

ČASOPIS AGENCIJE ZA VODNO PODRUČJE RIJEKE SAVE SARAJEVO

2010
Godina XIV
72



UVODNIK

D. Hrkaš
UVODNIK

KORIŠTENJE VODA

H. Kalajdžisalihović, H. Milišić
UTICAJ TRENJA NA POJAVU HIDRAULIČKOG UDARA

H. Kalajdžisalihović, H. Milišić
VODNI KAZAN KAO MJERA ZAŠTITE
OD HIDRAULIČKOG UDARA

T. Kupusović
UTICAJ VJEŠTAČKIH VODNIH AKUMULACIJA
NA OKOLIŠ I ZDRAVLJE LJUDI

ZAŠTITA VODA

D. Sedić
TEHNIKA PRIPREME UZORAKA
EKSTRAKCIJOM NA ČVRSTOJ FAZI

S. Džino
VERIFIKACIJA STANDARDNE EPA 8141A METODE
ZA ODREĐIVANJE HLORPIRIFOSA I HLORFENINFOSA
TEHNIKOM GASNE HROMATOGRAFIJE
NA FPD DETEKTORU

M. Popović
PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA
GRANULARNIM MULJEM – III DIO

ODRŽIVI RAZVOJ

H. Resulović
TEHNOGENA TLA – ANTROPOGENIZACIJE
U FUNKCIJI BILJNE PROIZVODNJE

UPUTE AUTORIMA



Autor kolor fotografija u ovom broju je dipl. oec. Sead Kumašin iz Sarajeva.

Fotografije su snimljene na rijeci Uni u ljeto 2009. godine.

"VODA I MI"

**Časopis Agencije za vodno
područje rijeke Save Sarajevo**

<http://www.voda.ba>

Izdavač:

Agencija za vodno područje rijeke Save
Sarajevo, ul. Grbavička 4/III

Telefon: ++387 33 56 54 00

Fax: ++387 33 56 54 23

E-mail: dilista@voda.ba

Glavna urednica:

Dilista Hrkaš, dipl. žurn.

Savjet časopisa: Predsjednik: Sejad Delić, direktor AVP Sava; članovi: Ivo Vincetić, predsjednik Upravnog odbora AVP Sava i Behija Hadžihajdarević, član Upravnog odbora AVP Sava.

Redakcioni odbor časopisa: Dilista Hrkaš, dipl. žurnalist, predsjednik; članovi: Mirsad Lončarević, dipl. ing. građ., Aida Salahović, dipl. ekonomist, Elmedin Hadrović, dipl. pravnik, mr Anisa Čičić Močić, dipl. biolog, Haris Fišeković, dipl. ing. građ. i mr Sanela Džino, dipl. hemičar.

Idejno rješenje korica: DTP STUDIO Studentska štamparija Sarajevo

Priprema za štampu i filmovanje: KKDD d.o.o. Sarajevo

Štampa: PETRY d.o.o. Sarajevo

Časopis "Voda i mi" registrovan je kod Ministarstva obrazovanja, nauke i informisanja Kantona Sarajevo pod rednim brojem: 11-06-40-41/01 od 12. 03. 2001. godine.

POŠTOVANI ČITAOCI,

O

vim uvodnikom ćemo vas upoznati sa promjenama koje ćete vjerovatno i sami uočavati u ovom i narednim brojevima našeg časopisa.

Naime, prije izvjesnog vremena u AVP Sava se počelo razmišljati o nekim izmjenama u sadržaju ovog časopisa u cilju njegovog poboljšanja, ali i boljeg predstavljanja rada i djelatnosti Agencije. U tom pravcu Upravni odbor Agencije je imenovao novi Savjet časopisa: Sejad Delić, predsjednik, Ivo Vincetić i Behija Hadžihajdarević, članovi, sa zadatkom da formiraju novi Redakcijski odbor koji će se konkretnim zaduženjima obavezati na ostvarivanju ranije pomenutog cilja. Na prvoj sjednici novoizabranog Savjeta časopisa imenovan je Redakcijski odbor od 7 članova čija imena se nalaze u impresumu već od ovog broja.

