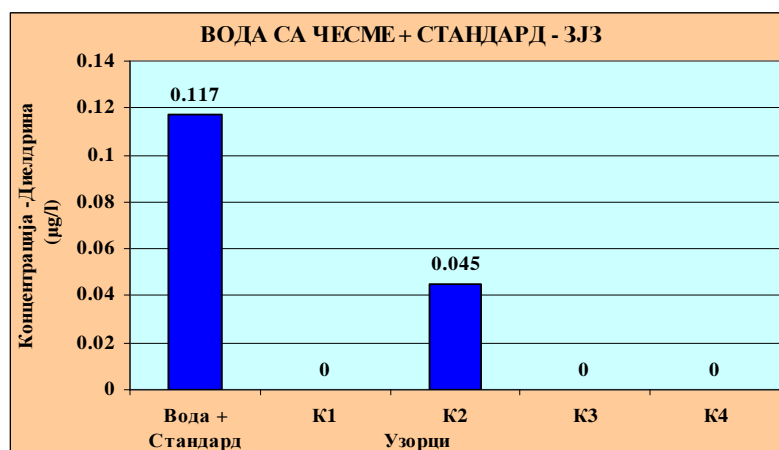
Слика 10.43. Графички приказ концентрација линдана (µg/l) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



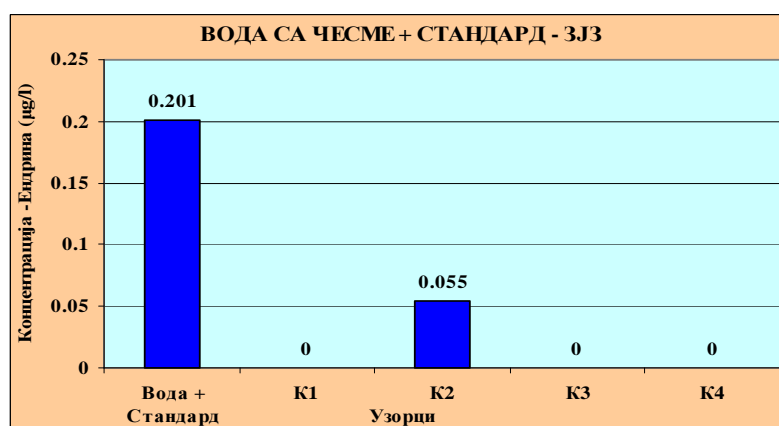
Слика 10.44. Графички приказ концентрација хептахлора (µg/l) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



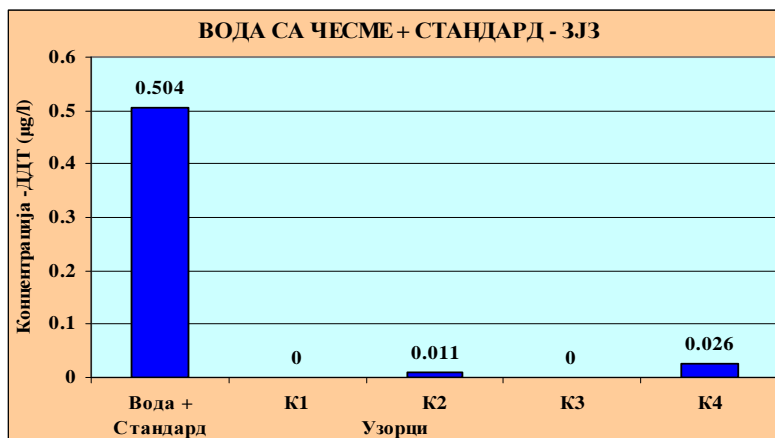
Слика 10.45. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.46. Графички приказ концентрација диедрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.47. Графички приказ концентрација ендрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.48. Графички приказ концентрација ДДТ (µg/l) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

10.5. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ СА ЦРПНЕ СТАНИЦЕ КОНАРЕВО

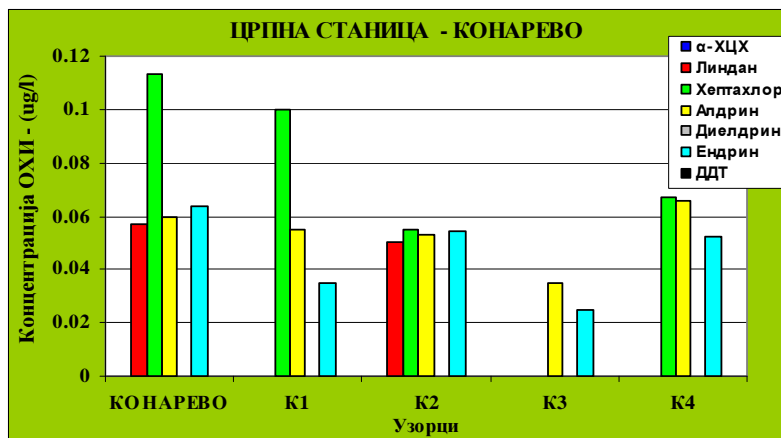
Добијени резултати испитиваних појединачних органохлорних инсектицида (ОХИ) гасном хроматографијом у води за пиће и спајкованој води за пиће са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела, приказани су у табели 10.5. и графички слике 10.49.-10.61.

Табела 10.5. Резултати анализе појединачних ОХИ у води за пиће и спајкованој води за пиће са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

	ОХИ/µg/l	Вода са црпне станице – КОНАРЕВО											
		Узорак воде ¹⁹	Колоне				Стандард	Узорак+ Стандард	Колоне				МДК ²⁰
			К1	К2	К3	К4			К1	К2	К3	К4	
1.	α-ХЦХ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	/
2.	Линдан	0.057	0.000	0.050	0.000	0.100	0.152	0.103	0.095	0.070	0.095	0.095	0.2
	% Адсорпције		100	12.29	100	100		32.24	37.50	53.95	37.50		
3.	Хептахлор	0.113	0.100	0.055	0.000	0.067	0.100	0.188	0.139	0.091	0.025	0.107	0.03
	% Адсорпције		11.51	51.33	100	40.71		26.07	51.60	86.18	43.09		
4.	Алдрин	0.060	0.055	0.053	0.035	0.066	0.100	0.144	0.076	0.030	0.028	0.063	0.03
	% Адсорпције		8.34	11.67	41.67	0.00		47.23	79.17	80.56	56.25		
5.	Диелдрин	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.089	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03
6.	Ендрин	0.064	0.035	0.054	0.025	0.052	0.200	0.226	0.082	0.130	0.025	0.113	/
	% Адсорпције		45.32	15.63	60.94	18.75		63.72	42.48	88.94	50		
7.	ДДТ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.489	0.000	0.070	0.000	0.030	0.1
	% Адсорпције		/	/	/	/			100	85.86	100	93.87	
	Σ	0.294	0.190	0.212	0.060	489	1.200	489	0.400	0.416	0.148	0.408	
	% Адсорпције		35.38	27.90	79.60	37.08			71.41	70.27	89.43	70.84	

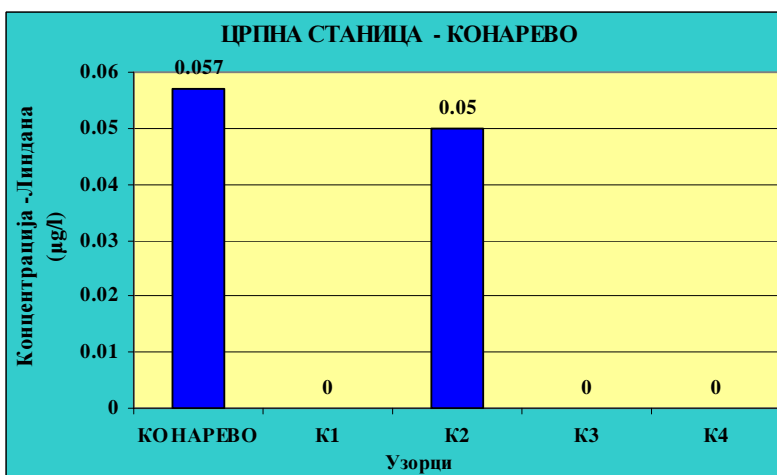
¹⁹ Узорак воде са црпне станице Конарево пре пречишћавања

²⁰ Максимално допуштене концентрације, према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће (Сл. лист СРЈ, бр. 42/98 и 44/99)

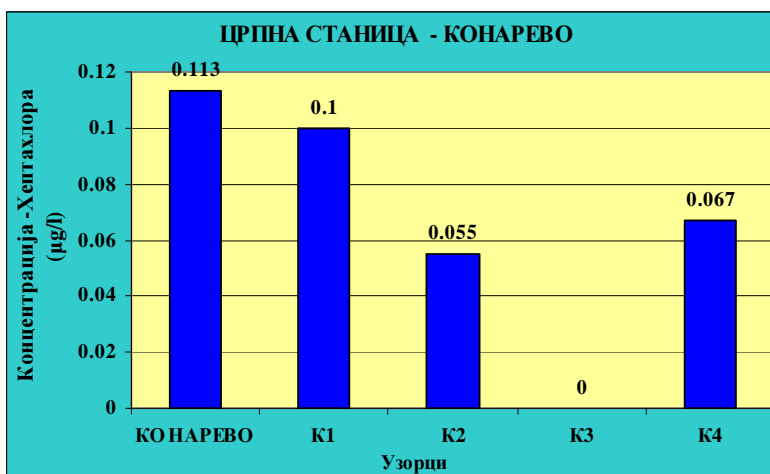


С

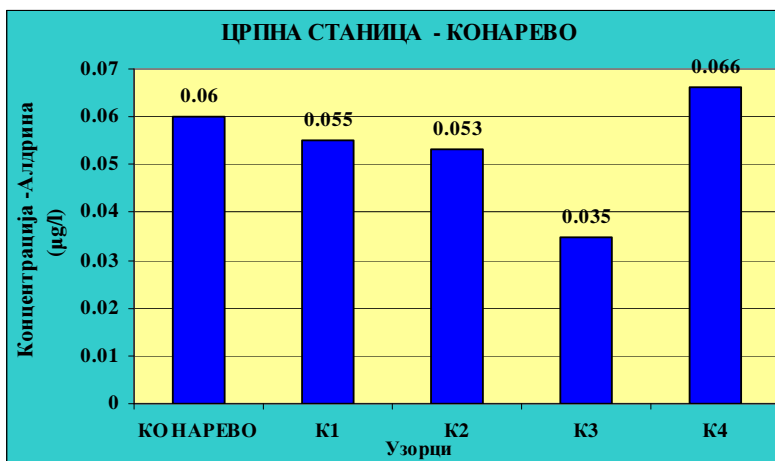
Слика 10.49. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



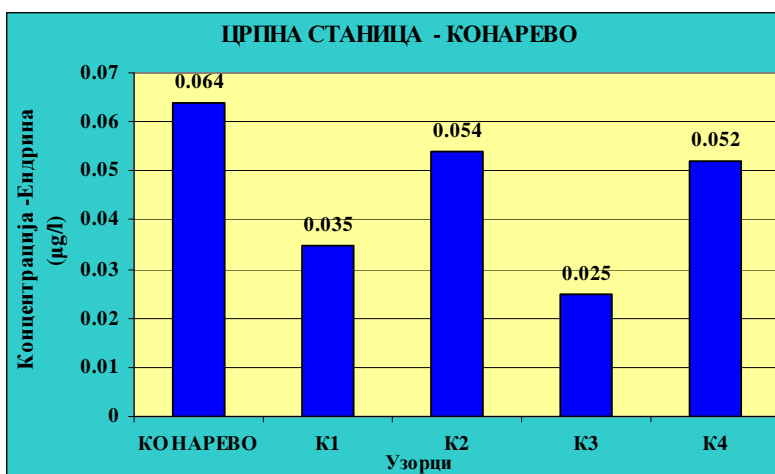
Слика 10.50. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



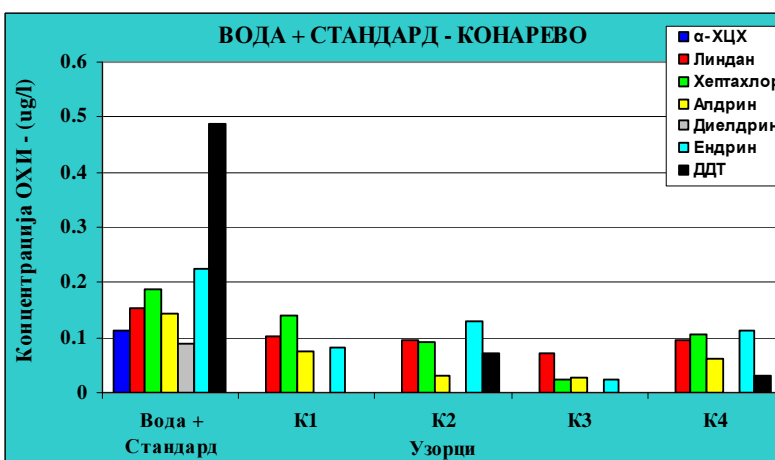
Слика 10.51. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



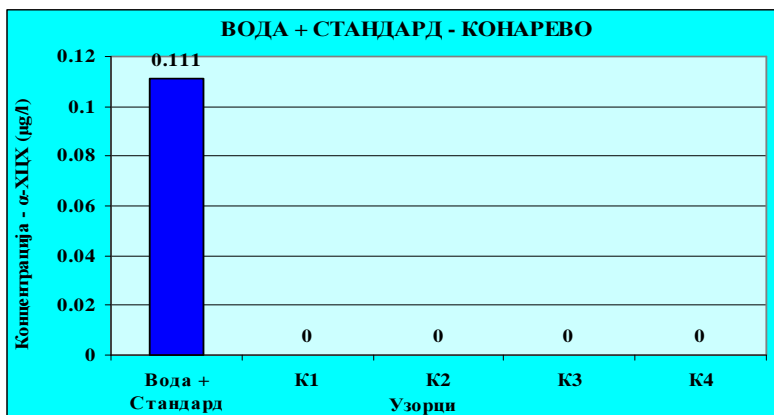
Слика 10.52. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



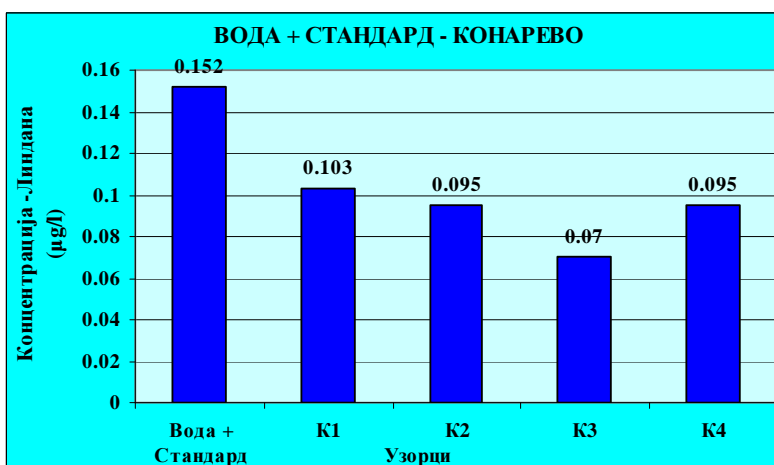
Слика 10.53. Графички приказ концентрација ендрин ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



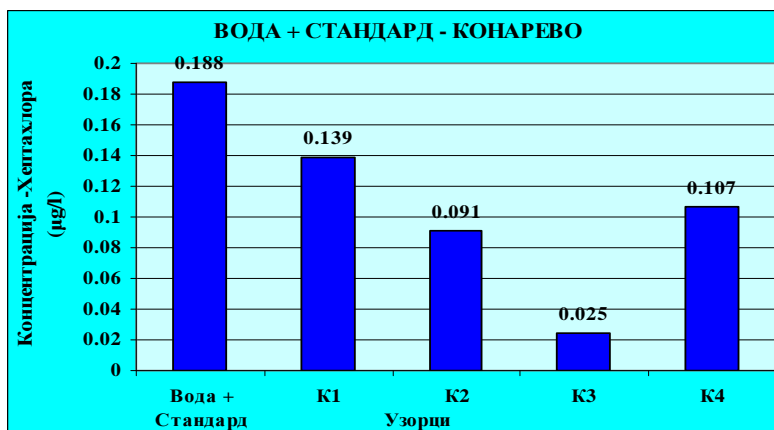
Слика 10.54. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



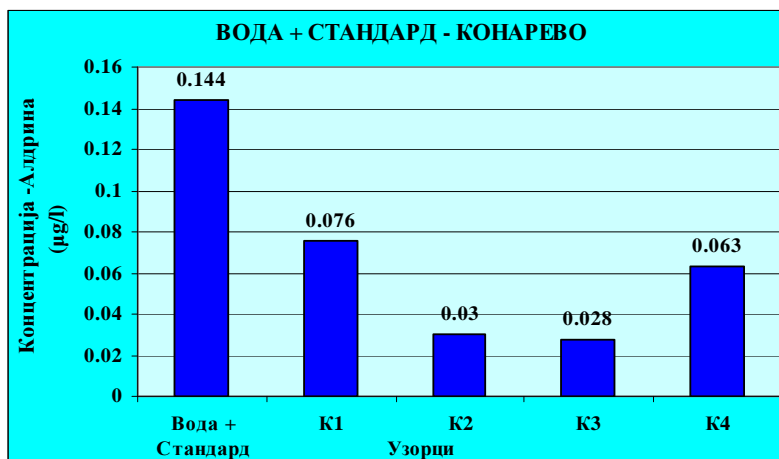
Слика 10.55. Графички приказ концентрација α-XЦХ (µg/l) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



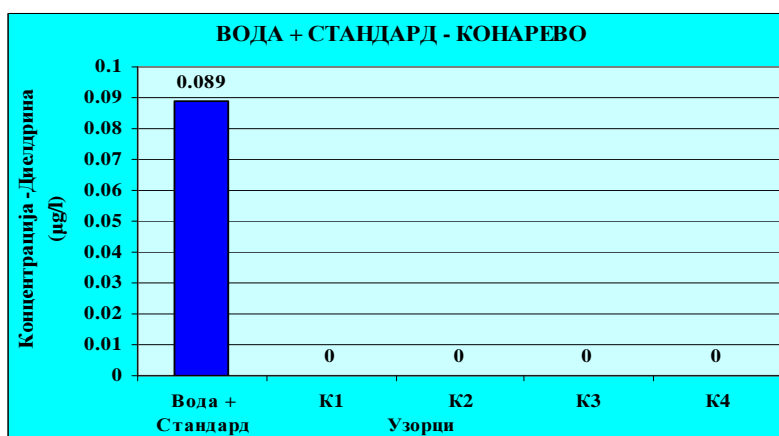
Слика 10.56. Графички приказ концентрација линдана (µg/l) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



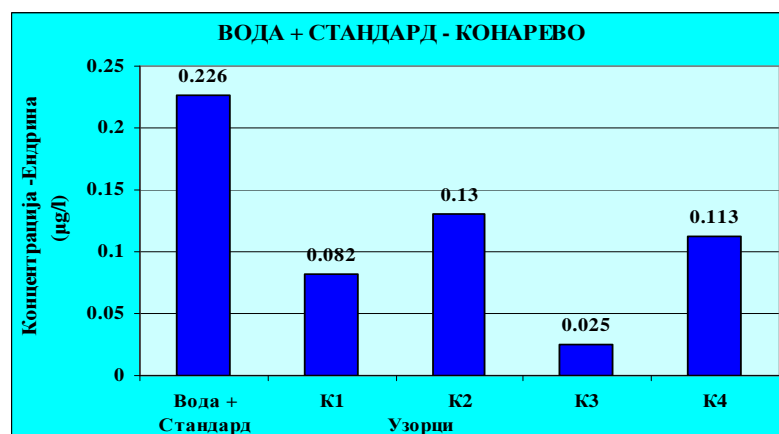
Слика 10.57. Графички приказ концентрација хептахлора (µg/l) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



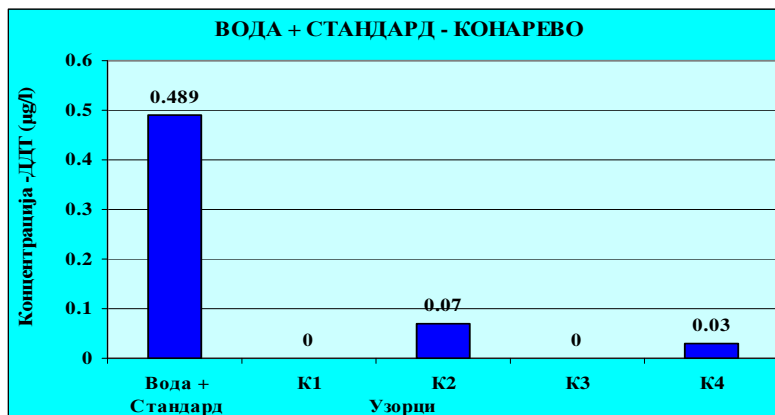
Слика 10.58. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.59. Графички приказ концентрација диелдрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.60. Графички приказ концентрација елдрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.61. Графички приказ концентрација ДДТ (µg/l) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

10.6. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ОТПАДНОЈ ВОДИ ПИК „ТАКОВО”

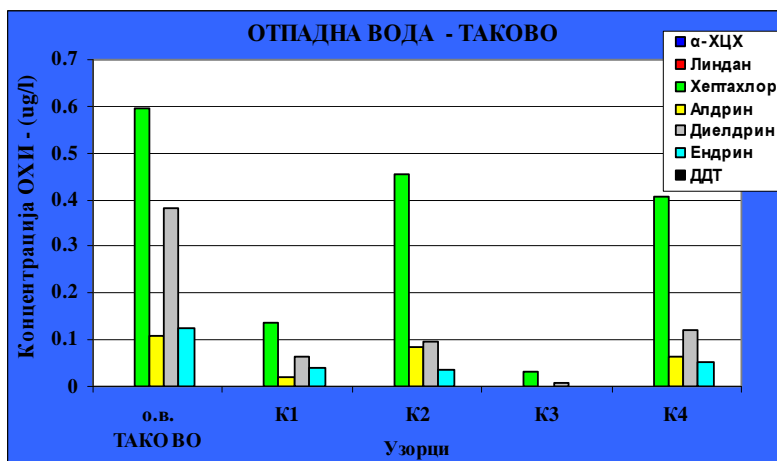
Добијени резултати испитиваних појединачних органохлорних инсектицида (ОХИ) гасном хроматографијом у отпадним водама и спајкованим отпадним водама ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела приказани су у табели 10.6. и графички на сликама од 10.62. до 10.74.