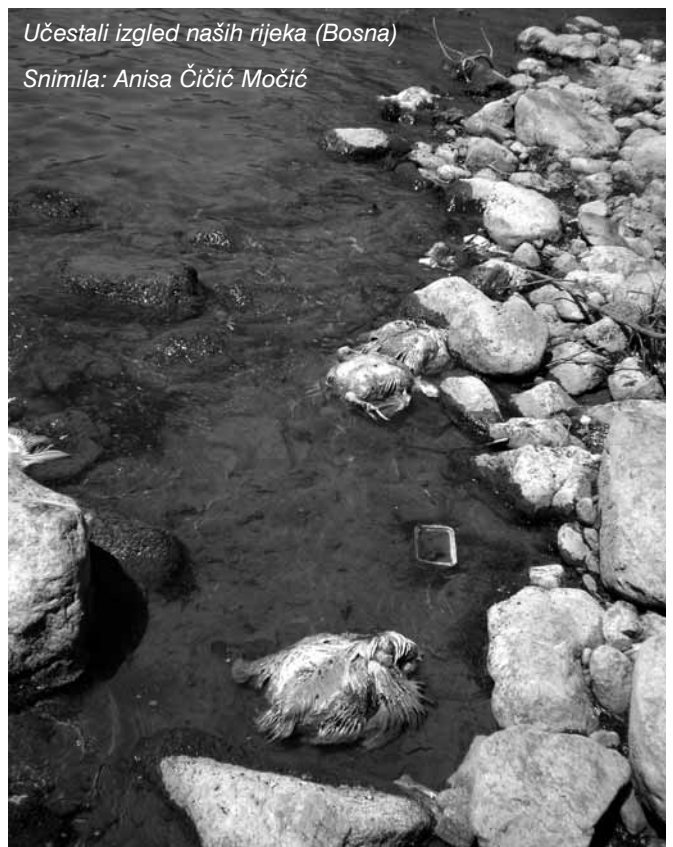
U augustu je potom održan prvi sastanak novoimenovane Redakcije, na kojem je, pored ostalog, dogovoreno da se sačini uputstvo autorima o izgledu i sadržaju tekstova koji će se objavljivati u časopisu, te da se od narednog broja (73) to uputstvo i primjenjuje. Ovaj broj će još djelimično biti "po starom", obzirom da su tekstovi ranije pristigli, pa nisu u skladu sa Uputstvom koje objavljujemo na kraju ovog broja. Ono što je novo već u ovom broju, jeste smanjeni obim strana časopisa, odnosno ranije je časopis izlazio na minimalno 60 a maksimalno 80 strana, dok je taj omjer sada 40-60. Isto tako, tekstove iz ovog broja je novoformirani Redakcioni odbor pregledao i uz određene korekcije "pustio" u štampu.

Sama koncepcija časopisa sa rubrikama i grafičkim izgledom neće se mijenjati vjerovatno do nekih boljih vremena kada bude bilo više sredstava za ovaj oblik vodnih aktivnosti.

Ono što također smatram važnim napomenuti u promjenama je i broj primjeraka, tj. tiraž časopisa koji se smanjuje, jer je ocijenjeno da danas već mnogi naši čitatelji imaju pristup internetu, a na našoj web strani: www.voda.ba nalaze se svi brojevi počev od

Učestali izgled naših rijeka (Bosna)

Snimila: Anisa Čičić Močić



broja 31, te se mogu ne samo pročitati nego i odštampati ako to nekome treba.

Mi u Redakciji, odnosno u Agenciji očekujemo da će ove promjene biti kvalitativne prirode i da će biti prije svega na zadovoljstvo naših čitalaca, a je li tome tako, očekujemo da nam javite pismeno, mailom ili kako je to vama jednostavnije. U svakom slučaju, mi nastavljamo saradnju sa vama i molimo da nam ne zamjerite ovoliko kašnjenje u izlaženju ovog broja uzrokovano navedenim i nekim drugim razlozima.

HRKAŠ

Autori su u cjelosti odgovorni za sadržaj i kvalitet članaka.

UTICAJ TRENJA NA POJAVU HIDRAULIČKOG UDARA SA PRIMJEROM HE “VRANDUK”

1. SAŽETAK

U ovom radu biće predstavljen numerički proračun maksimalnih pritisaka na tlačnom cjevovodu projektovane HE “VRANDUK” za manevar zatvaranja predturbinskog zatvarača za 25 sec. Poseban akcenat bit će dat na trenje u cjevovodu kao negativan efekat pojave maksimalnih pritisaka.