Табела 10.6. Резултати анализе појединачних ОХИ у отпадној и спајкованој отпадној води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

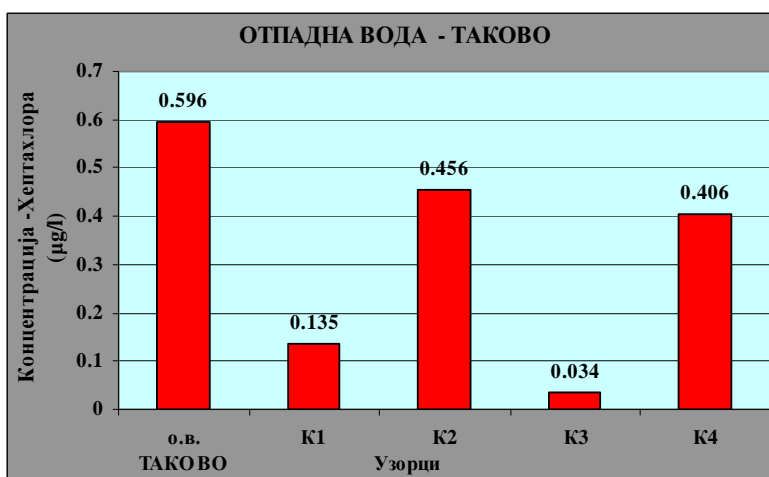
	ОХИ/µg/l	Отпадна вода ПИК „ТАКОВО”											
		Узорак отпадне воде ²¹	Колоне				Стандард	Узорак + стандард	Колоне				МДК ²²
			К1	К2	К3	К4			К1	К2	К3	К4	
1.	α-ХЦХ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.115	0.074	0.025	0.000	0.092	/
	% Адсорпције	/	/	/	/	/	/	/	35.65	98.27	100	20.00	/
2.	Линдан	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.117	0.104	0.045	0.000	0.023	/
	% Адсорпције	/	/	/	/	/	/	/	11.12	61.54	100	80.35	/
3.	Хептахлор	0.596	0.135	0.456	0.034	0.406	0.100	0.623	0.117	0.106	0.050	0.104	50
	% Адсорпције	/	77.35	23.49	94.30	31.88	/	/	81.22	82.99	91.98	83.31	/
4.	Алдрин	0.110	0.020	0.085	0.000	0.066	0.100	0.195	0.065	0.081	0.037	0.055	20
	% Адсорпције	/	81.82	22.73	100	40.00	/	/	66.67	58.47	81.03	71.80	/
5.	Диелдрин	0.382	0.065	0.095	0.010	0.120	0.100	0.480	0.065	0.150	0.000	0.130	20
	% Адсорпције	/	82.99	75.14	97.39	68.59	/	/	63.89	68.75	100	72.92	/
6.	Ендрин	0.125	0.040	0.035	0.000	0.052	0.200	0.293	0.074	0.040	0.000	0.055	/
	% Адсорпције	/	68.00	72.00	100	58.40	/	/	74.75	86.35	100	81.23	/
7.	ДДТ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.484	0.107	0.203	0.000	0.100	100
	% Адсорпције	/	/	/	/	/	/	/	77.90	58.06	100	79.34	/
	Σ	1.213	0.240	0.671	0.044	0.644	1.200	2.307	0.606	0.650	0.087	0.559	/
	% Адсорпције	/	80.22	44.69	96.73	46.91	/	/	73.74	71.83	96.23	75.77	/

²¹ Узорак отпадне воде ПИК „Таково” пре пречишћавања.

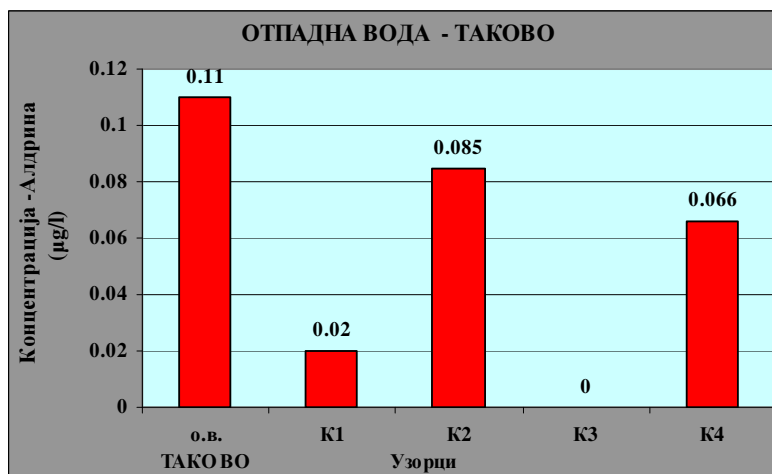
²² Максимално допуштене концентрације, према Правилнику о опасним материјама у води (Сл. гласник СРС, бр. 31/82)



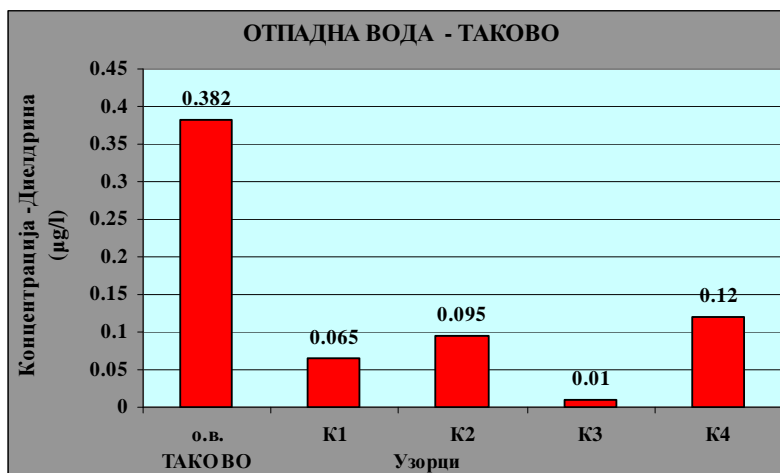
Слика 10.62. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



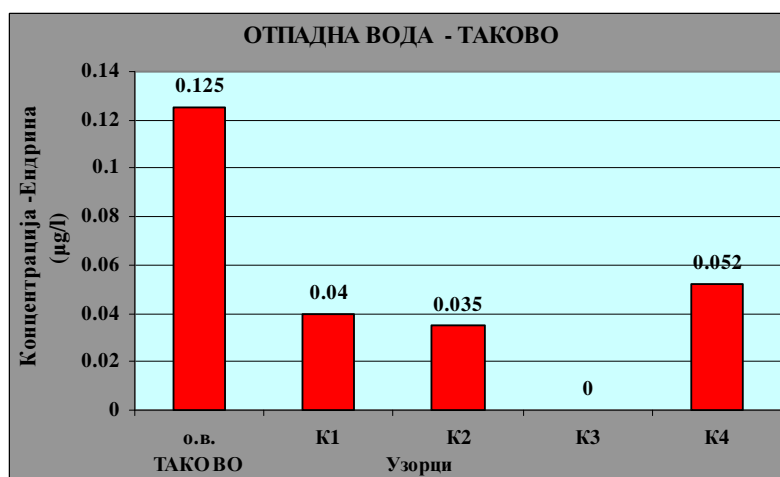
Слика 10.63. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



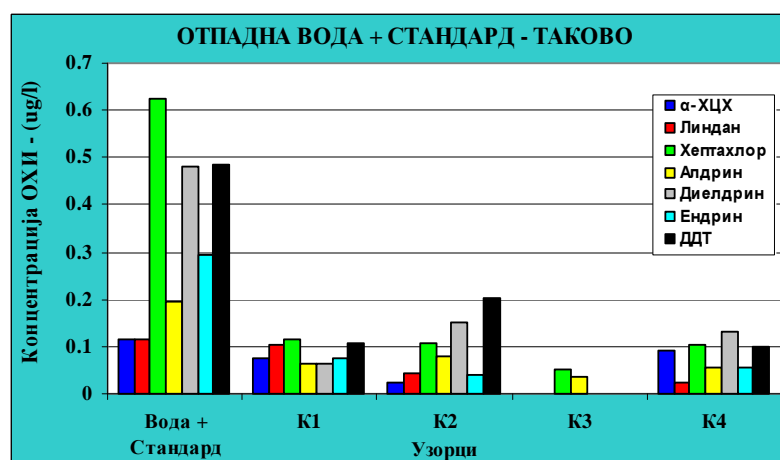
Слика 10.64. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



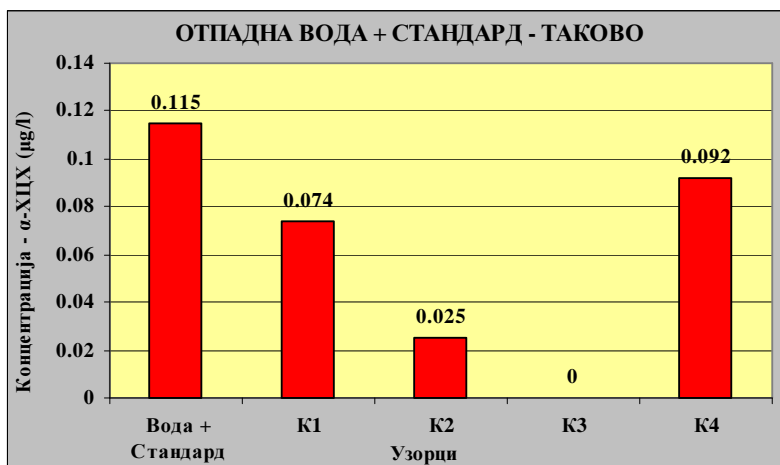
Слика 10.65. Графички приказ концентрација диедрин (µg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



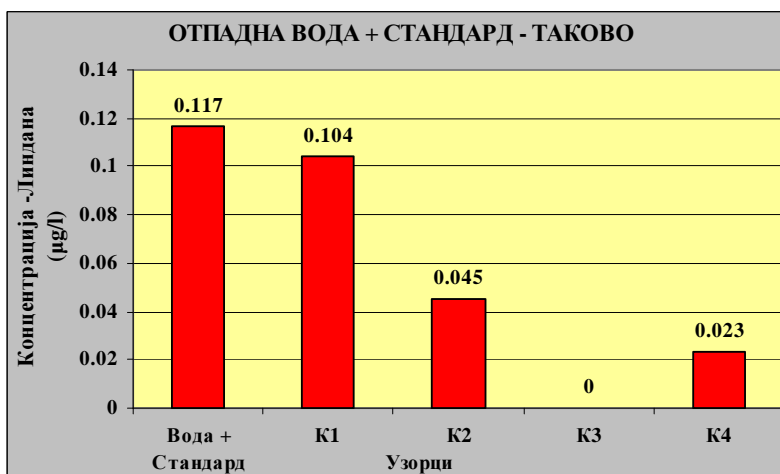
Слика 10.66. Графички приказ концентрација ендрин (µg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



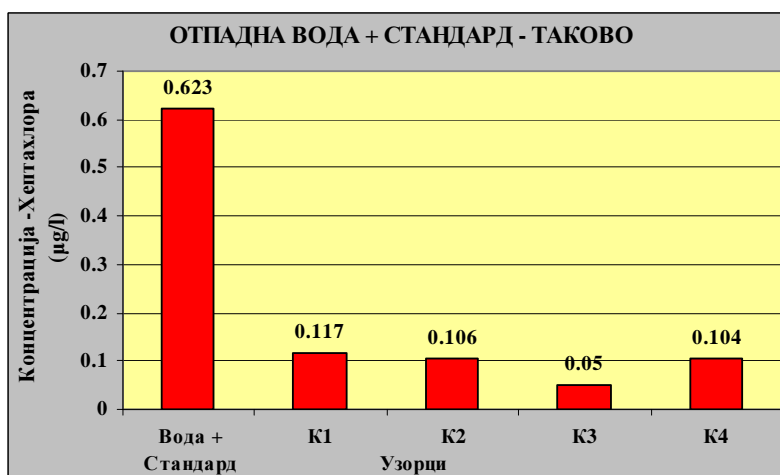
Слика 10.67. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ (µg/l) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



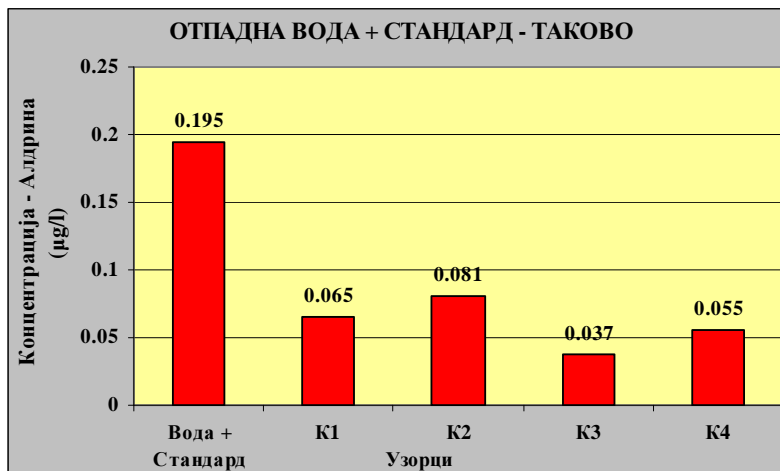
Слика 10.68. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



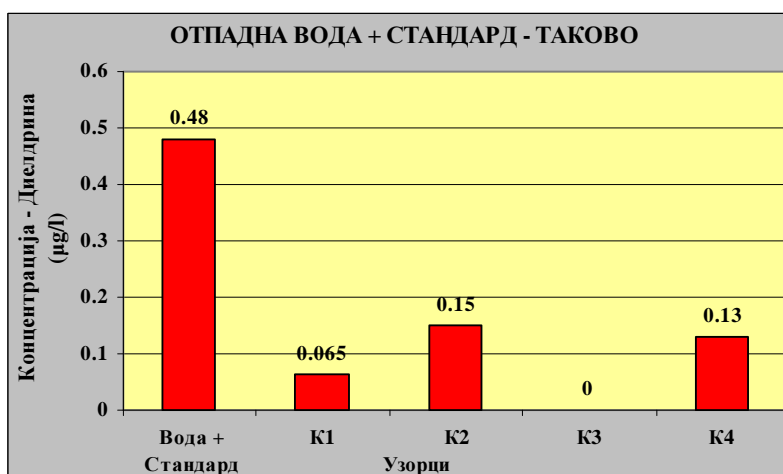
Слика 10.69. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



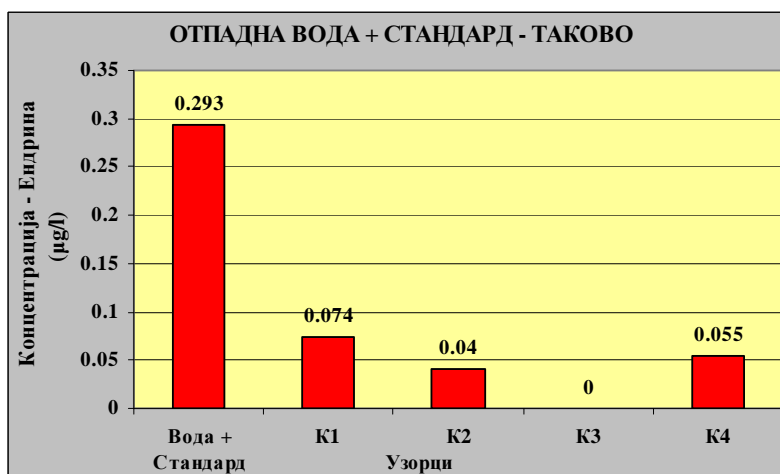
Слика 10.70. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



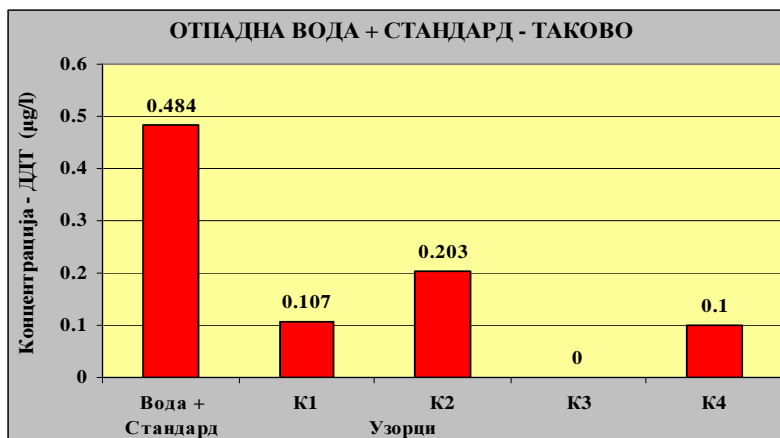
Слика 10.71. Графички приказ концентрација алдрин (µg/l) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.72. Графички приказ концентрација диелдрин (µg/l) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне



Слика 10.73. Графички приказ концентрација ендрин (µg/l) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.74. Графички приказ концентрација ДДТ (µg/l) у спајкованој води ПИК „Таково“, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

10.7. АНАЛИЗА ПОЈЕДИНАЧНИХ ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА У ОТПАДНОЈ ВОДИ ЗЗ „ЛУНОВО СЕЛО”

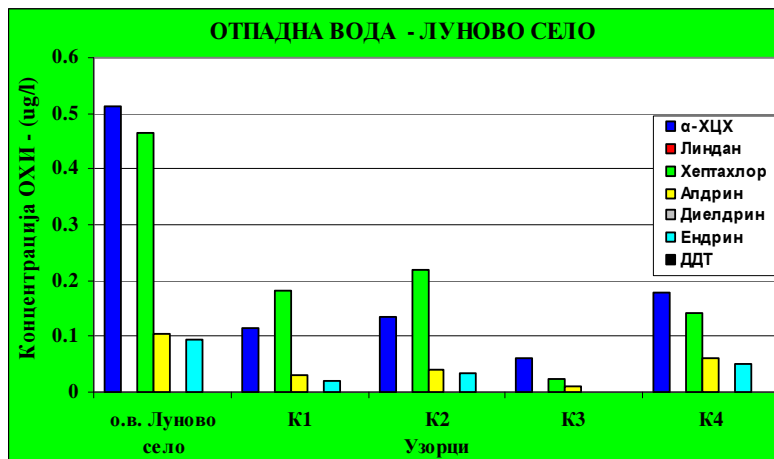
Добијени резултати испитиваних појединачних оргонохлорних инсектицида (ОХИ) гасном хроматографијом у отпадним водама и спајкованим отпадним водама ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела приказани су у табели 10.7. и графички на сликама од 10.75. до 10.87.

Табела 10.7. Резултати анализе појединачних ОХИ у отпадној и спајкованој отпадној води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

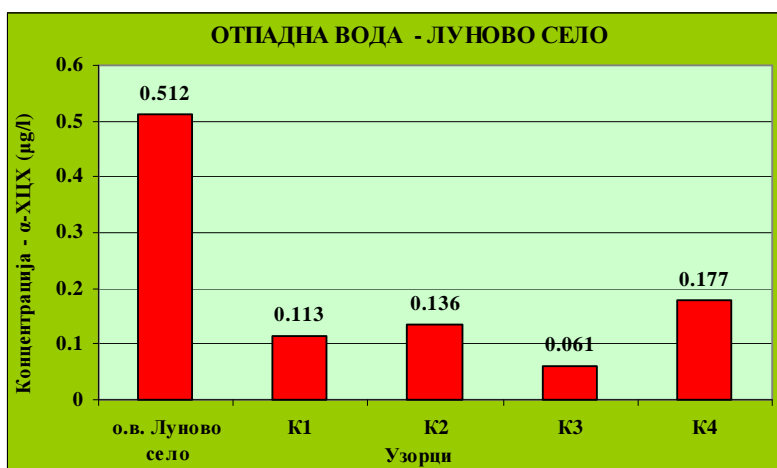
	ОХИ/(µg/l)	Отпадна вода ЗЗ „ЛУНОВО СЕЛО”											
		Узорак воде ²³	Колоне				Стандард	Узорак + стандард	Колоне				МДК ²⁴
			К1	К2	К3	К4			К1	К2	К3	К4	
1.	α-ХЦХ	0.512	0.113	0.136	0.061	0.177	0.100	0.579	0.034	0.052	0.015	0.089	✓
	% Адсорпције		77.93	73.44	88.09	65.43			94.13	91.02	97.10	84.63	
2.	Линдан	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.075	0.066	0.056	0.025	0.045	56
	% Адсорпције		/	/	/	/			12.00	25.34	66.67	31.82	
3.	Хептахлор	0.465	0.182	0.220	0.025	0.143	0.100	0.550	0.140	0.071	0.015	0.125	18
	% Адсорпције		60.87	52.69	94.24	69.25			54.55	87.10	97.73	77.23	
4.	Алдрин	0.106	0.030	0.040	0.010	0.060	0.100	0.189	0.057	0.075	0.030	0.045	17
	% Адсорпције		71.70	62.27	90.57	43.40			69.85	60.32	84.13	76.20	
5.	Диелдрин	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.095	0.000	0.000	0.000	0.000	17
6.	Ендрин	0.095	0.020	0.035	0.000	0.052	0.200	0.281	0.025	0.050	0.010	0.031	1
	% Адсорпције		78.95	63.16	100	45.27			91.11	82.21	96.45	88.97	
7.	ДДТ	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.454	0.000	0.000	0.000	0.000	40
	Σ	1.178	0.345	0.431	0.096	0.432	1.200	2.223	0.322	0.304	0.095	0.335	
	% Адсорпције		70.72	63.42	91.86	63.33			85.52	86.33	95.73	84.94	

²³ Узорак отпадне воде ЗЗ „Луново село” пре пречишћавања

²⁴ Максимално допуштене концентрације, према Правилнику о опасним материјама у води (Сл. гласник СРС, бр. 31/82)



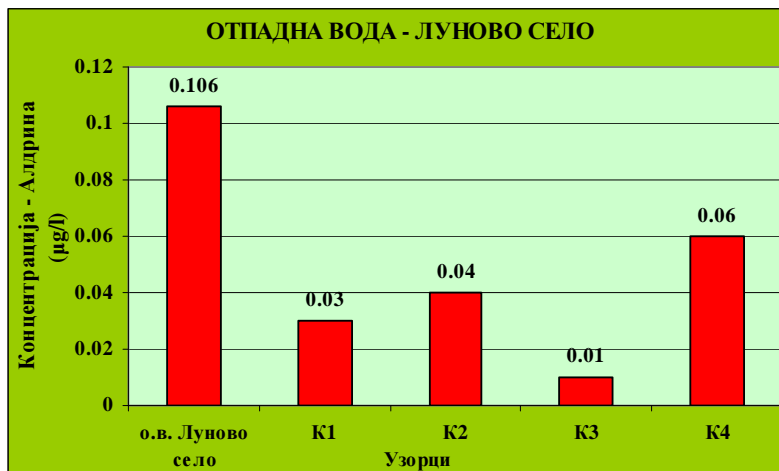
Слика 10.75. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



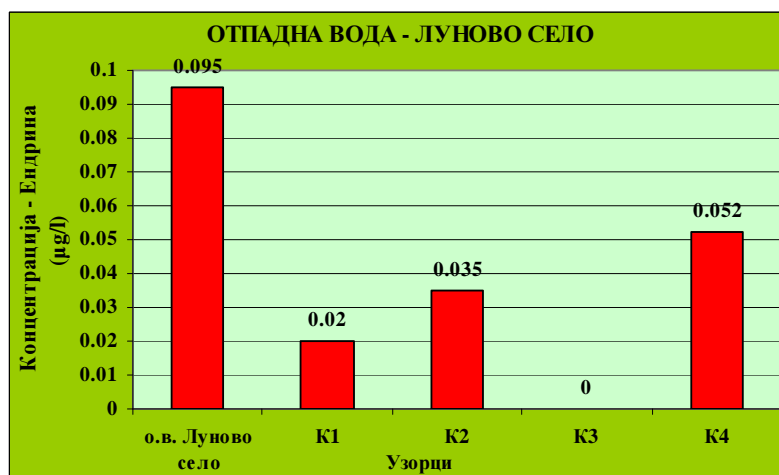
Слика 10.76. Графички приказ концентрација α-ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



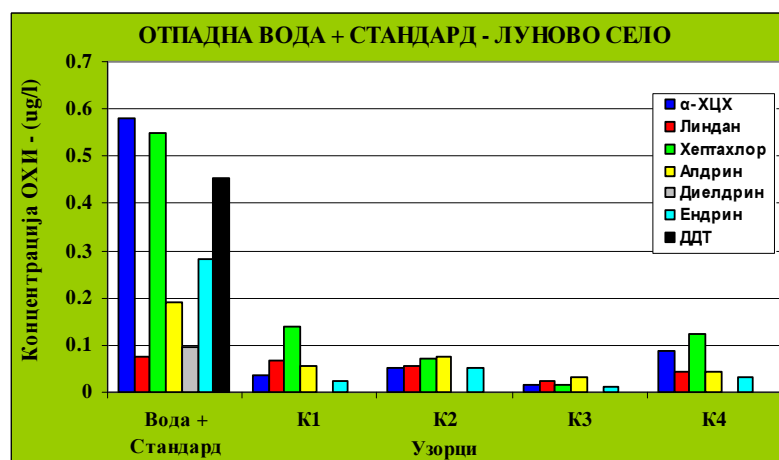
Слика 10.77. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



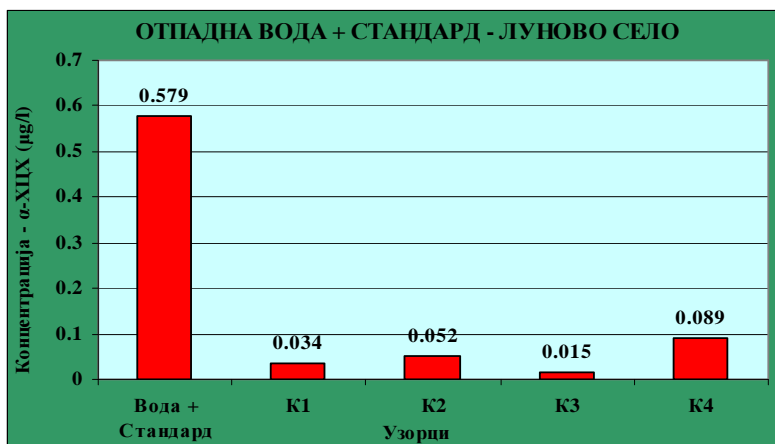
Слика 10.78. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



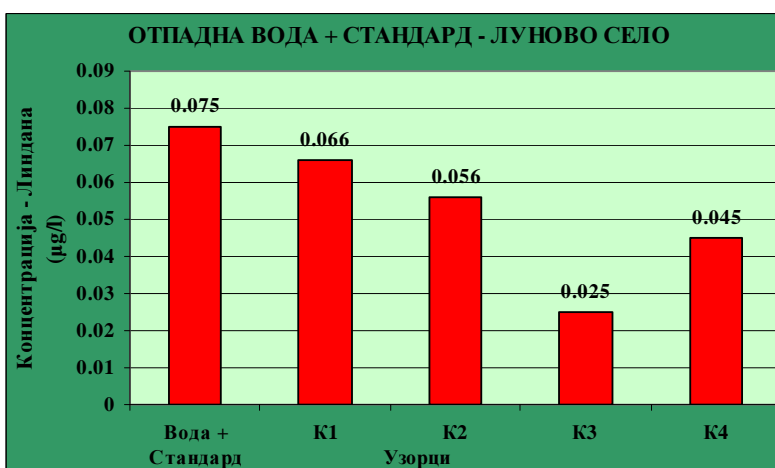
Слика 10.79. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



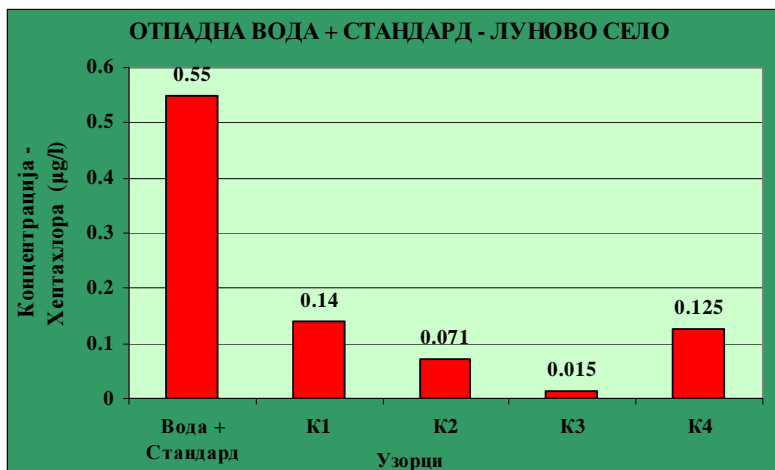
Слика 10.80. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



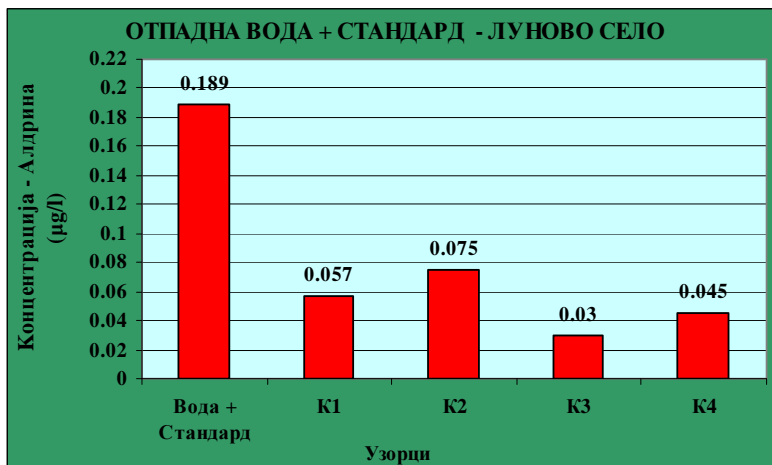
Слика 10.81. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



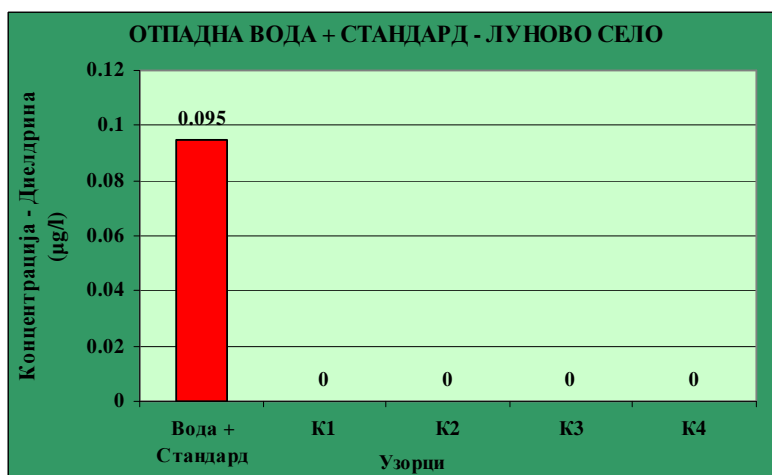
Слика 10.82. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



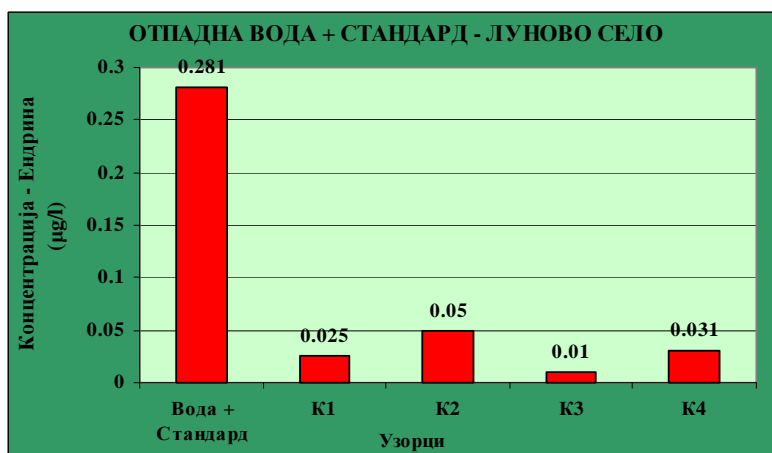
Слика 10.83. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



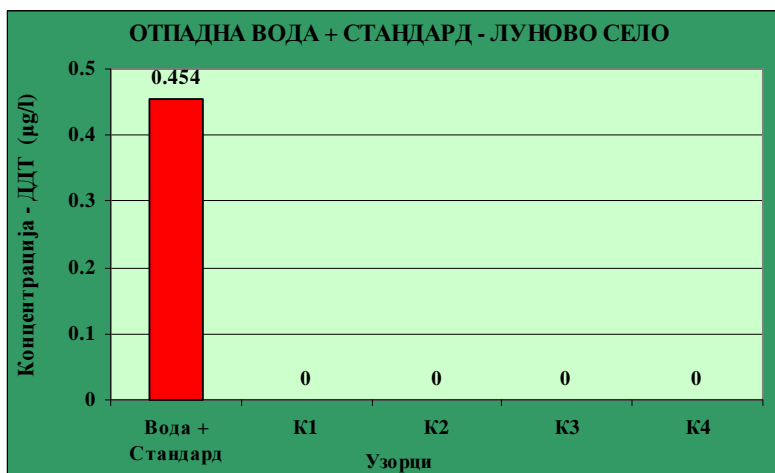
Слика 10.84. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.85. Графички приказ концентрација диелдрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.86. Графички приказ концентрација ендрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела



Слика 10.87. Графички приказ концентрација ДДТ (µg/l) у спајкованој води ЗЗ „Луново село“, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

10.8. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА

У овом раду токсичност испитиваних опасних материја израчуната је као збир токсичности за поједине испитиване опасне материје.

Токсичност опасних материја израчунава се као количник измерених концентрација ($C_a, C_b \dots C_n$) и одговарајућих граничних допуштених концентрација (МДК) узетих из следећих правилника и уредби:

- Правилника о хигијенској исправности воде за пиће [5];
- Правилника о опасним материјама у води [60];
- Правилника о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади општине Горњи Милановац [59];
- Уредбе о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање [61];

$$\frac{C_a}{L_a} + \frac{C_b}{L_b} + \dots + \frac{C_n}{L_n} \leq 1$$

Добијене вредности токсичности присутних опасних материја (физичко-хемијских параметара и органохлорних инсектицида) у пијаћим и отпадним водама су дате у табели 10.8.

За органохлорне инсектициде у отпадним водама ПИК „Таково“ не постоје норме у правилнику за Горњи Милановац, па смо, пошто се оне уливају преко градског система за пречишћавање отпадних вода у реку Деспотовицу, која је IV категорије, применили МДК за реку Деспотовицу [60].

За органохлорне инсектициде у отпадним водама ЗЗ „Луново село” у новим правилницима и уредбама не постоје норме, а пошто се отпадне воде уливају у Лужницу, а преко Скрапежа у Западну Мораву, која је II категорије, применили смо МДК за реку Мораву [60].

10.8.1. Токсичност физичко-хемијских параметара у води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево

Вредности физичко-хемијских параметара пре пречишћавања узете су из табеле 10.1.:

$$\frac{13.4}{50} + \frac{0.058}{0.100} + \frac{5.37}{8.0} + \frac{40.1}{200} + \frac{0.60}{50.0} + \frac{0.06}{0.30} \leq 1$$

$$0.268 + 0.58 + 0.671 + 0.201 + 0.012 + 0.2 \leq 1$$

$$1.932 \geq 1$$

Вредности физичко-хемијских параметара после пречишћавања узете су из табеле 10.2.:

$$\frac{1.0}{50} + \frac{0.017}{0.100} + \frac{3.05}{8.0} + \frac{20.05}{200} + \frac{0.21}{50.0} + \frac{0.032}{0.30} \leq 1$$

$$0.2 + 0.17 + 0.381 + 0.100 + 0.004 + 0.107 \leq 1$$

$$0.782 \leq 1$$

10.8.2. Токсичност органохлорних инсектицида у води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево

Вредности ОХИ у води за пиће пре пречишћавања узете су из табеле 10.4.:

$$\frac{0.043}{0.2} + \frac{0.093}{0.03} + \frac{0.053}{0.03} + \frac{0.028}{0.03} \leq 1$$

$$0.215 + 3.1 + 1.767 + 0.933 \leq 1$$

$$\boxed{6.015 \geq 1}$$

Вредности ОХИ у води за пиће после пречишћавања узете су из табеле 10.4.:

$$\frac{0.023}{0.2} + \frac{0.000}{0.03} + \frac{0.016}{0.03} + \frac{0}{0.03} \leq 1$$

$$0.115 + 0.0 + 0.533 + 0.0 \leq 1$$

$$\boxed{0.648 \leq 1}$$

Вредности ОХИ у води за пиће пре пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.4.:

$$\frac{0.123}{0.2} + \frac{0.167}{0.03} + \frac{0.158}{0.03} + \frac{0.117}{0.03} + \frac{0.504}{0.1} \leq 1$$

$$0.615 + 5.567 + 5.267 + 3.9 + 5.04 \leq 1$$

$$\boxed{20.389 \geq 1}$$

Вредности ОХИ у води за пиће после пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.4.:

$$\frac{0.050}{0.2} + \frac{0.026}{0.03} + \frac{0.012}{0.03} + \frac{0.00}{0.03} + \frac{0.00}{0.1} \leq 1$$

$$0.25 + 0.867 + 0.4 + 0.0 + 0.0 \leq 1$$

$$\boxed{1.517 \geq 1}$$

10.8.3. Токсичност физичко-хемијских параметара у води за пиће са црпне станице Конарево

Вредности физичко-хемијских параметара воде за пиће пре пречишћавања узете су из табеле 10.1.:

$$\frac{12.9}{50.0} + \frac{0.050}{0.100} + \frac{6.00}{8.0} + \frac{44.1}{200} + \frac{0.60}{50.0} + \frac{0.05}{0.30} \leq 1$$

$$0.258 + 0.50 + 0.75 + 0.221 + 0.012 + 0.166 \leq 1$$

$$1.908 \geq 1$$

Вредности физичко-хемијских параметара воде за пиће после пречишћавања узете су из табеле 10.2.:

$$\frac{1.0}{50.0} + \frac{0.018}{0.100} + \frac{2.37}{8.0} + \frac{22.06}{200} + \frac{0.28}{50.0} + \frac{0.02}{0.30} \leq 1$$

$$0.02 + 0.18 + 0.296 + 0.110 + 0.006 + 0.07 \leq 1$$

$$0.682 \leq 1$$

10.8.4. Токсичност органохлорних инсектицида у води за пиће са црпне станице Конарево

Вредности ОХИ у води за пиће пре пречишћавања узете су из табеле 10.5.:

$$\frac{0.057}{0.2} + \frac{0.113}{0.03} + \frac{0.060}{0.03} \leq 1$$

$$0.285 + 3.767 + 2.0 \leq 1$$

$$6.052 \geq 1$$

Вредности ОХИ у води за пиће после пречишћавања узете су из табеле 10.5.:

$$\frac{0.00}{0.2} + \frac{0.00}{0.03} + \frac{0.035}{0.03} \leq 1$$

$$0.0 + 0.0 + 1.167 \leq 1$$

$$\boxed{1.167 \geq 1}$$

Вредности ОХИ у води за пиће пре пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.5.:

$$\frac{0.152}{0.2} + \frac{0.188}{0.03} + \frac{0.144}{0.03} + \frac{0.089}{0.03} + \frac{0.489}{0.1} \leq 1$$

$$0.76 + 6.267 + 4.8 + 2.967 + 4.89 \leq 1$$

$$\boxed{19.684 \geq 1}$$

Вредности ОХИ у води за пиће после пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.5.:

$$\frac{0.070}{0.2} + \frac{0.025}{0.03} + \frac{0.028}{0.03} + \frac{0.00}{0.03} + \frac{0.00}{0.1} \leq 1$$

$$0.35 + 0.833 + 0.933 + 0.0 + 0.0 \leq 1$$

$$\boxed{2.116 \geq 1}$$

10.8.5. Токсичност физичко-хемијских параметара отпадне воде ПИК „Таково”

Вредности физичко-хемијских параметара отпадне воде пре пречишћавања узете су из табеле 10.1.:

$$\frac{1.7}{20.0} + \frac{305}{450} + \frac{74.0}{250} + \frac{246}{400} \leq 1$$

$$0.085 + 0.678 + 0.296 + 0.615 \leq 1$$

$$\boxed{1.674 \geq 1}$$

Вредности физичко-хемијских параметара отпадне воде после пречишћавања узете су из табеле 10.3.:

$$\frac{0.02}{20.0} + \frac{2.2}{450} + \frac{0.9}{250} + \frac{8}{400} \leq 1$$

$$0.001 + 0.0049 + 0.0036 + 0.020 \leq 1$$

$$\boxed{0.029 \leq 1}$$

10.8.6. Токсичност органохлорних инсектицида отпадне воде ПИК „Таково”