Bit će date:

- Teorijske osnove **nestacionarnog trenja** u cilju daljeg poboljšavanja tačnosti rješenja numeričkih proračuna pojave hidrauličkog udara.
- Teorijski pristup i prikaz rezultata proračuna **metodom karakteristika** – jednom od metoda rješavanja hiperboličkih diferencijalnih jednačina hidrauličkog udara poboljšanog aproksimacijom trenja kvazistacionarnim trenjem.

Ključne riječi: prelazni procesi, hidraulički udar, metoda karakteristika, nestacionarno trenje

2. UVOD

U mnogim tehničkim sistemima u kojima je voda radni fluid odigravaju se različite vrste prelaznih pro-

cesa, tokom kojih dolazi do značajnih promjena projektovanih radnih parametara sistema. Pod pojmom prelazni **proces** se podrazumijeva proces koji se odvija u nekom fizičkom sistemu za vrijeme prelaska sistema iz jednog stacionarnog stanja u drugo stacionarno stanje.

Nagla i nekontrolisana promjena projektovanih parametara sistema može uticati na sigurnost i pouzdanost u radu fizičkog sistema, kao i radni vijek postrojenja. Prelazni procesi se javljaju u širokom spektru industrijskih procesa koje uključuju hidro i termo energetiku, sisteme vodosnabdijevanja i kanalizacije, industriju za proizvodnju nafte i zemnog gasa, hemijsku industriju itd.

Pri nagloj promjeni režima rada hidrauličkih turbomašina usljed njihovog ispada iz pogona (nepažljivo rukovanje, havarija ili nestanak električne energije), redovnom uključivanju i isključivanju turbopumpi iz pogona, puštanju u rad i regulisanju vodnih turbina, pri naglom zatvaranju i otvaranju regulacionih ventila dolazi do nagle promjene brzine strujanja fluida u dovodnim i odvodnim cjevovodima hidroenergetskih postrojenja.

Kao posljedica ovih promjena formira se talas nadpritiska ili podpritiska koji se kroz protočni trakt hidrauličkog sistema prenosi brzinom bliskoj brzini

zvuka. Intenzitet talasa pritiska može biti takav da može da dovede do ozbiljnih smetnji u radu hidropostrojenja, izazove značajna oštećenja pa čak i havariju elemenata sistema.

Hidraulički udar predstavlja fenomen koji je sinonim za nestacionarno strujanje u cjevovodima. On je dobio ime zbog udarnog dejstva pritiskog talasa, koji se javlja tokom trajanja prelaznog procesa. Hidraulički udar je pojava koja se često dešava i u kućanskim aparatima npr. naglo zatvaranje ventila u veš mašini.

Sa druge strane veoma niska vrijednost pritiska može izazvati pojavu parne kavitacije, najčešće na granicama sistema i najvišim tačkama cjevovoda, formiranje parnih čepova i mogućnost razdvajanja strujnog toka fluida u cjevovodu. Kada talas nadpritiska naiđe na parni mjehur dolazi do narušavanja ravnoteže sila na njegovoj površini koja dovodi do njegovog raspada. Raspad parnih mjehurova može izazvati velike pritiske koji se superponiraju sa nadpritisnim talasom i zajedno sa njim mogu izazvati ozbiljne smetnje vezane za pouzdan rad hidrauličkog sistema.

Takođe, usljed promjenljive brzine strujanja, koeficijent trenja nema konstantnu vrijednost već se mijenja tokom trajanja prelaznog procesa i zahtijeva uvođenje posebnog modela za njegovo izračunavanje.

3. OSNOVNE JEDNAČINE HIDRAULIČKOG UDARA

Matematski model pojave hidrauličkog udara opisan je slijedećim jednačinama:

Jednačina kontinuiteta

$$\frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial x} + g \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{\lambda}{2D} V |V| = 0 \quad (1)$$

Dinamička jednačina

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} + V \frac{\partial \Pi}{\partial x} - V \sin \alpha + \frac{a^2}{g} \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

Zanemarenjem konvektivnih članova u jednačinama (1) i (2), te napisano u matricnoj formi dobije se slijedeća jednačina:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{Bmatrix} V \\ \Pi \end{Bmatrix} + [B] \frac{\partial}{\partial x} \begin{Bmatrix} V \\ \Pi \end{Bmatrix} + \{C\} = 0 \quad (3)$$

gdje je:

$$B = \begin{bmatrix} V & g \\ a^2/g & V \end{bmatrix} \quad C = \begin{Bmatrix} \frac{\lambda}{2D} V |V| \\ -V \sin \alpha \end{Bmatrix}$$

Lako se može pokazati da su sopstvene vrijednosti matrice **B** međusobno različite, pa proizilazi da se radi o hiperboličkom tipu jednačina. Potpune jednačine hidrauličkog udara primjenjene na složene probleme nemaju analitičko rješenje pa je sve češća upotreba numeričkih modela pri rješavanju ovih jednačina u odnosu na do sada korištene približne grafičke metode.