Вредности ОХИ у отпадној води пре пречишћавања узете су из табеле 10.6.:

$$\frac{0.596}{50.0} + \frac{0.110}{20.0} + \frac{0.382}{20.0} \leq 1$$

$$0.0119 + 0.0055 + 0.0191 \leq 1$$

$$\boxed{0.0365 \leq 1}$$

Вредности ОХИ у отпадној води после пречишћавања узете су из табеле 10.6.:

$$\frac{0.034}{50.0} + \frac{0.00}{20.0} + \frac{0.010}{20.0} \leq 1$$

$$0.0007 + 0.000 + 0.0005 \leq 1$$

$$0.0012 \leq 1$$

Вредности ОХИ у отпадној води пре пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.6.:

$$\frac{0.623}{50.0} + \frac{0.195}{20.0} + \frac{0.480}{20.0} + \frac{0.484}{100.0} \leq 1$$

$$0.0125 + 0.0098 + 0.024 + 0.0048 \leq 1$$

$$0.0511 \leq 1$$

Вредности ОХИ у отпадној води после пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.6.:

$$\frac{0.050}{50.0} + \frac{0.037}{20.0} + \frac{0.000}{20.0} + \frac{0.00}{100.0} \leq 1$$

$$0.001 + 0.0018 + 0.0 + 0.0 \leq 1$$

$$0.0028 \leq 1$$

10.8.7. Токсичност физичко-хемијских параметара отпадне воде ЗЗ „Луново село”

Вредности физичко-хемијских параметара отпадне воде пре пречишћавања узете су из табеле 10.1.:

$$\frac{6.89}{12} + \frac{146}{110} + \frac{69.0}{25} + \frac{180}{35} \leq 1$$

$$0.574 + 1.327 + 2.76 + 5.143 \leq 1$$

$$9.804 \geq 1$$

Вредности физичко-хемијских параметара отпадне воде после пречишћавања узете су из табеле 10.3.:

$$\frac{0.117}{12} + \frac{5.6}{110} + \frac{2.5}{25} + \frac{11}{35} \leq 1$$

$$0.010 + 0.051 + 0.1 + 0.314 \leq 1$$

$$\boxed{0.475 \geq 1}$$

10.8.8. Токсичност органохлорних инсектицида отпадне воде ЗЗ „Луново село”

Вредности ОХИ отпадне воде пре пречишћавања узете су из табеле 10.7.:

$$\frac{0.465}{18.0} + \frac{0.106}{17.0} + \frac{0.095}{1.0} \leq 1$$

$$0.0258 + 0.0062 + 0.095 \leq 1$$

$$\boxed{0.127 \leq 1}$$

Вредности ОХИ отпадне воде после пречишћавања узете су из табеле 10.7.:

$$\frac{0.025}{18.0} + \frac{0.010}{17.0} + \frac{0.000}{1.0} \leq 1$$

$$0.0014 + 0.0006 + 0.095 \leq 1$$

$$\boxed{0.002 \leq 1}$$

Вредности ОХИ отпадне воде пре пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.7.:

$$\frac{0.075}{56.0} + \frac{0.550}{18.0} + \frac{0.189}{17.0} + \frac{0.095}{17.0} + \frac{0.281}{1.0} + \frac{0.454}{40.0} \leq 1$$

$$0.00134 + 0.0306 + 0.0111 + 0.0056 + 0.281 + 0.0113 \leq 1$$

$$\mathbf{0.341 \leq 1}$$

Вредности ОХИ отпадне воде после пречишћавања са стандардом узете су из табеле 10.7.:

$$\frac{0.025}{56.0} + \frac{0.015}{18.0} + \frac{0.030}{17.0} + \frac{0.000}{17.0} + \frac{0.010}{1.0} + \frac{0.000}{40.0} \leq 1$$

$$0.00045 + 0.00083 + 0.00176 + 0.00 + 0.01 + 0.00 \leq 1$$

$$\mathbf{0.0130 \leq 1}$$

Табела 10.8. Токсичност опасних материја у води за пиће и отпадним водама

Ме сто узорковања	Параметри	Токсичност опасних материја	
		пре пречишћавања	после пречишћавања
Завод за јавно здравље	Физичко-хемијски	1.932 ≥ 1	0.782 ≤ 1
	ОХИ	6.015 ≥ 1	0.648 ≤ 1
	ОХИ са стандардом	20.389 ≥ 1	1.517 ≥ 1
Црпна цтаница Конарево	Физичко-хемијски	1.908 ≥ 1	0.682 ≤ 1
	ОХИ	6.052 ≥ 1	1.167 ≥ 1
	ОХИ са стандардом	19.684 ≥ 1	2.116 ≥ 1
ПИК „Таково“	Физичко-хемијски	1.674 ≥ 1	0.029 ≤ 1
	ОХИ	0.037 ≤ 1	0.001 ≤ 1
	ОХИ са стандардом	0.051 ≤ 1	0.003 ≤ 1
ЗЗ „Луново село“	Физичко-хемијски	9.804 ≥ 1	0.475 ≥ 1
	ОХИ	0.127 ≤ 1	0.002 ≤ 1
	ОХИ са стандардом	0.341 ≤ 1	0.013 ≤ 1

11. ДИСКУСИЈА

Према задатим циљевима, а на основу резултата добијених експерименталним истраживањем извршена је обрада добијених података.

Рад је обухватио испитивање воде за пиће и испитивање отпадних вода. Узорци воде за пиће узети су са чесме у Заводу за јавно здравље у Краљеву и са црпне станице у Конареву код Краљева.

У поменутих узорцима вода урађена су основна физичко-хемијска испитивања и квантитативне анализе појединачних органохлорних инсектицида (ОХИ).

Физичко-хемијска испитивања вода односила су се на одређивање стандардних параметара квалитета воде који су наведени у табели 10.1. Ова испитивања урађена су према стандардизованим и акредитованим методама.

Сви параметри у води рађени су методама које су узете и акредитоване из одговарајућих приручника [63], правилника [10] или су SRPS ISO и ЕРА методе. По методама из приручника рађени су следећи параметри: рН вредност у води за пиће одређивана је по методи P-IV-6А, Fe методом P-IV-17/С, нитрати методом P-IV-31/С, амонијак у води за пиће одређиван је методом P-V-2/В, а у отпадним водама коришћена је ВМК 034 (валидована метода куће) која представља модификовану методу P-V-32/А, утросак KMnO_4 одређиван је методом P-IV-9а, а суспендоване материје методом P-IV-9.

По методама из правилника одређивани су: Са, методом III-17, и Mg, методом III-18. Хемијска потрошња кисеоника (ХПК) у отпадним водама одређивана је ЕРА методом 410.4.

За одређивање биохемијске потрошње кисеоника (БПК) и тоталног органског угљеника (ТОЦ) у отпадним водама коришћене су SRPS ISO методе, за БПК методе SRPS ISO EN 1899-1:2009 и SRPS ISO EN 1899-2:2009, а за тотални органски угљеник SRPS ISO 8245:2007. Једина метода која није акредитована је метода одређивања површински активних материја (ПАМ).

У водама за пиће, као и у отпадним водама, урађена је квантитативна анализа следећих органохлорних инсектицида: алфа-хексахлоро циклохексана (α -ХЦХ), гама-хексахлоро циклохексана (линдана), хептахлора, алдрина, диелдрина, ендрина, дихлоро дифенил трихлоретана (ДДТ).

Метода која је коришћена за одређивање њихових концентрација је ЕРА-608 [71].

Како је један од циљева овог рада био и изналажење адекватне методе пречишћавања вода за пиће и отпадних вода, ради смањења концентрације органохлорних инсектицида у њима, то су урађене квантитативне анализе органохлорних инсектицида пре и после пречишћавања. Пречишћавање воде обављено је на експерименталном моделу пречишћивача састављеном од четири колоне. Према подацима из литературе [1, 3, 12] најефикасније пречишћавање вода од инсектицида врши се помоћу активног угља. Из тог разлога колоне експерименталног модела пречишћивача пуњене су различитим врстама активног угља.

Коришћени су активни угљеви који се могу наћи на домаћем тржишту и упоређивани са активним угљевима стране производње. На бази упоредне анализе активних угљева може се говорити о њиховој ефикасности пречишћавања органохлорних инсектицида у води.

Такође се отвара могућност за коришћење активног угља домаће производње и стварање јефтинијег модела уређаја за пречишћавање вода од органохлорних инсектицида.

Колона 1 (K1) је напуњена активним угљем KRF, произведеним у фабрици „Милоје Закић” из Крушевца. То је карбонизована љуска кокосовог ораха активирана воденом паром.

Колона 2 (K2) је напуњена активним угљем K-81/B, произведеним у фабрици „Милоје Закић” из Крушевца. То је такође карбонизована љуска кокосовог ораха активирана воденом паром. Колона 3 (K3) је напуњена активним угљем NORIT ROW-0.8. Производи се од више сировина: тресета, дрвета, лигнита и кокоса. Производи га холандска корпорација „Cabot Norit”.

Колона 4 (K4) је напуњена активним угљем AQUA CORB CS, чији је произвођач шведска фирма „Jacobi Carbons ”. Угаљ је направљен од кокосове љуске и дрвета и активиран воденом паром.

Да би се установио квалитет узорака воде и пратио њен квалитет након пречишћавања, урађена је физичко-хемијска анализа узорака воде за пиће и отпадних вода пре и после пречишћавања.

11.1. ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ВОДЕ

11.1.1. Физичко-хемијска анализа воде за пиће пре пречишћавања

Физичко-хемијска анализа воде урађена је на свим испитиваним водама, односно на води за пиће и отпадним водама истим методама и под истим условима. Све анализе урађене су у Заводу за јавно здравље у Краљеву, што је и пословно-законска обавеза поменутог завода за испитивање воде за пиће.

На основу добијених резултата физичко-хемијских анализа узорака вода за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље и са црпне станице Конарево, можемо констатовати да вода задовољава стандарде Правилника о хигијенској исправности воде за пиће СРЈ (Табела 10.1.) и да је безбедна за употребу.

Ови резултати су и очекивани јер се у Заводу за јавно здравље перманентно врши провера квалитета поменутих вода и о свакој могућој промени или промени квалитета ефикасно реагује. Завод за јавно здравље у Краљеву је акредитована лабораторија и за испитивање појединих физичко-хемијских параметара квалитета воде, што додатно доприноси поузданости добијених резултата.

11.1.2. Физичко-хемијска анализа воде за пиће после пречишћавања

Пропуштањем узорака воде за пиће кроз колоне К1, К2, К3 и К4, које су напуњене различитим адсорбенсима, уочено је ефикасно пречишћавање, што се може видети из резултата приказаних у табели 10.2. Адсорпција се мењала у зависности од испитиване колоне и параметара.

Ефикасност пречишћавања за калцијум, магнезијум и гвожђе била је веома различита по колонама (од 0% до 60%), што се може третирати као нижа ефикасност.

Нешто већа ефикасност пречишћавања нађена је код амонијака (од 30% до 70%), а највећа је била код нитрата (од 70% до 90%).

Иако су испитиване супстанце пре пречишћавања имале концентрације ниже од максимално дозвољених вредности (МДК), процес пречишћавања је ипак урађен да би се пратила ефикасност пречишћавања појединих колоне за стандардне параметре воде и при њиховим ниским концентрацијама.

Међутим, уочено је да се после пречишћавања воде повећала рН вредност у узорцима воде који су прошли кроз колоне К1, К2 и К4 ($pH_{K1} = 9.73$; $pH_{K2} = 9.74$; $pH_{K4} = 8.99$) у

односу на МДК вредност, док је рН вредност у колони К3 остала у границама МДК вредности ($pH_{K3} = 6.85$).

Разлог за то лежи у структури самих примењених активних угљева. Активни угљеви којима су пуњене колоне К1, К2, и К4 повећавају рН вредност у води јер припадају угљевима Х-типа, који имају базну површинску структуру и адсорбују киселине из раствора и на тај начин повећавају рН вредност неутралних или киселих раствора воде, а активни угаљ којим је напуњена колона К3 смањује рН вредност у води јер припада угљевима Л-типа, који имају киселу површинску структуру и адсорбују базе из раствора и на тај начин снижавају рН вредност неутралних или базних раствора воде.

Пошто повећање рН вредности воде доводи, поред осталог, и до промене укуса воде, то би био један од разлога да се активни угљеви којима су пуњене колоне К1, К2 и К4 сматрају неадекватним за пречишћавање вода које се користе за пиће.

Из табеле 10.2. може се уочити да се колона К3, која је напуњена активним угљем NORIT ROW-0.8, показала као најефикаснија у процесу пречишћавања свих испитиваних параметара а да је при томе рН вредност остала у границама МДК вредности.

Из изложенога се може закључити да је активни угаљ NORIT ROW-0.8 имао најбољу ефикасност у процесу пречишћавања испитиваних вода за пиће.

Нарочито је важно напоменути да је активни угаљ NORIT ROW-0.8 показао добру ефикасност пречишћавања када је реч о амонијаку и нитратима јер су многе изворске воде оптерећене тим материјама па би коришћење поменутог активног угља у постројењима за пречишћавање умногоме побољшало квалитета вода. Из тих разлога предлажемо да се изврши даље испитивање.

Проблем недостатка довољно чистих вода у Србији је све већи, што намеће потребу пречишћавања/припреме природних вода, како за пиће, тако и за индустријске потребе. На њега указују многи стручњаци и истраживачи годинама уназад. Још 2001. године Б. Далмација [72] је указао на овај проблем, изневши чињенично стање о квалитету вода у Републици Србији. Али од тада па до данас није много урађено по том питању па се може закључити да је данас стање још алармантније.

Данас се многи научници баве изналажењем најбољих начина и најбољих адсорпционих средстава за пречишћавање вода. Тако В. Шчекић и сарадници [66, 73] у својим радовима истичу потребу пречишћавања вода за пиће. Они предлажу нови материјал као адсорбент – антрацит из рудника „Вршка Чука” код Зајечара. Он је

јефтин јер га има у нашем руднику, а дао је добре резултате при пречишћавању вода за пиће.

Carlos Moreno-Castilla [74], такође наводи активни угаљ као један од најбољих адсорпционих материјала за уклањање органске материје у води.

У прилог свему овоме говоре и резултати истраживања приказани у радовима Д. Мариновића и сарадника [75], који су такође истакли потребу пречишћавања воде активним угљем.

11.1.3. Физичко-хемијска анализа отпадних вода пре пречишћавања

Испитивања овог рада обухватила су отпадне воде из две фабрике које се баве сличном производњом: Пољопривредно-индустријског комбината „Таково” и Земљорадничке задруге „Луново село”.

Ове две фабрике су изабране због тога што су отпадне воде из процеса производње сличног хемијског састава, а као сировину за производњу користе пољопривредни производ, односно воће, па се може очекивати повећана количина органских супстанци које се користе за заштиту биља, као и органохлорних инсектицида у њиховим отпадним водама. То нам је омогућило лакши процес експерименталног истраживачког рада.

Поред тога што се баве сличном производњом, фабрике се налазе и на сличним локацијама. Удаљеност између њих је око 60 km. Лоциране су са различитих страна града Чачка тако да се пољопривредници Горњег Милановца и Луновог села снабдевају средствима за заштиту биља из Чачка. Куповина сличних или истих средства за заштиту биља доводи до тога да су резидуи у отпадним водама слични на обема локацијма фабрика за прераду воћа.

Квалитет отпадне воде ПИК „Таково“ нормиран је Правилником о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију [59]. Норме дате у правилнику општине Горњи Милановац имају знатно веће вредности за поједине параметре квалитета отпадних вода.

Мишљење о квалитету отпадних вода, по нашем законодавству, даје се првенствено према правилнику места где се те отпадне воде налазе. Ако не постоји правилник, онда се мишљење даје на основу Уредбе о граничним вредностима емисије загађујућих материја у води и роковима за њихово достизање у зависности од тога где се отпадне воде испуштају (канализацију или реку) [61]. Правилнике доноси општина самостално

и приликом њиховог доношења нема никакве цензуре ни контроле. Донети правилници не штите реципијент и животну средину већ штите фирме које испуштају отпадне воде. Из табеле 10.1. види се да су према правилнику Горњег Милановца, дозвољене вредности за отпадне воде ПИК „Таково” за ХПК 450 mg/l, БПК 250 mg/l, а суспендованих материја 400 mg/l, док су за ЗЗ „Луново село”, које нема свој правилник, дозвољене вредности за исте параметре по Уредби за ХПК 110 mg/l, БПК 25 mg/l, и суспендоване материје 35 mg/l. Уочава се разлика од четири пута веће вредности за ХПК до десет пута веће вредности за БПК и суспендоване материје. Због тога се мишљења о квалитету отпадних вода ове две фабрике знатно разликују. Отпадне воде ПИК „Таково” задовољавају норме правилника, а отпадне воде ЗЗ „Луново село”, иако су мање загађене, нису добре јер не задовољавају норме Уредбе. Из тих разлога предлажемо да се донети правилници ускладе са Уредбом јер је она усклађене са нормама у Европској унији.

Земљорадничка задруга „Луново село” отпадне воде испушта у некатегорисану реку Лужницу, која се улива у Скрапеж, а затим у Западну Мораву. Ова задруга нема правилник и правно не регулише испуштање отпадних вода, а као мерило квалитета отпадних вода користе се Уредбе о граничним вредностима емисије загађујућих материја у води и роковима за њихово достизање.

Пошто се ПИК „Таково” и Земљорадничка задруга „Луново село” баве производњом алкохолних и безалкохолних производа, очекивао се сличан квалитет отпадних вода. Урађена физичко-хемијска анализа њихових отпадних вода је то и показала.

Физичко-хемијском анализом отпадне воде ПИК „Таково” нађена је смањена рН вредност ($\text{pH} = 4.94$) у односу на вредности МДК из Правилника о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади за општину Горњи Милановац.

У отпадној води из Луновог села нађена је такође смањена рН вредност ($\text{pH} = 5.04$) и повећани ниво хемијске потрошње кисеоника (ХПК = 146 mg/l), као и биохемијске потрошње кисеоника (БПК = 69 mg/l).

Смањење рН вредности и повећање хемијске и биохемијске потрошње кисеоника у отпадним водама може се сматрати последицом специфичне производње. Наиме, сировина за производни процес у ПИК „Таково” и Земљорадничкој задрузи „Луново село“ је воће. При преради воћа у процесу производње пића долази до „воћног врења”, односно стварања киселе средине и велике количине органске материје. Самим тим и

отпадне воде постају киселије, односно имају нижу рН вредност и повећану хемијску и биохемијску потрошњу кисеоника.

Резултати добијени у овом раду на основу физичко-хемијских анализа воде указују на то да су отпадне воде оптерећене отпадним супстанцама и да је неопходно њихово адекватно пречишћавање пре упуштања у реципиент. У прилог овоме иду и резултати истраживања приказани у радовима Д. Мариновића и сарадника [76, 77, 78, 79, 80]. Из наведених радова у којима су приказани резултати квалитета воде реке Рашке и отпадних вода месне индустрије „Голија” такође се уочава потреба ефикаснијег пречишћавања њихових отпадних вода јер загађујуће материје из њих доспевају у реципијент: у реку Рашку и Ибар, мењајући њихов квалитет. Према нашим правилницима, река Рашка мења квалитет из прве у трећу класу, што је недопустиво. Такође се намеће потреба интензивнијег рада на подизању свести људи о заштити животне средине, првенствено река и околине јер велики број људи користи воду за пиће баш из река.

11.1.4. Физичко-хемијска анализа отпадних вода после пречишћавања

Након пропуштања узорак отпадних вода из ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село”, кроз експериментални модел за пречишћавање воде уочен је висок ефекат пречишћавања, код свих колона и за све испитиване параметаре, који се кретао око 90% (Табела 10.3.). Посебно добри резултати пречишћавања отпадних вода добијени су коришћењем колоне К3 за: амонијак од 1.70 mg/l до 0.02 mg/l (98.83%) код „Такова” и од 6.89 mg/l до 0.12 mg/l (98.02%) код „Луновог села”; ХПК од 305.0 mg/l до 2.2 mg/l (99.28%) код „Такова” и од 146.0 mg/l до 5.6 mg/l (96.17%) код „Луновог села”; ТОЦ од 55.0 mg/l до 1.0 mg/l (98.18%) код „Такова” и од 49.0 mg/l до 2.4 mg/l (95.11%) код „Луновог села”; суспендоване материје од 246 mg/l до 8 mg/l (96.75%) код „Такова” и од 180 mg/l до 11 mg/l (93.89%) код „Луновог села”.

Међутим, вода пречишћена колонама К1, К2, К4 имала је рН вредност већу од 9, односно, процесом пречишћавања из киселе средине створена је алкална средина. Вода пречишћена колоном К3 имала је рН вредност у границама дозвољених вредности: за воду из „Такова” – рН = 7.60, а за „Луново село” – рН = 6.93.

Мишљења смо да је за овакво понашење примењених активних угљева одговорна њихова структура али и квалитет самих отпадних вода. Отпадне воде испитиваних фабрика, имајући у виду њихову делатност, загађене су великом количином разних

органичних материја. Одстрањивање катјона из раствора доводи до настанка алкалне средине, односно до повећања рН вредности пречишћене воде.

На основу добијених резултата можемо рећи да је експерименталним моделом за пречишћавање вода ефикасност пречишћавања узорка отпадних вода била највећа колоном К3, која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8.