Dalje će biti opisana metoda karakteristika, kao jedna od najčešće korištenih.

4. NUMERIČKI MODEL

4. 1. Metoda karakteristika

Numerički model hidrauličkog udara zasniva se na primjeni metode karakteristika. Osnova ove metode je da se hiperboličke jednačine, koje su parcijalne, svedu na obične diferencijalne jednačine, koje će u tom slučaju biti zadovoljene duž određenih linija u ravni (x,t) , koje nazivamo karakteristike. Kako postoje dvije realne sopstvene vrijednosti matrice **B**, postoje i dvije familije krivih linija koje nazivamo karakteristikama.

Osnovne jednačine (1) i (2) se mogu linearno kombinovati, pa pišemo:

$$(1) + \chi(2) = L = \chi \left[\left(V + \frac{g}{\chi} \right) \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{\partial \Pi}{\partial t} \right] + \left[\left(V + \chi \frac{a^2}{g} \right) \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial t} \right] + \frac{\lambda V |V|}{2D} - \chi V \sin \alpha = 0 \quad (4)$$

Sistem od dvije jednačine se dobiva za bilo koje vrijednosti parametra χ , a značajne su samo one vrijednosti parametra χ kada vrijednosti u uglatim zagradama postaju totalni izvodi.

u tom slučaju je: $\frac{dx}{dt} = V \pm a$; $\chi = \pm \frac{g}{a}$;

Zbog zanemarive vrijednosti veličine **V** u odnosu na **a**, možemo napisati:

$$\frac{dx}{dt} = \pm a$$

što bi se također dobilo kada bi izvođenje započeli sa linearnom kombinacijom jednačine (3) tj. kada bi zanemarili konvektivne članove brzine promjene pritiska i ubrzanja.

Konačno se dobiju dvije, odnosno par običnih diferencijalnih jednačina koje označavamo sa C^+ i C^- :

$$\frac{d\Pi}{dt} + \frac{a}{g} \frac{dV}{dt} + \frac{\lambda a V |V|}{2gD} - V \sin \alpha = 0 \Big\} C^+ \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d\Pi}{dt} + \frac{a}{g} \frac{dV}{dt} + \frac{\lambda a V |V|}{2gD} + V \sin \alpha = 0 \end{aligned} \right\} C^- \quad (6)$$

Jednačine (5) i (6) moraju se posmatrati zajedno, jer su izvedene pod uslovom da se promjena dešava duž karakteristika.

gdje je:

- Π – pijeziometarska kota
- a – brzina propagacije elastičnog talasa u ograničenoj sredini
- V – brzina strujanja fluida
- g – gravitaciono ubrzanje
- λ – koeficijent otpora trenja
- D – unutrašnji prečnik cjevovoda
- t – vrijeme
- α – nagib cjevovoda

4. 2. Numerička šema metode karakteristika

Numeričkom mrežom, (**slika 1.**) definisaćemo standardni model hidrauličkog udara. Sa obrazloženjem da je $V \ll a$ zanemarujemo brzinu strujanja fluida, V . Prostorni priraštaji su jednaki i njih izabiremo. Izborom $\Delta t = \Delta x/a$ osiguravamo povezanost karakteristika sa prostornim tačkama (čvorovima) mreže, (**slika 2.**), iz čega proizilazi da su i vremenski priraštaji jednaki.

Jednačine (5) i (6) mogu se napisati kao:

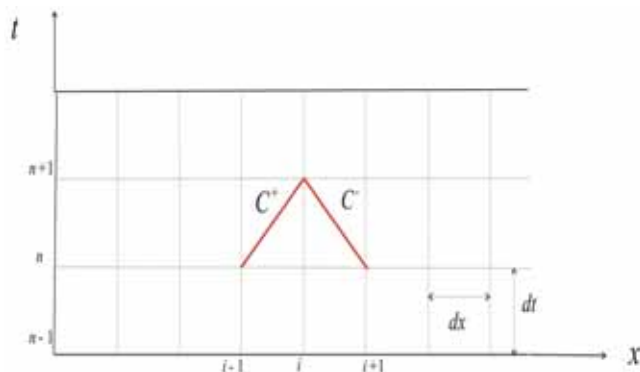
$$\frac{d}{dt} \left(\pm \Pi + \frac{a}{g} V \right) + \lambda \frac{a}{D} \frac{V |V|}{2g} \mp V \sin \alpha = 0 \quad (7)$$

i integraliti duž linija karakteristika.

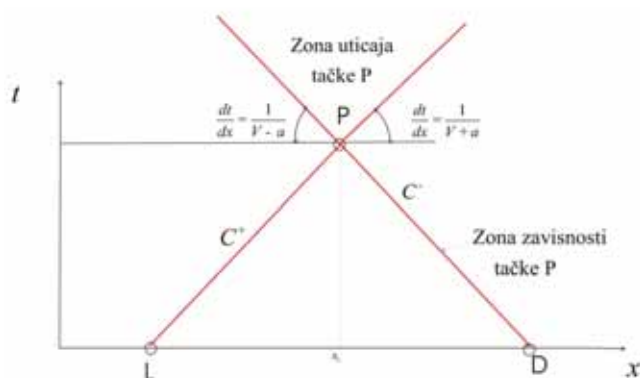
Na koncu, integraleći duž pozitivne C^+ i negativne C^- karakteristike uzimajući Eulerovu približnu integraciju člana sa trenjem, posmatrajući numeričku mrežu, (**slika 1.**) dobivamo:

$$\left. \begin{aligned} \Pi_i^{n+1} - \Pi_{i-1}^n + \frac{a}{g} (V_i^{n+1} - V_{i-1}^n) + \\ + \frac{\lambda \Delta x}{2gD} V_{i-1}^n |V_{i-1}^n| - \Delta t V_{i-1}^n \sin \alpha = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \Pi_i^{n+1} - \Pi_{i+1}^n - \frac{a}{g} (V_i^{n+1} - V_{i+1}^n) - \\ - \frac{\lambda \Delta x}{2gD} V_{i+1}^n |V_{i+1}^n| - \Delta t V_{i+1}^n \sin \alpha = 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$



Slika 1. Numerička mreža



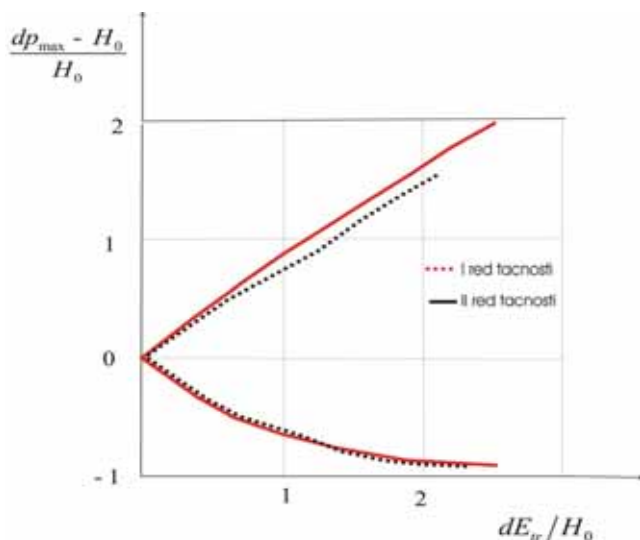
Slika 2. Linije karakteristika sa zonom uticaja i zonom zavisnosti

Zanemarenjem člana sa trenjem u hidrotehničkoj praksi ostvaruje se dodatna sigurnost. To nije slučaj u svim pojavama tečenja, te je neophodno proanalizirati uticaj trenja na prelazne režime tečenja, kako bi se definisao njegov značaj.