Анализа отпадне воде пре и након пречишћавања из оба узорка отпадних вода недвосмислено указује на то да се мора спровести процес пречишћавања.

Наша испитивања експерименталним моделом за пречишћавање вода такође указују на то да је пречишћавање вода колоном која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8 био најбољи избор и да би се могла користити код већих постројења за пречишћавање воде. Ово потврђују резултати испитивања приказани у радовима Д. Мариновића и сарадника [81, 82, 83]. У радовима су дате вредности физичко-хемијских параметара добијених после пречишћавања отпадних вода фабрика за производњу алкохолних пића. Ефикасност пречишћавања је била највећа код колоне која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8. Активни угаљ NORIT ROW-0.8 се може користити не само код прераде воћа већ и код других процеса где може доћи до повећаних вредности физичко-хемијских параметара воде.

Многа истраживања везана су за проблем пречишћавања индустријских отпадних вода. Циљ је налажење најбољих адсорпционих средстава која су ефикасна, а јефтина за пречишћавање отпадних вода. Истраживања М. Михајловић [58], указују на зеолит као адсорпционо средство у пречишћавању комуналних отпадних вода. Посебну пажњу је посветила уклањању амонијака из тих вода али се зеолит показао као добар и у отклањању ТОЦ, ХПК и фосфата. У раду се истиче ефикасност пречишћавања отпадних вода у зависности од времена контакта и количине адсорбента. Најефикасније пречишћавање се постиже количином зеолита од 70 g/l.

Квалитет зеолита као доброг адсорбенса за пречишћавање отпадних вода доказали су и W. Chaobin и сарадници [28].

В. Цибулић и сарадници [84] су доказали да се ефикасно пречишћавање комуналних отпадних вода постиже активираним тресетом. Потребно је да време контакта буде 50 минута и да се пречишћавање врши под притиском, па је онда ефикасност поступка уклањања ХПК и других органичних материја 90%.

До сличних резултата дошао је и Б. Михајловић са сарадницима [85], користећи антрацит у комбинацији са гранулисаним активним угљем у процесу скидања боје код пречишћавања отпадних вода прехранбене индустрије.

Добре резултате пречишћавања зауљених отпадних вода добили су L. Zhang и сарадници [86] коришћењем активног угља као адсорбента.

Да је активни угаљ добро апсорпционо средство код пречишћавања вода, доказује и J. Qu [87].

Иако је активни угаљ најефикасније адсорпционо средство, увек постоји потреба за јефтинијим адсорпционим средствима. Тако су I. Asim и његови сарадници [88] радили на изналажењу најјефтинијег али најефикаснијег адсорпционог средства. Као адсорпциона средства користили су многе отпадне материјале: остатке воћа, кокосову љуску, отпатке гуме, пиљевину од дрвета, пепео, отпатке из индустрије шећера, тресет, глину, зеолит и друге материјале. Овим адсорбентима се могу уклонити органски загађивачи од 80% до 99.9%.

11.2. АНАЛИЗА ОРГАНОХЛОРНИХ ИНСЕКТИЦИДА

Испитивања органохлорних инсектицида обухватала су одређивање укупних и појединачних концентрација ОХИ у узорцима воде пре и после пречишћавања експерименталним моделом. Како се ради о веома малим количинама, да би се потврдила ефикасност експерименталног модела за пречишћавање, коришћен је поступак спајковања. Поступак се састоји од додавања одговарајуће количине стандарда испитиваног ОХИ узорку, чиме је постигнуто прецизније читавање гасним хроматографом. Поступак испитивања ОХИ био је идентичан код узорака и код спајкованих узорака воде.

11.2.1. Концентрација укупних органохлорних инсектицида воде за пиће пре пречишћавања

У узорцима пијаћих и спајкованих вода за пиће одређивани су укупни и појединачни ОХИ гасном хроматографијом пре пропуштања кроз колоне.

Укупна концентрација испитиваних ОХИ у водама за пиће пре пречишћавања била је 0.257 $\mu\text{g/l}$, односно 0.294 $\mu\text{g/l}$ (Табеле 10.4. и 10.5.), што је у складу са вредностима датим у Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће [5], по којем је дозвољен укупан садржај пестицида 0.5 $\mu\text{g/l}$.

Како је у овом раду испитивано само седам ОХИ, што је мали део у односу на укупан број ОХИ датих у претходно поменутом правилнику, сматрамо да је добијена вредност за тако мали број параметара веома велика (50%).

Из тих разлога вода за пиће се мора пречистити. На неопходност пречишћавања воде за пиће указују многи аутори.

Истраживања су вршена на детектовању пестицида у рекама чија вода се користи за пиће са или без пречишћавања или у самој води која се користи за пиће. Z. Tang са својим сарадницима [89] је детектовао 24 органохлорна инсектицида у доњем току реке Yangtze у Кини, што намеће потребу пречишћавање ове воде пре њеног коришћења за пиће.

Тако М. Нинковић и сарадници [65] наводе потребу уклањања пестицида из воде за пиће гранулисаним активним угљем. Доказали су да на њиховим колонама најслабије адсорбују органохлорни инсектициди из групе хексахлорциклохексана, затим хлоровани циклодиени, а најјаче пестициди из групе ДДТ.

Д. Мариновић и сарадници [90, 91] у својим радовима наводе потребу континуалног праћења ОХИ у сеоским водоводима. Резултати испитивања показују да су добијене вредности испитиваних ОХИ знатно мање од МДК вредности прописаних одговарајућим правилником. Међутим, не треба заборавити да је испитивано само неколико ОХИ од великог броја колико их је данас познато.

Такође, не треба занемарити чињеницу да су органохлорни инсектициди једињења која у људски организам улазе кроз ланац исхране и имају кумулативни ефекат у живим организмима, нарочито код човека, тако да су последице по здравље далекосежне.

Ако се узме да је укупна количина испитиваних ОХИ у пијаћим водама града Краљева 0.257 $\mu\text{g/l}$, онда можемо закључити да становници испитиваног подручја конзумирају укупно знатну количину органохлорних инсектицида.

Овој констатацији у прилог иде чињеница да се инсектициди највише уносе храном (воће и поврће). На основу тога предлажемо да се врше даља истраживања оптерећености животне средине оним инсектицидима који су доступни живим системима. Због специфичних и бројних параметара које треба узети у обзир приликом анализе, такву студије је најбоље урадити на локалном нивоу.

11.2.2. Концентрација укупних органохлорних инсектицида воде за пиће после пречишћавања

Кроз колоне експерименталног модела за пречишћавање воде пропуштене су све испитиване воде за пиће, а затим су одређене концентрације укупних и појединачних ОХИ. Након пречишћавања укупна концентрација ОХИ кретала се од 0.039 $\mu\text{g/l}$ до

0.060 µg/l, што је у складу са претходном констатацијом о неопходности пречишћавања вода за пиће.

Ефекат пречишћавања укупних ОХИ по колонама је: за К1–35.02%, за К2 од 42% до 28%, за К3 око 80% и за К4 од 67% до 37%. Из приказаних података може се закључити да колона К3 најефикасније обавља процес пречишћавања воде за пиће од укупних испитиваних органохлорних инсектицида. Потврда ефикасности пречишћавања урађена је спајковањем воде одговарајућим стандардом. У испитиване узорке воде за пиће додата је одређена количина збирног стандарда испитиваних ОХИ (1.200 µg) и урађена анализа ОХИ пре и после пречишћавања пропуштањем воде кроз колоне експерименталног модела.

Добијене концентрације анализираних укупних ОХИ у узорцима вода за пиће пре пречишћавања нису очекиване (1.457 µg/l) већ су мање (1.372 µg/l). Иако је ова разлика незнатна, поготову када се ради о тако ниским концентрацијама, могу се навести и још неки разлози. Један од њих је да припрема укупних ОХИ не може увек бити идентична. Течно-течна екстракција укупних ОХИ зависи од низа услова: температуре средине, температуре упаравања, количине екстракционог средства, брзине екстракције, упаравања азотом итд. Иако смо се трудили да услови буду увек исти, највероватније то није било увек могуће остварити. Осим тога, читавањем припремљених ОХИ у узорцима воде за пиће, вредност на гасном хроматографу није увек иста без обзира на наше настојање да услови буду репродуктивни. То је тешко постићи јер се уношење узорка ради ручно шприцем тако да количина узорка није увек иста. ЕСД-детектор којим се идентификују присутни ОХИ је веома осетљив на њихову концентрацију и на услове самог апарата и околине. Детектор нема увек исти одговор према сваком присутном једињењу у анализираним узорцима. Одговор детектора зависи од присутне концентрације испитиваних једињења у припремљеним узорцима. Осим тога, различита је детекција на стакленој и капиларној колони. Ми смо наше узорке читавали на обе колоне, а крајњи резултат је аритметичка средина добијених концентрација на обе колоне. Све ово утиче на то да добијене вредности не можемо посматрати као математички резултат. Оне су понекад у већој или мањој зависности од великог броја параметара које треба узети у обзир, а то је врло тешко изводљиво. Из тих разлога нисмо придавали значај разлици добијених вредности.

Потврда за ово су резултати за спајковане узорке вода за пиће. Ефекат пречишћавања за укупне ОХИ био је бољи и кретао се у опсегу од 70% до 90%, а најбољи је постигнут пречишћавањем преко колоне К3 (93%). Побољшање ефикасности пречишћавања вода

уследило је због тога што су концентрације органохлорних инсектицида у спајкованим узорцима вода биле веће (Табеле 10.4. и 10.5.), што повећава прецизност мерења концентрације и прецизност самог инструмента.

Д. Мариновић и сарадници [75, 92] у својим радовима наводе потребу континуалног праћења органохлорних инсектицида у рекама и води за пиће, како у градском водоводу тако и у сеоским водоводима. Резултати њиховог испитивања показују да су добијене вредности испитиваних органохлорних инсектицида знатно мање од МДК вредности прописане одговарајућим правилником. Али не треба заборавити да је обрађено само седам органохлорних инсектицида од великог броја колико их је данас познато.

Иако је активни угаљ најефикасније адсорпционо средство, увек постоји потреба за јефтинијим и ефикаснијим адсорпционим средствима, па су многи радили на изналажењу јефтинијих и ефикаснијих адсорпционих средстава.

Високу ефикасност пречишћавања добили су J. Calman и сарадници [93] у својим истраживањима. У свом раду су дали резултате уклањања инсектицида активним угљем који је направљен од стабљике банане. Ефикасност пречишћавања била је 97%. Овако добијени активни угаљ се лако регенерише и може се користити у комерцијалне сврхе.

М. Ormad и сарадници [94] су дали велики допринос у изналажењу најбољег начина пречишћавања пестицида у реци Ебро у Шпанији, чија се вода користи за пиће. Детектовали су 44 органохлорна инсектицида и доказали да, ако се оксидација органохлорних инсектицида изводи озоном, постиже се ефикасност од око 70%. Ако се озон примени у комбинацији са неким флокулационим средством ефикасност се креће до 90%.

11.2.3. Анализа појединачних органохлорних инсектицида у води за пиће пре и после пречишћавања

Поред укупне количине ОХИ одређиване су и појединачне концентрације органохлорних инсектицида у води за пиће: алфа-хексахлороциклохексана (α -ХЦХ), гама-хексахлоро циклохексана (линдана), хептахлора, алдрина, диелдрина, ендрина, дихлоро дифенил трихлоретана-ДДТ.

За припрему свих појединачних ОХИ коришћена је стандардна метода ЕРА-608. Добијени резултати концентрација испитиваних појединих ОХИ приказани су у табелама 10.4 и 10.5.

За сваки од испитиваних ОХИ урађена је провера методом спајковања. Испитиваним узорцима додата је одговарајућа количина стандарда да би се добиле веће концентрације ради бољег праћења процеса пречишћавања експерименталним моделом и ради повећања прецизности анализе гасним хроматографом.

Концентрација органохлорног инсектицида *алфа-хексахлоро циклохексана* (α -ХЦХ) у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Овом методом нисмо могли да одредимо концентрацију α -ХЦХ. Можемо сматрати да се у узорцима воде за пиће са чесме у Заводу и са црпне станице Конарево не налази испитивани инсектицид или је метода недовољно прецизна, односно, концентрација испитиваног инсектицида није у интервалу опсега детекције инструмента.

Такође је важно напоменути да у Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће Републике Србије не постоји вредност максимално допуштене концентрације за α -ХЦХ.

Међутим, интересантна је чињеница да и у спајкованим узорцима нису могле да се детектују количине α -ХЦХ. Узрок овоме може бити у томе да је пречишћавање спајкованог узорка пијаће воде експерименталним моделом веома ефикасно, тако да све колоне имају изузетно велику ефикасност пречишћавања (100%). Могуће је да коришћена метода ЕРА-608 није довољно прецизна за детектовање веома ниских концентрација α -ХЦХ. Треба да буду извршена даља испитивања, али смо мишљења да се ипак ради о методи која није довољно прецизна и да је потребно развити прецизнију методу којом би се и веома ниске концентрације α -ХЦХ могле детектовати. Испитивања која су обухваћена овим радом то нису имала за циљ па би неким наредним истраживањем то требало обухватити.

J. Feng и сарадници [95] су анализирали резидуе органохлорних инсектицида, међу њима и α -ХЦХ у реци Нуаиће у Источној Кини, и указују на присуство испитиваног резидуа и неопходност пречишћавања воде. С. Barton и сарадници [96] испитивали су промене у структури α -ХЦХ након пропуштања кроз колоне напуњене активним угљем.

Концентрација органохлорног инсектицида *линдана* у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Добијене вредности концентрације линдана указују на то да се у испитиваним водама за пиће налази знатно мања количина од максимално дозвољене вредности према Правилника о хигијенској исправности воде за пиће Републике Србије

Концентрација линдана одређивана је и након пречишћавања експерименталним моделом. Добијени резултати указују да се пречишћавање узорка воде из Завода кретало у интервалу од око 10% за колону К1, К2 и К4, а 46% за колону К3, док су узорци воде са црпне станице Конарево пречишћени скоро 100%, сем колоне К2 којом се пречишћава само 10%.

Сматрамо да су овако добијени резултати и после више понављања, нерепрезентативни и то из разлога што су количине линдана у узорцима веома мале, тако да је детектабилност методе неадекватна за такве концентрације па се добијени резултати не могу узети у разматрање.

У случају када је за спајковање узорку додато 0.100 µg стандарда, резултати добијених концентрација након пречишћавања су реалнији. При томе се ефикасност пречишћавања код узорка пијаће воде из Завода кретала од 45.5% код колоне К2, до 59.4% код колоне К3, а код узорка воде из црпне станице Конарево од 32.2% за колону К1, до 53.9% за колону К3.

Иако су за инсектицид линдан добијене различите вредности ефикасности пречишћавања узорка воде, можемо закључити да је метода која се користи за одређивање концентрација недовољно прецизна за ниске концентрације. Најбоља ефикасност пречишћавања постиже се колоном К3.

У доступним литературним подацима нисмо нашли оне који се односе на ефикасности пречишћавања линдана из воде. Испитивања су углавном била везана за изналажење најбољих адсорбената и техника за уклањање линдана из вода и дефинисање оптималних услова који би довели до најефикаснијег пречишћавања линдана из вода. А. Zander са сарадницима [97] испитује најбољи начин екстракције линдана и доказује да се линдан најбоље екстрахује из воде помоћу уља.

Концентрација органохлорног инсектицида *хептахлора* у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Уочено је да су добијене концентрације веће од максимално дозвољене вредности према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће. Тако је код узорка воде са чесме у Заводу измерена три пута већа концентрација хептахлора од МДК, а код узорка са црпне станице Конарево скоро 3.8 пута већа.

Ово су веома неповољни резултати тако да би требало спровести детаљну анализу и наћи узроке повећане концентрације овог инсектицида у води за пиће града Краљева и спровести одговарајуће мере за пречишћавање.

Пречишћавање узорака пијаћих вода експерименталним моделом указало је на веома разнолику ефикасност пречишћавања колонама па је неопходно детаљније истраживање. Међутим, евидентно је да се пречишћавање најефикасније обавља колоном К3 у експерименталном моделу и то скоро 100% за обе испитиване воде за пиће.

Резултати ефикасности пречишћавања вода за пиће су нешто уједначенији када се ради о спајкованим узорцима. Оно што је евидентно, као и код примарних узорака воде за пиће, је да колона К3 и у овом случају даје најбоље резултате: 84% за воду у Заводу и 86% за воду са црпне станице Конарево.

Начелно се може рећи да је испитивана вода за пиће са повећаном концентрацијом инсектицида хептахлора и да је потребно урадити третман пречишћавања вода за пиће. Коришћена метода за мерење концентрације хептахлора (метода екстерног стандарда) је недовољно прецизна тако да се не може са сигурношћу говорити о ефикасности експерименталног модела за пречишћавање.

Концентрација органохлорног инсектицида *алдрина* у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Добијене вредности концентрације алдрина у узорцима пијаће воде указују на повећану концентрацију у односу на максимално дозвољене вредности према Правилнику о хигијенској исправности воде за пиће која износи 0.03 µg/l.

У узорку са чесме у Заводу одређена је концентрација од 0.053 µg/l, што је 1.8 пута већа вредност од МДК, а код узорка са црпне станице Конарево 0.06 µg/l, што је два пута већа вредност од МДК.

Ово указује на то да је неопходно пречишћавати пијаће воде којом се снабдева град Краљево.

Увидом у резултате концентрација инсектицида алдрина након пречишћавања узорака пијаћих вода можемо констатовати да су у примарним узорцима резултати веома неуједначени јер је и почетна концентрација доста ниска, тако да је највероватније метода недовољно прецизна.

У узорцима спајкованим стандардом у количини од 0.100 µg вредности концентрације су нешто уједначеније, али још увек недовољно да би се извео прецизни закључак о

ефикасности пречишћавања. Резултати недвосмислено указују да се колоном К3 у експерименталном моделу постиже најбоља ефикасност пречишћавања.

Уопштено можемо закључити да се у пијаћим водама града Краљева налази повећана концентрација инсектицида алдрина, који је потребно елиминисати пречишћавањем воде. Метода која је примењивана за одређивање концентрације алдрина је највероватније недовољно прецизна за ниске концентрације, па је потребно вршити даља испитивања на изналажењу адекватне методе. Евидентно је да се колоном К3 у експерименталном моделу најбоље обавља процес пречишћавања, па се ово може узети као једно од решења за отклањање алдрина из пијаћих вода града Краљева.

Концентрација органохлорног инсектицида *диелдрина* у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Анализом добијених резултата може се уочити да је концентрација диелдрина у узорку пијаће воде са чесме у Заводу 0.028 µg/l, што је у односу на МДК (0.03 µg/l) доста велика вредност.

Међутим, код узорка пијаће воде у црпној станици Конарево није детектован овај инсектицид. Из тог разлога би требало извршити детаљнија испитивања са циљем да се установи да ли постоји контаминација или се ради о тренутном стању.

Узорак воде добијен спајковањем са 0.100 µg стандарда имао је концентрацију од 0.117 µg, што упућује на размишљање да се у узорку воде из чесме Завода налази гранична концентрација овог инсектицида.

Пречишћавањем пијаћих вода експерименталним моделом најбољи резултати добијени су са колоне К3 у примарном узорку воде али су и у спајкованом узорку све колоне имале 100% ефикасност.

Такође је 100% ефикасност пречишћавања диелдрина била и у спајкованом узорку воде са црпне станице Конарево.

На основу изложених резултата можемо закључити да узорак воде са чесме у Заводу има граничну вредност инсектицида диелдрина, а да се пречишћавање најефикасније обавља колоном К3 у експерименталном моделу. Пуњење колоне К3 активним угљем NORIT ROW-0.8 може се ефикасно искористити за пречишћавање вода од инсектицида диелдрина.

Потребно је даље систематско праћење концентрација диелдрина у пијаћим водама града Краљева.

У литератури нисмо пронашли податке о испитивању ефикасности пречишћавања диелдрина у узорцима воде, већ су испитивани најбоље адсорбенси и технике за

уклањање диелдрин из вода. X. Jinxian и сарадници [98] користе триолеин као адсорбенс за пречишћавање диелдрин из воде. У њиховом раду су истраживани оптимални услови (температура, рН вредност, као и количина хумионских супстанци) за пречишћавање диелдрин из вода.

Концентрација органохлорног инсектицида *ендрин* у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Правилником о хигијенској исправности воде за пиће нису дате МДК вредности за ендрин, али су у испитиваним узорцима воде за пиће детектоване количине од 0.040 µg/l са чесме у Заводу и 0.064 µg/l са црпне станице у Конареву.

Упоређујући добијене вредности концентрација за ендрин са концентрацијама за остале испитиване органохлорне инсектициде сматрамо да су измерене вредности значајне, што указује на потребу дефинисања МДК за ендрин у води за пиће.

Предлажемо примењивање аритметичке средине свих ОХИ и истраживањем нађене вредности.

Анализа резултата пречишћавања узорака пијаће воде експерименталним моделом указује на то да се највећа ефикасност пречишћавања остварује колоном К3, док је колона К2, која је пуњена К-81/В, са најслабијим ефектима пречишћавања.

И за инсектицид ендрин не постоје подаци у литератури о ефикасности пречишћавања из воде, већ се истраживања свде на изналажење оптималних услове који би довели до најефикаснијег пречишћавања ендрина из вода. X. Jinxian и сарадници [98] су испитивали триолеин као адсорбенс за пречишћавање ендрина из воде. У њиховом раду су истраживани оптимални услови: температура, рН вредност, као и количина хуминских супстанци, за пречишћавање ендрина из вода.