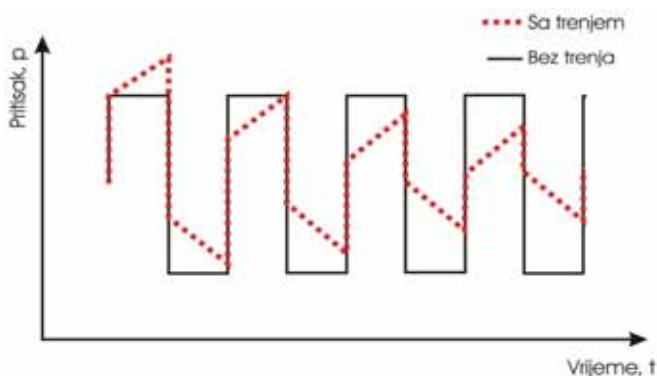
Kod hidrauličkog udara značajnije trenje cjevovoda tj. značajniji gubici pritiska u stacionarnim uslovima dovode do pojave većih pritisaka na zatvaraču, pa proračun sa zanemarenjem trenja nikako ne može biti prihvatljiv. Kod rezervoara (uzvodnog kraja cjevovoda) pritisci postaju manji nego je to slučaj da se trenje u proračunu zanemari, (**slika 3.**)

U jednačinama (8) i (9), eksplicitna aproksimacija člana sa trenjem dovodi jednačine u uslovnu stabilnost. Kriterij stabilnosti u ovom slučaju glasi da gubitak pritiska na trenje u stacionarnim uslovima ne smije prelaziti vrijednost denivelacije uzvodnog i nizvodnog kraja cijevi, a što je u najvećoj mjeri zadovoljeno za hidrotehničke probleme.

Drugi problem tačnosti proračuna se javlja već kada gubitak pritiska na trenje prelazi 5% vrijednosti denivelacije uzvodnog i nizvodnog kraja cijevi [8]. U ovom slučaju se dešava da sračunate promjene pritiska prelaze 10% tačne vrijednosti istih. Ovo se može prevazići smanjenjem dužine dionice cijevi ili boljom aproksimacijom člana sa trenjem.



Slika 3. Prikaz povećanja pritiska na zatvaraču usljed trenja (gornje krive) i smanjenja pritiska na uzvodnom kraju (donje krive) u odnosu na proračunski model bez trenja



Slika 4. Pritisci u presjeku kod zatvarača za slučaj naglog i potpunog zatvaranja zatvarača na nizvodnom kraju za model sa trenjem i bez trenja

5. MATEMATSKO MODELIRANJE TRENJA

5.1. Stacionarno trenje

Postoji više načina da se sila trenja, odnosno linijski gubitci energije parametrizuju. Pored Darsi-Vajsbahovog koeficijenta trenja λ , koji se najčešće koristi, u upotrebi su i zavisnosti prema nekim drugim autorima: Hazen-Vilijams, Maning, Šezi i drugi.

Ovaj koeficijent zavisi od karakteristika unutrašnje obloge cijevi, prečnika, temperature i viskoznosti fluida, te režima tečenja. Pokazatelj režima tečenja je Reynoldsov broj Re . Nakon dosta opita raznih autora: Nikuradze, Šlihting, Miler, eksperimentalni podaci se ne poklapaju baš u dobroj mjeri sa karakteristikama komercijalnih cijevi, a jednačina koja najbolje odgovara je Kolbruk-Vajtova jednačina i glasi:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \log \left(\frac{k}{3,7D} + \frac{2,51}{\sqrt{\lambda} Re} \right) \quad (10)$$

5. 2. Kvazistacionarno trenje

Jednačina (10) odgovara stacionarnim uslovima linijskih gubitaka energije na cjevovodu, međutim kada je riječ o prelaznim režimima, tačniji proračun se provodi sa kvazistacionarnim trenjem. Tada jednačine (8) i (9) za slučaj horizontalnog cjevovoda postaju:

$$\left. \begin{aligned} \Pi_i^{n+1} - \Pi_{i-1}^n + \frac{a}{g} (V_i^{n+1} - V_{i-1}^n) + \frac{\lambda_i^n \Delta x}{2gD} V_{i-1}^n |V_{i-1}^n| - \cancel{\Delta t V_{i-1}^n \sin \alpha} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} \Pi_i^{n+1} - \Pi_{i+1}^n - \frac{a}{g} (V_i^{n+1} - V_{i+1}^n) - \frac{\lambda_i^n \Delta x}{2gD} V_{i+1}^n |V_{i+1}^n| - \cancel{\Delta t V_{i+1}^n \sin \alpha} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Također, još precizniji proračun moguće je sprovesti jednom od metoda za nestacionarno trenje.

5. 3. Nestacionarno trenje kao prateća pojava prelaznih procesa

Koeficijent trenja, kojim se opisuje sila trenja u cjevovodu, tokom trajanja hidrauličkog udara razlikuje se od koeficijenta trenja za slučaj stacionarnog strujanja. Ova razlika se pojavljuje zbog razlike u profilu brzine i promjene režima strujanja iz laminarnog u turbulentno i obratno. Veličina odstupanja zavisi od uslova strujanja (brz ili spor prelazni proces, laminarno ili turbulentno strujanje) i osobina fluida (viskoznost). Stacionarni koeficijent trenja može se koristiti za spore prelazne procese kada se tangencijalni napon na zidu cijevi ponaša kvazistacionarno. Koeficijent trenja se, dakle može izraziti kao zbir dva člana, kvazistacionarnog i nestacionarnog [1], [2], [5]:

$$\lambda = \lambda_q + \lambda_u \quad (13)$$

Kvazistacionarni član u prethodnoj jednačini (λ_q) se određuje u funkciji Reynoldsovog broja i relativne hrapavosti cjevovoda, kako je već ranije pomenuto.

Do danas je razvijen veliki broj modela za određivanje nestacionarnog koeficijenta trenja (λ_u) i oni se mogu podijeliti u šest grupa [2].

- koeficijent trenja zavisi od trenutne srednje brzine strujanja v ;
- koeficijent trenja zavisi od trenutne srednje brzine strujanja v i trenutnog lokalnog ubrzanja $\partial v / \partial t$;
- koeficijent trenja zavisi od trenutne srednje brzine strujanja v , trenutnog lokalnog ubrzanja $\partial v / \partial t$ i trenutnog konvektivnog ubrzanja $a(\partial v / \partial x)$ - **Brunone-ov model**;

- koeficijent trenja zavisi od trenutne srednje brzine strujanja v i difuzije $\delta^2 v / \delta x^2$;
- koeficijent trenja zavisi od trenutne srednje brzine strujanja v i težinske funkcije $W(t)$ koja uzima u obzir promjenu brzine u prethodnim vremenskim trenucima tzv. **Zielke-ov (konvolucijski) model**;
- određivanje koeficijenta trenja je zasnovano na pretpostavci poprečne raspodjele trenutne srednje brzine strujanja -2D model.

Nasuprot 1D modelima koji, na različite načine, indirektno uključuju u proračun trenutnu promjenu profila brzine, pomoću empirijskih koeficijenata i težinskih funkcija, 2D modeli nestacionarnog trenja u svakom vremenskom trenutku, računaju trenutne brzinske profile i odgovarajuće gubitke energije.

Kompjutersko vrijeme i memorija su za 2D modele mnogo veći u odnosu na 1D modele.

U ovom radu date su teoretske osnove Brunone-ovog modela za određivanje nestacionarnog člana u izrazu za koeficijent trenja.

5. 3. 1. Brunone-ov model nestacionarnog trenja

Ovaj model se zasniva na pretpostavci da koeficijent trenja zavisi od trenutne srednje brzine strujanja v , trenutnog lokalnog ubrzanja $\delta v / \delta t$ i trenutnog konvektivnog ubrzanja $a(\delta v / \delta x)$. Koeficijent trenja se izražava sledećim izrazom u kojem je umjesto brzine strujanja kao promenljiva veličina uveden protok:

$$\lambda = \lambda_q + \frac{2k_3 DA}{Q|Q|} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} - a \frac{\partial Q}{\partial x} \right) \quad (14)$$

Izraz (14) predstavlja originalni Brunone-ov izraz koji ne daje dobre rezultate u nekim slučajevima kao što je npr. zatvaranje ventila na uzvodnom kraju prostog sistema rezervoar-cjevovod-ventil [3]. Zbog toga je razvijen *modifikovani Brunone-ov* model koji daje dobre rezultate za sve smjerove i režime strujanja fluida tokom trajanja hidrauličkog udara i on ima sledeći oblik [2], [4], [5], [6]:

$$\lambda = \lambda_q + \frac{2k_3 DA}{Q|Q|} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} - a \text{SGN}(Q) \frac{\partial Q}{\partial x} \right) \quad (15)$$

gdje je:

a – brzina propagacije elastičnog talasa

k_3 – Brunone-ov koeficijent;

$\text{SGN}(Q) = (+1 \text{ za } Q \geq 0 \text{ ili } -1 \text{ za } Q < 0)$.