Концентрација органохлорног инсектицида *ДДТ* у узорцима воде за пиће одређивана је методом ЕРА-608.

Анализа добијених резултата указује да овај инсектицид није нађен у узорцима пијаћих вода, а да се спајковани узорци вода најбоље пречишћавају колоном К3 експерименталног модела, мада и остале колоне показују задовољавајуће резултате.

Пошто је овај инсектицид задњих година забрањен за употребу, то је можда и један од разлога што се не налази у узорцима воде.

J. Feng и сарадници [95] су анализирали резидуе органохлорних инсектицида, међу њима и ДДТ у реци Нуаиће у Источној Кини и указују на присуство испитиваног резидуа и неопходност његовог пречишћавања из воде. Y. Wan и сарадници [99] су испитивали резидуе органохлорних инсектицида, а посебно ДДТ, у водама Бохаи

залива у Северној Кини. Резултати испитивања показују присуство ДДТ, што намеће потребу испитивања најефикаснијег начина његовог пречишћавања из воде. А. Jusch и сарадници [100] су радили на зрнастом активном угљу добијеном од кокосове љуске и палме и доказали су да се ови материјали могу користити као ефикасни адсорбенти за поједине пестициде (малатион).

Доступни подаци истраживања инсектицида ДДТ углавном се базирају на проналажењу најбољих адсорбенса и технике за уклањање пестицида из вода али не и испитивању ефикасности пречишћавања.

Д. Мариновић и сарадници [101, 102, 103, 104, 105] такође у својим радовима наводе потребу континуалног праћења органохлорних инсектицида у рекама, у води за пиће, у градском водоводу и у сеоским водоводима. Резултати њиховог испитивања показују да су добијене вредности испитиваних, како појединачних тако и укупних, органохлорних инсектицида знатно мање од МДК вредности прописаних одговарајућим правилницима. Међутим, не треба заборавити да је обрађено само седам ОХИ од великог броја колико их је данас познато.

11.2.4. Концентрација укупних органохлорних инсектицида у отпадним водама пре и после пречишћавања

Истраживањем је обухваћено одређивање концентрација укупних органохлорних инсектицида у отпадним водама фабрика за прераду воћа ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село”. Укупне концентрације органохлорних инсектицида одређиване су и након пропуштања узорак отпадне воде кроз експериментални модел.

Ради постизања прецизности мерења и добијања поузданих резултата примењен је и поступак спајковања адекватним стандардима за поједине испитиване ОХИ. Ови узорци су третирани као и примарни узорци.

За припрему укупних ОХИ у отпадним водама пре и после пречишћавања коришћена је стандардна метода ЕРА 608. Добијени резултати концентрација испитиваних појединачних ОХИ приказани су у табелама 10.6 и 10.7

Укупна концентрација испитиваних ОХИ у отпадним водама пре пречишћавања била је 1.213 $\mu\text{g/l}$, односно 1.178 $\mu\text{g/l}$ (Табеле 10.6. и 10.7.), што је два и по пута већа концентрација него у пијаћим водама у којима Правилник о хигијенској исправности воде за пиће [5] дозвољава укупан садржај пестицида 0.5 $\mu\text{g/l}$.

Како је у овом раду испитивано само седам ОХИ, што је мали део у односу на укупан број ОХИ датих у претходно поменутом правилнику, те је добијена вредност за тако мали број параметара веома велика и ризична пошто се отпадне воде обе ове индустрије уливају у реку Западну Мораву, која се користи за водоснабдевање великог броја насељених места кроз која протиче. Из тих разлога отпадне воде се морају пречистити.

Неопходност пречишћавања испитиваних отпадних вода констатована је и у радовима Д. Мариновића и сарадника [81, 83], где се приказују резултати испитивања отпадних вода двеју фабрика које се баве производњом алкохолних пића. У радовима су дати резултати укупних ОХИ пре и после пречишћавања отпадних вода и указано је на неопходност пречишћавања укупних ОХИ.

При томе никако не треба занемарити чињеницу да су органохлорни инсектициди једињења која у људски организам улазе кроз ланац исхране и имају кумулативни ефекат у живим организмима, нарочито код човека, тако да су последице по здравље далекосежне.

Након пречишћавања укупна концентрација ОХИ кретала се од 0.044 $\mu\text{g/l}$ до 0.096 $\mu\text{g/l}$, што је управо и доказ о неопходности пречишћавања отпадних вода.

Ефикасност пречишћавања укупних ОХИ по колонама била је К1 од 70% до 80%, К2 од 40% до 60%, К3 око 90% и К4 од 45% до 60%. Из приказаних података може се закључити да колона К3 најефикасније обавља процес пречишћавања отпадне воде.

Потврда ефикасности пречишћавања урађена је спајковањем воде одговарајућим стандардом. Том приликом ефекат пречишћавања за укупне ОХИ био је већи и кретао се у интервалу од 70% до 96%, а најбољи је постигнут пречишћавањем преко колоне К3 – 96%. Побољшање ефикасности пречишћавања је уследило јер су концентрације органохлорних инсектицида у узорцима спајкованих вода биле веће.

О. Ioannidou и сарадници [106] су испитивали најбоље адсорпционо средство за пестициде и закључили да је то активни угаљ. За добијање ативног угља користили су различите остатке као што су: језгра маслина, кукуруз, стабљике уљане репице и стабљике соје. Добијени резултати показују да се као најбољи адсорбент показао активни угаљ добијен од кукуруза и да је његова адсорпција боља од комерцијалних активних угљава као што су F400 и Norit GL50.

V. Gupta и сарадници [107] су вршили испитивања најбољег апсорпционог средства и најбољих експерименталних услова за најефикасније уклањање пестицида из отпадних

вода. Испитивали су активни угаљ који је добијен из отпадака гуме у индустрији гуме. Нашли су најбоље услове за адсорпцију пестицида из отпадних вода и указали да је употребљен активни угаљ јефтин у односу на комерцијалне активне угљеве и да има далеко бољу ефикасност за уклањање пестицида од већине адсорбената наведених у литератури.

Многи научници су испитивали друге хемијске методе за пречишћавање пестицида. Тако J. Wu са сарадницима [108] користи озон као оксидационо средство при уклањању пестицида из отпадних вода, а резултати су показали да је ефикасан.

11.2.5. Анализа појединачних органохлорних инсектицида у отпадним водама пре и после пречишћавања

Експериментима у овом раду обухваћено је и одређивање концентрације појединачних испитиваних органохлорних инсектицида алфа-хексахлоро циклохексана (α -ХЦХ), γ -хексахлоро циклохексана (линдана), хептахлора, алдрина, диелдрина, ендрина и дихлородифенил-трихлоретана (ДДТ).

Методе које су коришћене за анализу појединачних ОХИ су стандардне ЕРА методе. Добијени резултати концентрација испитиваних појединачних ОХИ приказани су у табелама 10.6 и 10.7.

За појединачне ОХИ одређена је концентрација и код узорка спајкованог одговарајућим стандардом.

Концентрација органохлорног инсектицида *алфа-хексахлоро циклохексана* (α -ХЦХ) одређивана је методом ЕРА-608.

У отпадној води из фабрике ПИК „Таково“ није детектовано присуство α -ХЦХ инсектицида, али је у отпадној води из ЗЗ „Луново село“ нађена значајна концентрација - 0.512 $\mu\text{g/l}$. Пошто законски није регулисана МДК за α -ХЦХ у отпадним водама, не можемо са сигурношћу говорити о повећаној концентрацији.

Резултат пречишћавања отпадне воде из ЗЗ „Луново село“ и спајковане отпадне воде указује на то да је поступак најефикасније обављен колоном К3, од 65% до 88%. Ово се најбоље уочава код спајкованих узорака, где је и концентрација α -ХЦХ инсектицида била знатно већа.

Ефикасност пречишћавања колоном К3 је изузетно велика, па смо мишљења да се активни угаљ NORIT ROW-0.8 може поуздано користити у уређајима за пречишћавање отпадних вода.

Неопходност пречишћавања α -ХЦХ инсектицида у отпадним водама констатована је у раду Д. Мариновића и сарадника [109]. Радам су приказани резултати α -ХЦХ инсектицида пре и после пречишћавања отпадних вода преко колона са активним угљем. Добијени резултати намећу потребу пречишћавања α -ХЦХ инсектицида.

Концентрација органохлорног инсектицида *линдана* одређивана је методом ЕРА-608.

У отпадним водама испитиваних узорака није детектовано присуство инсектицида линдана. Да би се ипак пратила ефикасност пречишћавања експерименталним моделом, урађено је пречишћавање спајкованог узорка.

Добијени резултати указују да је највећа ефикасност пречишћавања постигнута колоном К3 у експерименталном моделу. На основу тога дошли смо до закључка да се за отпадне воде које су контаминирале инсектицидом линданом за процес пречишћавања ефикасно може применити активни угаљ NORIT ROW-0.8.

V. Gupta са сарадницима [110] је испитивао отпатке из производње шећерне репе као адсорбент за пречишћавање линдана и одредио најбоље услове за пречишћавање. Резултати су показали да је ефикасност пречишћавања линдана од 97% до 98%.

Концентрација органохлорног инсектицида *хептахлора* одређивана је методом ЕРА-608.

У испитиваним отпадним водама одређена је значајна количина инсектицида хептахлора али како не постоји законска регулатива за МДК вредност, не може се говорити колика је ризична концентрација.

Пречишћавање отпадних вода, а затим одређивање концентрације хептахлора указује на изузетно добру ефикасност пречишћавања колоном К3 која се кретала од 93% до 97%. Добијена је висока ефикасност пречишћавања јер су заступљене концентрације присутног хептахлора у испитиваним узорцима отпадних вода биле веће, што потврђује нашу претпоставку да ефикасност пречишћавања зависи и од присутне концентрације загађујућих супстанци у водама.

На основу добијених резултата пречишћавања отпадних вода експерименталним моделом, мишљења смо да се и у овом случају активни угаљ NORIT ROW-0,8 може користити као ефикасни пуњач колона за пречишћавање вода.

Концентрација органохлорног инсектицида *алдрина* одређивана је методом ЕРА-608.

У анализираним отпадним водама фабрика за прераду воћа нађена је скоро идентична количина овог инсектицида. Иако измерене концентрације од 0.110 $\mu\text{g/l}$ у отпадној води ПИК „Таково” односно 0.106 $\mu\text{g/l}$ у отпадној води ЗЗ „Луново село” не

представљају значајно високу концентрацију овог инсектицида у односу на присуство осталих испитиваних инсектицида, никако не треба занемарити чињеницу да се количине кумулирају. Из тог разлога и релативно мала концентрација може да представља значајан ризик по здравље.

Пречишћавање вода експерименталним моделом показало је да се највећа ефикасност пречишћавања постиже колоном К3 и да се проценат пречишћавања кретао у интервалу од 90% до 100%. Сматрамо да је то изузетно добро пречишћавање овог инсектицида из отпадних вода.

Дакле, и у овом случају колона К3 експерименталног модела показала је најбоље резултате пречишћавања са изузетно високим степеном пречишћавања.

Неопходност пречишћавања алдрина у отпадним водама констатована је и у раду Д. Мариновића и сарадника [111]. Радом су приказане вредности концентрације алдрина пре и после пречишћавања отпадних вода преко колона експерименталног модела, што је указало на потребу пречишћавања алдрина.

Концентрација органохлорног инсектицида *диелдрина* одређивана је методом ЕРА-608.

Органохлорни инсектицид диелдрин је поред хептахлора највише заступљен у узорку испитиване отпадне воде из ПИК „Таково”. Међутим, у испитиваној отпадној води из ЗЗ „Луново село” није измерена концентрација диелдрина, односно та вода није садржавала диелдрин.

Ефикасност пречишћавања диелдрина из отпадне воде ПИК „Таково” била је веома задовољавајућа и износила 98% за примарни узорак, односно 100% за спајковани узорак.

Будући да узорак отпадне воде ЗЗ „Луново село” није био загађен органохлорним инсектицидом диелдрином, овде се не може говорити о ефикасности пречишћавања.

Ефикасност пречишћавања диелдрина најбоље је постигнута колоном К3 експерименталног модела, са изузетно великим степеном пречишћавања.

Концентрација органохлорног инсектицида *ендрина* одређивана је методом ЕРА-608.

Концентрација органохлорног инсектицида ендрина у узорцима испитиваних отпадних вода не представља значајну оптерећеност вода али и тако ниска може изазвати штетне ефекте по здравље људи.

Изузетно висок степен пречишћености испитиваних отпадних вода од инсектицида ендрина постигнут је експерименталним моделом колоном К3. Ефикасност пречишћавања била је око 100%, како за примарни, тако и за спајковани узорак.

На основу тога можемо закључити да се пречишћавањем отпадних вода активним угљем NORIT ROW-0.8 скоро у потпуности може одстранити органохлорни инсектицид ендрин.

Концентрација органохлорног инсектицида *ДДТ* одређивана је ЕРА-608 методом.

Мерењем концентрација *ДДТ* у испитиваним отпадним водама није откривено присуство овог инсектицида.

Из тих разлога је пречишћаван само спајковани узорак воде и добијени резултати указују да је колона К3 експерименталног модела дала најбољи ефекат пречишћавања који је износио 100%.

Пошто је у новије време забрањена употреба инсектицида *ДДТ*, може се сматрати да отпадне воде нису ни биле контаминирани овим инсектицидом. Међутим, овај инсектицид има доста дуго време распада (полупериода распада је од 2 године до 15 година) [16], а ако постоји контаминација отпадних вода дихлордифенилтрихлоретаном (*ДДТ*), његово одстрањивање се изузетно ефикасно постиже активним угљем NORIT ROW-0.8.

Дакле, начелно се може рећи да се одстрањивање испитиваних органохлорних инсектицида из отпадних вода веома ефикасно може извести поступком пречишћавања воде колоном која је напуњена активним угљем NORIT ROW-0.8.

11.3. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ОПАСНИХ МАТЕРИЈА

Токсичност испитиваних органохлорних инсектицида и осталих физичко-хемијских параметара израчуната је као збир токсичности за појединачне испитиване опасне материје.

Токсичност неке опасне материје у пијаћим водама израчунава се као количник измерене концентрације и одговарајуће максимално допуштене концентрације из Правилника о хигијенској исправности воде за пиће [5].

Физичко-хемијски параметри за отпадну воду ПИК „Таково” нормирани су Правилником о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади општине Горњи Милановац [59].

Испитивани органохлорни инсектициди у отпадној води ПИК „Таково” немају норме, али како се отпадне воде уливају у реку Деспотовицу, која је IV категорије, примењене су максимално дозвољене концентрације за реку IV категорије дате у Правилника о опасним материјама у води [60].

Физичко-хемијски параметри за отпадну воду ЗЗ „Луново село” нормирани су Уредбом о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воду и роковима за њихово достизање [61].

Земљорадничка задруга „Луново село” нема норме за концентрације испитиваних органохлорних инсектицида у отпадним водама које испушта у некатегорисану реку Лужницу, која се улива у Скрапеж, а ова у Западну Мораву, реку II категорије, па смо применили МДК за реку II категорије, које су дате у Правилнику о опасним материјама у води [60].

11.3.1. Анализа токсичности опасних материја у води и спајкованој води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље и са црпне станице Конарево

Добијене вредности (Табела 10.8) токсичности испитиваних опасних материја у пијаћим водама се крећу између 1.932, за воду са чесме у Заводу за јавно здравље, и 1.908, за воду са црпне станице Конарево, што указује на неопходност пречишћавања воде за пиће. Добијене вредности после пречишћавања то и потврђују: 0.782, за воду са чесме у Заводу за јавно здравље и 0.682, за воду са црпне станице Конарево.

Вредност токсичности (Табела 10.8) ОХИ у води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље (6.015) и са црпне станице Конарево (6.052) је изузетно висока, што указује на неопходност пречишћавања воде за пиће активним угљем, а то потврђују и резултати токсичности органохлорних инсектицида након пречишћавања (0.648–1.167).

Потврда неопходности и ефикасности пречишћавања пијаћих вода урађена је спајковањем воде одговарајућим стандардом. Утврђено је да се токсичност смањује око десет пута.

11.3.2. Анализа токсичности опасних материја у отпадним и спајкованим отпадним водама ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село”

Добијене вредности (Табела 10.8) токсичности испитиваних опасних материја у отпадним водама јесу 1.674, за отпадну воду ПИК „Таково”, и 9.804, за отпадну воду ЗЗ „Луново село”, што указује на неопходност пречишћавања отпадних вода. Добијене вредности после пречишћавања то и потврђују: 0.029, за отпадну воду ПИК „Таково”, и 0.475, за отпадну воду ЗЗ „Луново село”.

Токсичност органохлорних инсектицида отпадне воде ПИК „Таково” после пречишћавања (0.001) је нереална и указује да Правилником о опасним материјама у

води није добро регулисана предметна област. Норме су изузетно високе и треба их мењати и ускладити са европским стандардима.

Токсичност органохлорних инсектицида отпадне воде ЗЗ „Луново село” после пречишћавања 0.002 је нереална. Међутим, резултате треба узети са резервом пошто „Луново село“ нема норме упуштања отпадних вода у реципијент па смо применили норме реке II категорије. То није најбоље решење јер од излива отпадних вода до реке II категорије има 10 km, а на том путу има много загађивача. Све ово указује на неопходност доношења и мењања постојећих правилника.

Вредности токсичности (Табела 10.8) органохлорних инсектицида у отпадним водама пре пречишћавања (0.037) и после пречишћавања (0.001) ПИК „Таково”, и пре пречишћавања (0.127) и после пречишћавања (0.002) ЗЗ „Луново село”, указује на неопходност мењања и доношења нових правилника, односно МДК вредности за појединачне органохлорне инсектициде јер примењене вредности приликом прерачуна нису поуздане и не дају реалне резултате.

Потврду неопходности мењања правилника дали су и резултати токсичности спајкованих узорака отпадних вода одговарајућим стандардом. Добијене вредности токсичности испитиваних органохлорних инсектицида су 0.051 пре пречишћавања и 0.003 после пречишћавања, за отпадне воде ПИК „Таково”, и 0.341 пре пречишћавања и 0.013 после пречишћавања, за отпадне воде ЗЗ „Луново село”.

12. ЗАКЉУЧАК

На основу изложеног и добијених резултата истраживања могу се извести следећи закључци:

- Експериментални модел приказан у овом раду користио је адсорпционе способности различите врсте активних угљева и у потпуности је омогућио испитивање процеса пречишћавања вода.
- Експерименти, изведени са узорцима две врсте вода за пиће и отпадних вода, омогућили су утврђивање адсорпционих способности за различите врсте активних угљева.
- Физичко-хемијска анализа узорака вода за пиће показује да вода задовољава стандарде Правилника о хигијенској исправности воде за пиће.
- Колона КЗ експерименталног модела, која је напуњена активним угљем NORIT ROW-0.8, даје пречишћену воду за пиће чија рН вредност није повећана у односу на максимално дозвољене концентрације Правилника о хигијенској исправности вода за пиће.
- Активни угаљ NORIT ROW-0.8 поседује најбоље адсорпционе способности за амонијак – 70% и нитрате – 92.5%.
- Најбољи ефекат пречишћавања воде за пиће праћен на основу физичко-хемијских параметара добијен је колоном експерименталног модела која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8. При томе не долази до промене квалитета вода предвиђеног Правилником о хигијенској исправности воде за пиће.
- Концентрација укупних органохлорних инсектицида у водама за пиће показује да вода задовољава стандарде Правилника о хигијенској исправности воде за пиће.
- Иако су вредности добијене концентрације укупних органохлорних инсектицида у границама предвиђеним Правилником о хигијенској исправности воде за пиће, потребно је континуирано праћење количине органохлорних инсектицида у водама због њихове кумулативне способности у живим организмима.

- Ефекат пречишћавања укупних органохлорних инсектицида у пијаћим водама је задовољавајући, а највећи (од 80% до 85%) постиже се колоном експерименталног модела која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8.
- Ефикасност пречишћавања вода за пиће колоном експерименталног модела која је напуњена активним угљем NORIT ROW-0.8 за хептахлор је 100%, а за алдрин 42%, односно 70%.
- После пречишћавања пијаћих вода свим испитиваним активним угљевима добијају се резултати који задовољавају, односно добијене концентрације органохлорних инсектицида не прелазе вредности максимално дозвољене концентрације.
- Услед веома мале количине присутних укупних органохлорних инсектицида у водама за пиће, ефикасност пречишћавања органохлорних инсектицида потврђује се додавањем стандарда узорцима (спајковање), чиме се постиже реалнији и прецизнији ефекат пречишћавања.
- Спајковани узорци показују још боље резултате ефикасности пречишћавања вода за пиће.
- Физичко-хемијском анализом отпадних вода из фабрика ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село” нађена су смањене рН вредности.
- Отпадне воде пречишћене једино колоном која је пуњена NORIT ROW-0.8 у експерименталном моделу имају рН вредност која није повећана у односу на вредности предвиђене важећим уредбама и правилницима.
- Ефекат пречишћавања укупних присутних органохлорних инсектицида у отпадним водама је висок и најбољи је колоном у експерименталном моделу која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8 и креће се преко 92%.
- Потврда ефикасности пречишћавања укупних органохлорних инсектицида у отпадним водама постигнута је додавањем одређене количине стандарда узорцима. Ефекат пречишћавања је најбољи у експерименталном моделу колоном која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8 и креће се преко 95%.
- Утврђено је да је проценат адсорпције испитиваних активних угљева у колонама експерименталног модела варијабилан.
- Изузетно добар ефекат пречишћавања отпадних вода појединих испитиваних органохлорних инсектицида постиже се колоном експерименталног модела која је пуњена активним угљем NORIT ROW-0.8

- За добијање резултата токсичности испитиваних органохлорних инсектицида у отпадним водама не постоје норме о вредностима максимално дозвољених концентрација које смеју да се упусте у реку.
- Максимално дозвољене концентрације за испитиване органохлорне инсектициде у правилницима за реке II и IV категорију су високе (100 до 1000 пута веће у рекама него у пијаћим водама).
- Вредности максимално дозвољених концентрација за органохлорне инсектициде дате су произвољно или преузете из страних стандарда, који не задовољавају наше потребе.
- Пијаће воде града Краљева морају имати третман активним угљем да би задовољиле стандарде дате Правилником.
- На основу резултата одређивања токсичности испитиваних опасних супстанци, може се закључити да се пијаће и отпадне воде морају пречишћавати.
- Потребно је ускладити физичко-хемијске параметре отпадних вода за све погоне који се баве прерадом воћа.
- Обавезан је поступак пречишћавања отпадних вода из индустрије воћа пре испуштања у реципијент.
- Потребно је ускладити Правилник о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади општине Горњи Милановац са адекватним директивама Европске уније пошто је овим радом доказано да су вредности максимално дозвољене концентрације у Правилнику знатно више.
- Максимално дозвољене концентрације за органохлорне инсектициде у рекама свих класа треба мењати и оне морају бити строже јер се већина градова снабдева пијаћом водом из река које се не пречишћавају или само делимично пречишћавају.
- За отпадне воде, без обзира на то да ли се испуштају у колектор или реке, морају се формирати системи за пречишћавање.
- Експериментални модел са активним угљем NORIT ROW-0.8 могао би се применити посебно у сеоским подручјима са циљем добијања вода за наводњавање усева.
- Резултати нашег истраживања дају нам могућност бирања испуна колона у зависности од материја које треба уклонити.

- Пречишћавање пијаћих вода од присутних органохлорних инсектицида, а нарочито отпадних вода, биће све потребније уколико желимо да се прикључимо Европи и да задовољимо европске норме за упуштање отпадних вода у градске колекторе или реке.
- Вредности максимално дозвољених концентрација за пијаће, отпадне и речне воде су високе и неадекватне, што смо недвосмислено утврдили нашим истраживањем.
- Сматрамо да су методе за одређивање концентрације појединих органохлорних инсектицида, а које су дате стандардима ЕРА, недовољно прецизне за детектовање ниских концентрација, мањих од 0.1 µg/l.
- Општи циљ истраживања био је утврђивање вредности максимално дозвољених концентрација, односно нових квантитативних критеријума за сваки појединачни испитивани органохлорни инсектицид, али у току израде ове докторске дисертације у Републици Србији изашли су нови правилници и уредбе:
 - Правилник о утврђивању водних тела површинских и подземних вода, Службени гласник РС, 96/10;
 - Правилник о параметрима еколошког и хемијског статуса површинских вода и параметрима хемијског и квантитативног статуса подземних вода, Службени гласник РС, 74/11 и
 - Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање, Службени гласник РС, 50/12,

који не препознају органохлорне инсектициде као загађујуће материје површинских, подземних и отпадних вода. Наши добијени резултати пружају доказ да испитивани органохлорни инсектициди спадају у загађујуће материје отпадних и пијаћих вода и оправдавају потребу њиховог враћања у новодонесене правилнике и уредбе. Такође намеће се потреба доношења нових МДК вредности за све ОХИ који се пропишу и њихово усклађивање са директивама ЕУ и смерницама СЗО.

- Предлажемо даља истраживања са циљем развијања методе за одређивање ниских концентрација појединачних органохлорних инсектицида.

- У води са чесме Завода за јавно здравље Краљево и са црпне станице Конарево повећана је концентрација органохлорних инсектицида хептахлора и алдрина, па су потребна даља опсежнија испитивања и пречишћавање вода.
- Потребно је даље истражити модел који би садржао колону испуњену активним угљем NORIT ROW-0.8, за пречишћавање вода од амонијака и нитрата.
- Добијене резултате треба користити у изналажењу модела за ефикасну примену са циљем очувања квалитета водних ресурса.
- Применом наше правне регулативе:
 - Правилника о хигијенској исправности воде за пиће, Службени лист СРЈ 42/98, 44/99,
 - Правилника о утврђивању водних тела површинских и подземних вода, Службени гласник РС, 96/10,
 - Уредбе о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање, Службени гласник РС, 67/11,
 - Правилника о параметрима еколошког и хемијског статуса површинских вода и параметрима хемијског и квантитативног статуса подземних вода, Службени гласник РС, 74/11,
 - Уредбе о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање, Службени гласник РС, 50/12,
 - Правилника о санитарно-техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади, Службени гласник општине Горњи Милановац, 30/12,
 - Правилника о опасним материјама у води, Службени гласник СРС 31/82, тј. датих вредности у њима, како за отпадне тако и за речне воде, може се прецизније говорити о степену загађења вода и водотокова, као и животне средине уопште.

Ипак треба рећи да ни у овим уредбама и правилницима није дошло до драстичних промена вредности максимално дозвољених концентрација за опасне материје које су присутне у отпадним, а преко њих и у површинским водама, јер су оне дате уопштено.

Очекује нас велики посао око доношења катастра загађивача за свако место, где би те норме морале бити још детаљније и прецизније. Оне су карактеристичне за

свако место појединачно: град, општину, насеље, у зависности од индустрије тог места.

- На основу свих ових закључака може се рећи да је, и поред тога што су нађене концентрације великог броја испитиваних органохлорних инсектицида испод максимално дозвољених за воде, неопходно предузети мере заштите квалитета вода јер су органска загађења канцерогена.
- Ради одржавања квалитета површинских, а самим тим и пијаћих вода, морају се спроводити следеће мере заштите:
 - рационална и адекватна примена минералних ђубрива;
 - оптимална употреба заштитних средстава;
 - интензивно каналисање урбаних површина и насеља;
 - правилна изградња и лоцирање депонија;
 - смањење емисије штетних материја из индустрија;
 - планско озелењавање простора;
 - примена правилне технологије пољопривредне производње: обраде земљишта, уситњавања земљишта, усмеравања ветрова, одношења и депоновања отпада;
 - забрана испуштања отпадне воде без пречишћавања;
 - изградња система за пречишћавање отпадних вода;
 - редовна контрола од стране инспекцијских и других стручних служби у свим фазама и етапама разноврсне људске активности.

13. ЛИТЕРАТУРА

1. Далмација Б, Агбаба Ј, Клашња М, уредници. Савремене методе у припреми воде за пиће. I издање. Нови Сад: Футура; 2009.
2. Рамзин С. Приручник за комуналну хигијену. Загреб: Огњен Прица; 1966.
3. Кристофоровић-Илић М, Радовановић М, Вајагић Л, Крњетин С, Обркнежев Р, Јефтић З, и др. Комунална хигијена. Колунција З, уредник. Нови Сад: Прометеј; 1998.
4. Јаковљевић М, Пантовић М. Хемија, земљишта и вода. Београд: Научна књига; 1991.
5. Правилник о хигијенској исправности воде за пиће Службени лист СРЈ 42/98, 44/99; 1999.
6. Васиљевић К. Пестициди загађивачи вода. Заштита вода: Зборник радова Научно-стручног скупа са међународним учешћем Заштита вода '78; Београд; 1978. п. 85-78.
7. Митић ВН. Пестициди у пољопривреди и шумарству у Југославији 1990. Десато издање Табаковић Р, уредник. Београд: Привредни преглед; 1990.
8. Митић ВН. Пестициди у пољопривреди и шумарству у Југославији 1994. Десато издање Табаковић Р, уредник. Београд: Привредни преглед; 1994.
9. Правилник о начину узимања узорака и методама за лабораторијску анализу воде за пиће. Службени лист СФРЈ 33/87;1987.
10. Правилник о врстама и начину осматрања и испитивања квантитативних и квалитативних промена вода – Методе за физичко и хемијско испитивање вода. Службени лист СФРЈ 42/66;1966.
11. Златановић С. Распољивост водних ресурса у свету и код нас. Правни факултет: Београд; 2009.
12. Гаћеша С, Клашња М. Технологија воде и отпадних вода. Југословенско удружење пивара. Београд: Дуга; 1994.
13. Далмација Б, Клашња М, Агбаба Ј, Карловић Е, Пончевић С, Крчмар Д, и др. Далмација Б, уредник. Основи управљања отпадним водама. I издање. Нови Сад: Стојков; 2010.
14. Далмација Б, Тамаш З, Чукућ З, Клашња М, Гајин С, Кнежевић Т, и др. Квалитет воде за пиће–проблеми и решења. Далмација Б, уредник. Пестициди и органске материје. Нови Сад: Мала књига; 1998. п. 48–68.
15. Јокановић М. Токсикологија. Гавриловић М, уредник. Београд: Савремена администрација; 2001.

16. Јованчићевић Б, уредник. Дуготрајне органске загађујуће супстанце. Београд: Хемијски факултет; 2006.
17. Солдатовић Р. Токсикологија пестицида са аналитиком. Београд: Привредни преглед; 1980.
18. Jovančićević B, Antić M, Šolević T, Vrvić M, Kronimus A, Cchwarzbauer J. Investigation of interactions between surface water and petroleum type pollutant. *Environ Cci Pollut Res.* 2005;12(4):212-205.
19. Jovančićević B, Antić M, Ilić M, Vrvić M, Cchwarzbauer J. Petroleum pollutant degradation by surface water microorganisms. *Environ Cci Pollut Res.* 2006;13(5): 327-320.
20. Jovančićević B, Vrvić M, Cchwarzbauer J, Wehner H, Ccheeder G, Vitorović D. Organic-geochemical differentiation of petroleum-type pollutants and study of their fate in Danube alluvial sediments and corresponding water (Pančevo Oil Refinery, Serbia). *Water Air and Coil Pollution.* 2007;183 (1-4):238-225.
21. Деспић А. Основе електрохемије 2000. Београд: Завод за уџбенике и наставна средства; 2003.
22. Badosz T, editors. Activated carbon surfaces in environmental remediation. 1st edition. Americas: Academic press; 2006.
23. Inglezakis VJ, Pouloupoulos C, editors. Adsorption, ion Exchange and Catalysis. 1st edition. Elsevier; 2006.
24. Chingombe P, Caha B, Wakeman RJ. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *Journal Colloid Interface Ccience.* 2006;297(2):434-42.
25. Nakagawa K, Mukai CR, Cuzuki T, Tamon H. Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt. *Carbon.* 2003;41:831-823.
26. Girods P, Dufour A, Fierro V, Rogaume Y, Rogaume C, Zoulalian A, et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal Hazard Mater.* 2009;166(1):501-491.
27. Chiang H, Huang CP, Chiang PC. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere.* 2002;47(3):265-257.
28. Chaobin W, Yuelian P. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal.* 2010;156(1):24-11.
29. Pastor-Villegas J, Pastor-Valle JF, Meneses Rodriguez JM, Garcia M. Ctudy of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. *Journal Analytical Applied Pyrolysis.* 2006;76(1-2):108-103.

30. Tsai WT, Chang CY, Wang CY, Chang CF, Chien FC, Cun HF. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology*. 2001;78(2):208-203.
31. Girgis BC, El-Hendawy ANA. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002;52(2):117-105.
32. Gergova K, Eser C. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon*. 1996;34(7):888-879.
33. Heschel W, Klose E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*. 1995;74(12):1791-1786.
34. Nowicki P, Pietrzak R, Wachowska H. Adsorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. *Catalysis Today*. 2010;150(1-2):114-107.
35. Chalaby CC, Astarlioglu MGU, Artok L, Carici C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;88(1-3):134-126.
36. Fan M, Marshall W, Daugaard D, Brown RC. Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Bioresour Technol*. 2004;93(1):103-7.
37. Zabaniotou A, Ioannidou O. Evaluation of utilization of corn stalks for energy and carbon material production by using rapid pyrolysis at high temperature. *Fuel*. 2008;87(6):843-834.
38. Cayan E. Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2006;115(3):218-213.
39. Cavova D, Apak E, Ekinici E, Yardim F, Petrov N, Budinova T, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*. 2001;21(2):142-133.
40. Gergova K, Petrov N, Eser C. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994;32(4):702-693.
41. Yalcin N, Cevinc V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon*. 2000;38(14):1945-1943.
42. Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL. Adsorption of methylene blue onto bamboo - based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal Hazard Mater*. 2007;141(3):825-819.
43. Wu FC, Tseng RL, Juang RC. Pore structure and adsorption performance of the activated carbons from plum kernels. *Journal Hazard Mater*. 1999;69(3):302-287.

44. Centhilkumaar C, Varadarajan P, Porkod K, Cubbhuraam CV. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal Colloid Interface Science*. 2005;284(1):82-78.
45. Avom J, Mbadcam K, Noubactep C, Germain P. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons from palm-tree cobs. *Carbon*. 1997;35(3):369-365.
46. Cun G, Xu X. Sunflower Cstalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997;36(3):812-808.
47. Zhao XK, Yang GP, Gao XC. Studies on the sorption behaviors of nitrobenzene on marine sediments. *Chemosphere*. 2003;52(5):925-917.
48. Basibuyuk M, Forster CF. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) onto live activated sludge system. *Process Biochemistry*. 2003;38(9):1316-1311.
49. Ho YC, Chiang TH, Hsueh YM. Removal of basic dye from aqueous solutions using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*. 2005;40(1):124-119.
50. Nguyen-Thanh D, Badosz TJ. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfid. *Carbon*. 2005;43(2):367-359.
51. Calame II, Badosz TJ. Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001;240(1):258-252.
52. Мишовић Ј, Аст Т. Инструменталне методе хемијске анализе. Београд: Технолошко-металуршки факултет; 1981.
53. Тухтар Д. Загађење зрака и воде. Сарајево: Свјетлост; 1984.
54. Милосављевић С. Структурне инструменталне методе. Милосављевић С, Уредник. Гасна хроматографија. Београд: Хемијски факултет; 1994. п. 135–215.
55. Копечни М, Милоњић С, Јовановић В, Руварац А, Спирић А, Вишацки В. Хроматографија теоријски и практични аспекти. Милоњић С, уредник. Физичко-хемијски основи и класификација хроматографских метода. Београд: Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич” Винча; 1988. п. 11-44.
56. Миловановић Г. Хроматографске методе одвајања. Београд: Универзитет у Београду; 1985.
57. Мишовић Ј. Увод у хроматографију. Београд: Технолошко-металуршки факултет; 1981.
58. Михајловић М. Испитивање утицаја зеолита на квалитет комуналних отпадних вода. Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад: Зборник радова

Међународне конференције Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад; 2012 Април 2-5; Чачак; 2012. п. 105-102.

59. Правилник о санитарно техничким условима за испуштање отпадних вода у градску канализацију и новчаној накнади. Службени гласник општине Горњи Милановац 30/12;2012.
60. Правилник о опасним материјама у води. Службени гласник СРС 31/82;1982.
61. Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање. Службени гласник Републике Србије 67/11;2011.
62. Живковић Н. Збирка санитарних прописа СФРЈ и СРС са објашњењима. Службени лист СФРЈ Београд; 1985.
63. Почек Б, Вода за пиће. Миловановић С, Феликс Р, Ђуровић Б, уредници. Београд: Привредни преглед; 1990.
64. Ађански Љ, Далмација Б, Тамаш З. Припрема воде за пиће у светлу нових стандарда и норматива. Далмација Б, уредник. Примена активног угља у третману вода. Нови Сад: Мала књига; 1997. п. 144-167.
65. Нинковић М, Петровић Р, Лаушевић М. Removal of organochlorine pesticides from water using virgin and regenerated granular activated carbon. Journal of the Serbian Chemical Society. 2010;75(4):573-565.
66. Шчекић В. Анализа квалитета антрацита за потребе технолошких процеса филтрације воде. Истраживање и развој. 2010;35(2):69–65.
67. Clesceri L, Greenberg A E, Eaton A D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20Ed. Washington: American Public Health Association; 1998.
68. Chan A C Y, Afghan B K. Analysis of pesticides in water. Florida: Boca Raton; 1982.
69. Јовановић Д, Балаћ М, Царичић Г. Гасно-хроматографско одређивање органохлорних пестицида издвојених из воде применом различитих техника. Хемија и заштита животне средине: Зборник радова II Симпозијума „Хемија и заштита животне средине”; Врњачка Бања; 1993.
70. Бузаров Д. Одређивање органохлорних инсектицида и полихлорованих бифенила у акватичном екосистему. [магистарски рад]. Природно-математички факултет: Универзитет у Новом Саду; 1993.
71. <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/608.pdf>.
72. Далмација Б. Проблеми квалитета вода у републици Србији. Тодоровић М, Веселиновић Д, уредници. Хемија и заштита животне средине. Књига извода IV Југословенског симпозијума са међународним учешћем Хемија и заштита животне средине; 2001 Септембар 23-26; Зрењанин; 2001. п. 14-11.

73. Шчекић В, Богдановић Б. Перспективе примене антрацита из рудника „Вршка Чука” у пречишћавању воде за пиће. Рударски радови. 2001;2:76-74.
74. Castilla CM. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon. 2004;42(1):94-83.
75. Мариновић Д, Димитријевић Н, Савић М. Пречишћавање пијаћих вода преко активног угља. Милан Трумић, уредник. Еколошка истина '08: Зборник радова Научно-стручног скупа са међународним учешћем Еколошка истина '08; 2008 Јун 1-4; Сокобања; 2008. п. 371-366.
76. Мариновић Д, Савић М, Рашљанин Р. Квалитет воде реке Рашке од изворишта до ушћа у реку Ибар. Екологија, здравље, рад, спорт: Зборник апстракта I међународног конгреса Екологија, здравље, рад, спорт; 2006 Јун 8-11; Бања Лука; 2006.
77. Мариновић Д, Димитријевић Н, Савић М. Квалитет воде реке Рашке од изворишта до ушћа у реку Ибар. Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад: 37. међународна конференција Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад; 2007; Крушевац; 2007.
78. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Пречишћавање отпадних вода месне индустрије. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '09: Зборник радова 30. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '09; 2009 Октобар 7-10; Дрвенград; 2009. п. 220-215.
79. Мариновић Д, Рашљанин Р. Утицај отпадних вода Новог Пазара на квалитет реке Рашке. Раде Биочанин, уредник. Ризици и еко-безбедност у постмодерном амбијенту: Зборник радова I Научно-стручне конференције са међународним учешћем Ризици и еко-безбедност у постмодерном амбијенту; 2010 Јун 10-12; Нови Пазар; 2010. п. 452-447.
80. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д, Савић В, Николић-Вујачић В, Николић С. Утицај отпадних вода општине Рашке и Баљевца на квалитет реке Ибар. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '13: Зборник радова 34. међународног стручно-научног скупа Водовод и канализација '13; 2013 Октобар 15-18; Тара; 2013. п. 282-276.
81. Мариновић Д. Пречишћавање отпадних вода фабрика за производњу алкохолних пића преко активног угља. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '07: Зборник радова 28. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '07; 2007 Октобар 19-19; Тара; 2007. п. 184-173.
82. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Уклањање хептахлора активним угљем. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '09: Зборник радова 30. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '09; 2009 Октобар 7-10; Дрвенград; 2009. п. 226-221.

83. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Purification of waters and elimination of organochloric insecticides by means of active coal. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2010;75(4):586-575.
84. Цибулић В, Стаменковић Л. Пречишћавање градских отпадних вода адсорпцијом на хемијско-термички активираним тресету. Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад: Зборник радова међународне конференције Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад; 2010 Март 29-1Април; Суботица; 2010. п. 126-122.
85. Михајловић Б, Лакићевић М, Матић Ј. Филтерски и адсорпциони материјали, антрацит и гранулисани активни угаљ, у процесима пречишћавања отпадних вода из прехранбене индустрије. *Вода и санитарна техника*. 2008;38(4):74-57.
86. Li X, Zhang C, Liu J. Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism. *Mining Science and Technology*. 2010;20(5):781-778.
87. Qu J. Research progress of novel adsorption processes in water purification. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;20(1):13-1.
88. Ali I, Asim M, Kan TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2012;113:183-170.
89. Tang Z, Huang O, Yang Y, Zhu X, Fu H. Organochlorine pesticides in the lower reaches of Yangtze River: Occurrence, ecological risk and temporal trends. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013;87:97-89.
90. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Квантитативно испитивање органохлорних инсектицида у сеоским водоводима околине Краљева. *Квалитет вода*. 2009;7:65-63.
91. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Квалитет воде сеоских водовода, Нинослав Петровић, уредник. *Водовод и канализација '12: Зборник радова 33. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '12; 2012 Октобар 9-12; Вршац; 2012. п. 164-156.*
92. Мариновић Д, Радовановић Б. Effect of extraction agents on concentration of organochlorine pesticides in drinking water, *Ecology and Protection of the Environment*. 2000;7:100-93.
93. Calman J, Hameed B. Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1-3):819-814.
94. Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM, Ovelleiro JL. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*. 2008;71(1):106-97.
95. Feng J, Zhai M, Liu Q, Cun J, Guo J. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2011;74(8):2259-2252.

96. Barton CC, Evans MJB, Holland J, Koresh JE. Water and cyclohexane vapour adsorption on oxidized porous carbon. *Carbon*. 1984;22(3):272-265.
97. Zander AK, Chen JC, Cemmens MJ. Removal of hexachlorocyclohexane isomers from water by membrane extraction into oil. *Water Research*. 1992;26(2):137-129.
98. Jinxian X, Huijuan L, Jiuhui Q, Jia R, Haining L, Guoting L. Dieldrin and endrin removal from water triolein embedded absorbent. *Chinese Science Bulletin*. 2005;50(23):2700-2696.
99. Wan Y, Hu J, Liu J, An W, Tao C, Jia Z. Fate of DDT-related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe Basin, North China. *Marine Pollution Bulletin*. 2005;50(4):445-439.
100. Jusch A, Hartini WJH, Ali N, Endut A. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology*. 2011;102(9):5318-5312.
101. Мариновић Д. Гаснохроматографско одређивање органохлорних инсектицида у воду за пиће Краљева у периоду 1995-98. Хемија и заштита животне средине: Зборник радова III југословенског симпозијума Хемија и заштита животне средине; 1998 Октобар 6-9; Врњачка Бања; 1998.
102. Мариновић Д, Радовановић Б. Gaschromatographic investigation of organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls in drinking water of National park Kopaonik. *CHISA 98: 13 међународни конгрес хемичара и процесних инжењера*; 1998 Август 23-28; Праг; 1998.
103. Мариновић Д, Радовановић Б. Гаснохроматографско испитивање органохлорних инсектицида у неким водама у Србији. Зборник радова 16. конгреса хемичара и технолога Македоније; 1999 Октобар 29-30; Скопље; 1999. п. 670-667.
104. Мариновић Д, Покимица Н, Димитријевић Н, Савић М. Праћење концентрације органохлорних инсектицида у реци Ибар на профилу града Краљева. Заштита вода 2000: Зборник радова 29. конференције Заштите вода 2000; 2000 Јун 6-9; Матарушка Бања; 2000.
105. Мариновић Д. Гаснохроматографско одређивање органохлорних инсектицида у води за пиће Рашког округа. Зборник радова XV саветовања Српског хемијског друштва; Нови Сад; 2001.
106. Ioannidou OA, Zabaniotou AA, Stavropoulos GG, Islam A, Albanis TA. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere*. 2010;80(1):1336-1328.
107. Gupta VK, Gupta B, Rastogi A, Aqarwal C, Nayak A. Pesticides removal from wastewater by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water research*. 2011; 45(13):4055-4047.
108. Wu J, Luan T, Lan C, Lo TWH, Chan GYC. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water. *Food Control*. 2007;18(5):472-466.

109. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Пречишћавање отпадне воде и уклањање хексахлорциклохексана активним угљем. Звонимир Станковић, уредник. Еколошка истина '09: Зборник радова Научно-стручног скупа са међународним учешћем Еколошка истина '09; 2009 Мај 31-2 Април; Кладово; 2009. п. 107-104.
110. Gupta VK, Jain SK, Ali I, Chandra C, Agarwal S. Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. Water Research. 2002;36(10):2490-2483.
111. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Уклањање алдрина и ендрина активним угљем. Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад: Зборник радова међународне конференције Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад; 2010 Март 29-1Април; Суботица; 2010. п. 63-59.

14. ПРИЛОЗИ

14.1. ПРИЛОГ 1.

- Слика 1.1. Кружење воде у природи
(<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycleserbian.html>)
- Слика 3.1. Класификација површинске воде по Олегу Александровичу Алекину
(М. Пантовић, 1991.)
- Слика 6.1. Могући механизми токсичности ДДТ (М. Јокановић 2001.)
- Слика 8.1. Пресеци паковане (а), и капиларне (б) колоне (С. Милосављевић 1994.)
- Слика 8.2. Расподела паре неког једињења између течне и гасовите фазе у гасно хроматографској колони (С. Милосављевић 1994.)
- Слика 8.3. Гасни хроматограм трокомпонентне смеше (А+Б+Ц)
(С. Милосављевић 1994.)
- Слика 8.4. Шема стандардног гасног хроматографа (С. Милосављевић 1994.)
- Слика 9.1. Место узорковања отпадних вода ПИК „Таково”
- Слика 9.2. Место узорковања отпадних вода ЗЗ „Луново село”
- Слика 9.3. Експериментални модел са различитим активним угљевима
- Слика 9.4. Шема производње ГАУ са хемијском активацијом (З. Тамаш 1997.)
- Слика 9.5. Шема производње ГАУ са гасном активацијом (З. Тамаш 1997.)
- Слика 9.6. Ток процеса адсорпције у колони ГАУ и типична пробојна крива
(З. Тамаш 1997.)
- Слика 9.7. Хроматограм стандарда ОХИ на стакленој колони (а) и капиларној колони (б)
- Слика 10.1. Графички приказ рН вредности у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.2. Графички приказ концентрација нитрата (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.3. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.4. Графички приказ утроска KMnO_4 (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.5. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.6. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l), у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.7. Графички приказ концентрација гвожђа (mg/l) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.8. Графички приказ рН вредности у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.9. Графички приказ концентрација нитрата (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.10. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.11. Графички приказ утроска KMnO_4 (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.12. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води са црпне станице Конарево пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.13. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.14. Графички приказ концентрација гвожђа (mg/l) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.15. Графички приказ рН вредности у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.16. Графички приказ концентрација амонијак (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.17. Графички приказ утроска KMnO_4 (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.18. Графички приказ концентрација ХПК-а (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.19. Графички приказ концентрација БПК₀ (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.20. Графички приказ концентрација суспендованих материја (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.21. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.22. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.23. Графички приказ концентрација ТОЦ-а (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.24. Графички приказ концентрација ПАМ (mg/l) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.25. Графички приказ рН вредности у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.26. Графички приказ концентрација амонијака (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.27. Графички приказ утроска KMnO_4 (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.28. Графички приказ концентрација ХПК (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.29. Графички приказ концентрација БПК₀ (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.30. Графички приказ концентрација суспендованих материја (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.31. Графички приказ концентрација калцијума (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.32. Графички приказ концентрација магнезијума (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.33. Графички приказ концентрација ТОЦ (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.34. Графички приказ концентрација ПАМ (mg/l) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.35. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.36. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.37. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.38. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.39. Графички приказ концентрација диелдрина ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.40. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.41. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.42. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.43. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.44. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.45. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.46. Графички приказ концентрација диелдрин ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.47. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.48. Графички приказ концентрација ДДТ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са чесме у Заводу за јавно здравље, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.49. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) воде са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.50. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.51. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.52. Графички приказ концентрација алдрин ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.53. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.54. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.55. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.56. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.57. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.58. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.59. Графички приказ концентрација диелдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.60. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.61. Графички приказ концентрација ДДТ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.62. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.63. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково” пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.64. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.65. Графички приказ концентрација диелдрина ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.66. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.67. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.68. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.69. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.70. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.71. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.72. Графички приказ концентрација диелдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне
- Слика 10.73. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.74. Графички приказ концентрација ДДТ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.75. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.76. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.77. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.78. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.79. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.80. Графички приказ концентрација појединачних ОХИ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.81. Графички приказ концентрација α -ХЦХ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.82. Графички приказ концентрација линдана ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.83. Графички приказ концентрација хептахлора ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.84. Графички приказ концентрација алдрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Слика 10.85. Графички приказ концентрација диелдринa ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.86. Графички приказ концентрација ендрина ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Слика 10.87. Графички приказ концентрација ДДТ ($\mu\text{g/l}$) у спајкованој води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

14.2. ПРИЛОГ 2.

- Табела 4.1. Критеријуми квалитета воде
- Табела 4.2. Патогени микроорганизми који се могу наћи у води за пиће
- Табела 5.1. Загађивачи у отпадној води и њихов утицај на екосистем реципијента
- Табела 5.2. Поступци уклањања загађења отпадне воде
- Табела 6.1. Поређење вредности органских супстанци значајних за здравље у директивама ЕУ, смерницама СЗО, Правилника СРЈ и предлогу Комисије за праћење утицаја животне средине на здравље
- Табела 6.2. Поређење вредности пестицида значајних за здравље у директивама ЕУ, смерницама СЗО, Правилнику СРЈ и предлогу Комисије за праћење утицаја животне средине на здравље
- Табела 6.3. Подела пестицида према токсичности коју препоручује СЗО
- Табела 6.4. Светска потрошња пестицида и предвиђање потрошње (GIFAP, 1983)
- Табела 9.1. Спецификација карактеристика активног угља KRF
- Табела 9.2. Спецификација карактеристика активног угља K-81/B
- Табела 9.3. Спецификација карактеристика активног угља NORIT ROW-0.8
- Табела 9.4. Стандардне врсте AQUA CORB активних угљева за третман воде
- Табела 9.5. Адсорпционе карактеристике коришћених активних угљева
- Табела 10.1. Физичко-хемијске карактеристике испитиваних узорака вода
- Табела 10.2. Резултати физичко-хемијске анализе воде за пиће узорковане у Заводу за јавно здравље и Конареву, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Табела 10.3. Резултати физичко-хемијске анализе отпадне воде узорковане у ПИК „Таково” и ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Табела 10.4. Резултати анализе појединачних ОХИ у води за пиће и спајкованој води за пиће са чесме у Заводу за јавно здравље Краљево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Табела 10.5. Резултати анализе појединачних ОХИ у води за пиће и спајкованој води за пиће са црпне станице Конарево, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела

- Табела 10.6. Резултати анализе појединачних ОХИ у отпадној и спајкованој отпадној води ПИК „Таково”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Табела 10.7. Резултати анализе појединачних ОХИ у отпадној и спајкованој отпадној води ЗЗ „Луново село”, пре и после пропуштања кроз колоне експерименталног модела
- Табела 10.8. Токсичност опасних материја у води за пиће и отпадним водама

14.3. ПРИЛОГ 3.

	Енглески	Српски
ОХИ	organochlorine insecticides	органохлорни инсектициди
ДДТ	dihlorodifenil trichloroethane	Дихлородифенил-трихлоретан
α -ХЦХ	alpha-heksahloro cyclohexane	алфа-хексахлоро циклохексан
МДК	maximum permissible concentration	максимална дозвољена концентрација
ЕУ	The European Union	Европска унија
УН	United Nations	Уједињене нације
ЛЦ ₅₀	mean lethal concentration	средња смртна концентрација
ЛД ₅₀	mean lethal dose	средња смртна доза
WХО	guidelines for drinking water quality, global health community	смернице квалитета воде за пиће, Светске здравствене заједнице
ECD GL	EC directive, the guide level concentrations	директиве Европске заједнице, водич нивоа концентрација
ECD MAC	EC directive, the maximum acceptable concentration	директиве Европске заједнице, максимално прихватљиве концентрације
IARC	International Agency for Research on Cancer	Интернационална агенција за истраживање карцинома
СЗО	World Health Organization	Светска здравствена организација
ТОЦ	total organic carbon	укупни органски угљеник
MF	membrane filters	мембран филтри
MPN	Most probable number of bacteria	највероватнији број бактерија
ЕРА	Agency for Environmental Protection	Агенција за заштиту животне средине
ICRP	International Commission on Radiation Protection	Међународна комисија за заштиту од зрачења
ГДП	Gross domestic product	брuto друштвеног производа
БПК	biochemical oxygen consumption	биохемијска потрошња кисеоника
ХПК	chemical oxygen consumption	хемијска потрошња кисеоника
СМ	Dry metter	сува метерија
оСМ	organic dry matter	органска сува материја
ЕС	population equivalent	еквивалент становника
ТОХ	total organic halides	укупни органски халогениди
ГАВА	γ -aminobutyric acid	Г-аминобутерне киселине

АТР	adenosine three phosphate	аденозин-трифосфат
ГАЦ	granulovan activated carbon	гранулован активни угаљ
ПАУ	powdered activated carbon	прашкаст активни угаљ
HPLC	liquid chromatography	течна хроматографија
GC	gas chromatography	гасна хроматографија
GCC	gas solid chromatography	гасно-чврста хроматографија
GLC	gas liquid chromatography	гасно-течна хроматографија
FID	flame-ionization detector	пламено-јонизациони детектор
ECD	with electron capture detector	детектор са захватом електрона
AFID	with alkaline flame detector	детектор са алкалним пламеном
ПИК	Agricultural Industrial Complex	Пољопривредно-индустријски комбинат
ЗЗ	Cooperative	Земљорадничка задруга
ВМК	validated methods of home	валидоване методе куће
ПАМ	surfactants	површински активне материје
EDTA	ethylene-diamin-tetraacetic acid	етилен-диамин-тетрасирћетна киселина
ЗЈЗ	Department of public health	Завод за јавно здравље

15. БИОГРАФИЈА



Драган Мариновић је рођен 26. 4. 1962. године у Биограду на мору. Основну и средњу школу завршио је у Краљеву. Уписао је студије хемије на Природно-математичком факултету у Београду школске 1981/82. године и дипломирао 6. 9. 1985. године на Одсеку за хемијске и физичко-хемијске науке Природно-математичког факултета, одбраном дипломског рада под називом „Хидропиролиза керогена старих седимената”.

Школске 1996/97. године уписао је магистарске академске студије на Природно-математичком факултету у Нишу и 14. 6. 2004. године одбранио магистарску тезу под називом „Испитивање органохлорних инсектицида и полихлорованих бифенила у неким водама за пиће, хроматографским методама”, и стекао академско звање магистар хемијских наука.

Живи у Краљеву и ради у Заводу за јавно здравље као шеф Хемијског одељења. У Заводу ради 20 година на гасном хроматографу на пословима анализе пијаће, површинске и отпадне воде, намирница и ваздуха.

Аутор је 21 научно-стручног рада. Учесник је многих пројеката.

1. Магистарски рад

- 1.1. Мариновић Д. Испитивање органохлорних инсектицида и полихлорованих бифенила у неким водама за пиће хроматографским методама [магистарски рад]. Природно-математички факултет: Универзитет у Нишу; 2004.

2. Научно-стручни радови

Радови у часописима међународног значаја:

- 2.1. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Purification of waters and elimination of organochloric insecticides by means of active coal. Journal of the Serbian Chemical Society. 2010;75(4):586-575.

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у целини:

- 2.2. Мариновић Д. Гаснохроматографско одређивање органохлорних инсектицида у воду за пиће Краљева у периоду 1995-98. Хемија и заштита животне средине: Зборник радова III југословенског симпозијума Хемија и заштита животне средине; 1998 Октобар 6-9; Врњачка Бања; 1998.
- 2.3. Мариновић Д, Радовановић Б. Гаснохроматографско испитивање органохлорних инсектицида у неким водама у Србији. Зборник радова 16. конгреса хемичара и технолога Македоније; 1999 Октобар 29-30; Скопље; 1999. п. 670-667.
- 2.4. Мариновић Д, Радовановић Б. Effect of extraction agents on concentration of organochlorine pesticides in drinking water, Ecology and Protection of the Environment. 2000;7:100-93.
- 2.5. Мариновић Д. Гаснохроматографско одређивање органохлорних инсектицида у води за пиће Рашког округа. Зборник радова XV саветовања Српског хемијског друштва; Нови Сад; 2001.
- 2.6. Мариновић Д, Радовановић Б. Утицај додатог органохлорног инсектицида и хлора на квалитет дестилате, редестилате и дејонизоване воде. Тодоровић М, Веселиновић Д, уредници. Хемија и заштита животне средине: Књига извода IV Југословенског симпозијума Хемија и заштита животне средине; 2001 Септембар 23-26; Зрењанин; 2001. п. 111-109.
- 2.7. Мариновић Д. Пречишћавање отпадних вода фабрика за производњу алкохолних пића преко активног угља. Нинслав Петровић, уредник. Водовод и канализација '07: Зборник радова 28. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '07; 2007 Октобар 19-19; Тара; 2007. п. 184-173.
- 2.8. Мариновић Д, Димитријевић Н, Савић М. Пречишћавање пијаћих вода преко активног угља. Милан Трумић, уредник. Еколошка истина '08: Зборник радова

Научно-стручног скупа са међународним учешћем Еколошка истина '08; 2008 Јун 1-4; Сокобања; 2008. п. 371-366.

- 2.9. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Пречишћавање отпадне воде и уклањање хексахлорциклохексана активним угљем. Звонимир Станковић, уредник. Еколошка истина '09: Зборник радова Научно-стручног скупа са међународним учешћем Еколошка истина '09; 2009 Мај 31-2 Април; Кладово; 2009. п. 107-104.
- 2.10. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Квантитативно испитивање органохлорних инсектицида у сеоским водоводима околине Краљева. Квалитет вода. 2009;7:65-63.
- 2.11. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Пречишћавање отпадних вода месне индустрије. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '09: Зборник радова 30. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '09; 2009 Октобар 7-10; Дрвенград; 2009. п. 220-215.
- 2.12. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Уклањање хептахлора активним угљем. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '09: Зборник радова 30. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '09; 2009 Октобар 7-10; Дрвенград; 2009. п. 226-221.
- 2.13. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Уклањање алдрина и ендрина активним угљем. Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад: Зборник радова међународне конференције Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад; 2010 Март 29-1Април; Суботица; 2010. п. 63-59.
- 2.14. Мариновић Д, Рашљанин Р. Утицај отпадних вода Новог Пазара на квалитет реке Рашке. Раде Биочанин, уредник. Ризици и еко-безбедност у постмодерном амбијенту: Зборник радова I научно-стручне конференције са међународним учешћем Ризици и еко-безбедност у постмодерном амбијенту; 2010 Јун 10-12; Нови Пазар; 2010. п. 452-447.
- 2.15. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д. Квалитет воде сеоских водовода, Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '12: Зборник радова 33. стручно-научног скупа са међународним учешћем Водовод и канализација '12; 2012 Октобар 9-12; Вршац; 2012. п. 164-156.
- 2.16. Мариновић Д, Стојановић М, Поповић Д, Савић В, Николић-Вујачић В, Николић С. Утицај отпадних вода општине Рашке и Баљевца на квалитет реке Ибар. Нинослав Петровић, уредник. Водовод и канализација '13: Зборник радова 34. међународног стручно-научног скупа Водовод и канализација '13; 2013 Октобар 15-18; Тара; 2013. п. 282-276.

Радови саопштени на скупу националног значаја штампани у целини:

- 2.17. Мариновић Д, Радовановић Б, Мишић З. Анализа органохлорних инсектицида у кондензату дуванског дима методом гасне хроматографије. Томислав Поповић, уредник. I југословенско саветовање о производњи и преради дувана: Зборник радова I југословенског саветовања о производњи и преради дувана; 1995 Септембар 19-20; Ниш; 1995. п. 74-70.
- 2.18. Мариновић Д, Покимица Н, Димитријевић Н, Савић М. Праћење концентрације органохлорних инсектицида у реци Ибар на профили града Краљева. Заштита вода 2000: Зборник радова 29. конференције Заштите вода 2000; 2000 Јун 6-9; Матарушка Бања; 2000.

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у изводу:

- 2.19. Мариновић Д, Радовановић Б. Gaschromatographic investigation of organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyls in drinking water of National park Kopaonik. СНСА 98: 13 међународни конгрес хемичара и процесних инжињера; 1998 Август 23-28; Праг; 1998.
- 2.20. Мариновић Д, Савић М, Рашљанин Р. Квалитет воде реке Рашке од изворишта до ушћа у реку Ибар. Екологија, здравље, рад, спорт: Зборник апстракт I међународног конгреса Екологија, здравље, рад, спорт; 2006 Јун 8-11; Бања Лука; 2006.
- 2.21. Мариновић Д, Димитријевић Н, Савић М. Квалитет воде реке Рашке од изворишта до ушћа у реку Ибар. Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад: 37. међународна конференција Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад; 2007; Крушевац; 2007.

16. ИЗЈАВЕ АУТОРА



Прилог 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Нови квантитативни критеријуми процене степена загађења животне средине водама са органохлорним инсектицидима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација, ни у целини, ни у деловима, није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

У Нишу, 26.12.2013.

Аутор дисертације:
мр Мариновић Драган

Потпис докторанда:

Мариновић Драган



Прилог 2.

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Име и презиме аутора:

Драган Мариновић

Студијски програм:

Докторске академске студије

Наслов рада:

Нови квантитативни критеријуми процене степена загађења животне средине водама са органохлорним инсектицидима

Ментор:

др Марина Стојановић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 26.12.2013.

Аутор дисертације:

мр Драган Мариновић

Потпис докторанда:

Мариновић Драган



Прилог 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла” да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Нови квантитативни критеријуми процене степена загађења животне средине водама са органохлорним инсектицидима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство - некомерцијално - без прераде
4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
5. Ауторство - без прераде
6. Ауторство - делити под истим условима

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; кратак опис лиценци је у наставку текста).

У Нишу, 26.12.2013.

Аутор дисертације:
мр Драган Мариновић

Потпис докторанда:

Dragan Marinkovic