Brunone-ov koeficijent može biti određen empirijski (metodom proba - greška) ili analitički koristeći izraz za Vardy-jev koeficijent C^* određen za strujanje u hidraulički glatkim cijevima [9].

$$k_3 = \frac{\sqrt{C^*}}{2} \quad (16)$$

Vardy-jev koeficijent C^* iznosi:

- za laminarno strujanje

$$C^* = 0.00476 \quad (17)$$

- za turbulentno strujanje

$$C^* = \frac{12.86}{\text{Re}^{\log(15.29 / \text{Re}^{0.0567})}} \quad (18)$$

gdje je:

Re – Reynolds-ov broj.

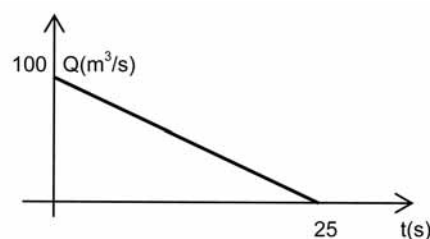
Numerički proračun se može sprovesti za konstantnu i promenljivu vrijednost koeficijenta k_3 . U prvom slučaju se koeficijent k_3 izračuna za početne strujne uslove i uzima konstantnim za vrijeme trajanja prelaznog procesa dok se u drugom slučaju koeficijent k_3 računa u svakom vremenskom trenutku u funkciji od trenutne vrijednosti srednje brzine strujanja.

Modifikovani Brunone-ov model daje dobre rezultate za brzo, a isto tako, i za lagano zatvaranje ventila [5], [6].

6. PRIMJER HE VRANDUK

6. 1. Karakteristike tlačnog cjevovoda

Karakteristike koje su od značaja za proračun hidrauličkog udara tlačnog cjevovoda za zatvaranje predturbinskog zatvarača linearnim zakonom, *slika 5*. date su u narednom dijelu rada:



Slika 5. Manevar zatvaranja turbine

- Dužina tlačnog cjevovoda $L = 1476,0 \text{ m}$;
- Dimenzije poprečnog presjeka cjevovoda:
 - ♦ Prečnik svijetlog otvora $D = 6,60 \text{ m}$;
 - ♦ Debljina stijenke zida $\delta = 0,45 \text{ m}$;
 - ♦ Procjenjena apsolutna hrapavost $k = 3,0 \text{ mm}$;
- Karakteristike materijala od kojih je projektovan cjevovod:
 - ♦ Modul elastičnosti betona $E_b = 21 \times 10^9 \text{ Pa}$;
 - ♦ Modul elastičnosti čelika $E_{\check{c}} = 210 \times 10^9 \text{ Pa}$;

- Konturni uslovi na cjevovodu:
 - ♦ Proticaj u stacionarnim uslovima $Q = 100 \text{ m}^3/\text{s}$;
 - ♦ Kota uspora u bazenu $KGV = 293,50 \text{ mn.m}$;
 - ♦ Kota donje vode $KDV = 270,90 \text{ mn.m}$;
 - ♦ Bruto hidraulički pad iznosi $H_u = 22,60 \text{ m}$;
- Cjevovod je horizontalan

6. 2. Rezultati proračuna

Početni parametri proračuna su:

$$a = \frac{1425}{\sqrt{1 + \frac{E_v}{K}}} = 992,36 \text{ m/sec}$$

$$K = \frac{[E_b \cdot \delta \cdot (1 + 9,5\beta)]}{D} = 1,976 \times 10^9 \text{ Pa}$$

gdje je:

a – brzina propagacije talasa u ograničenoj sredini (m/s), [7];

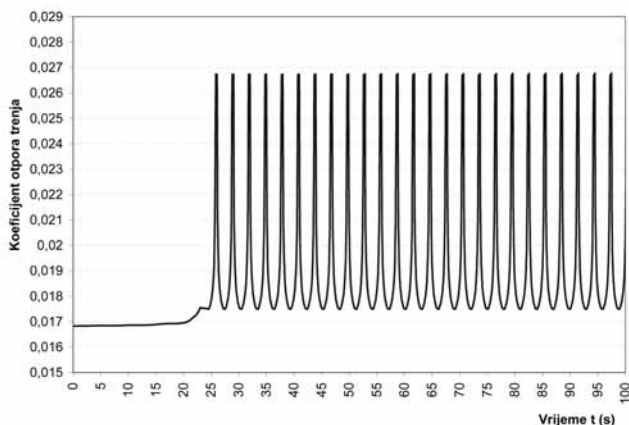
E_v – modul elastičnosti vode $E_v = 2,1 \times 10^9 \text{ Pa}$;

K – modul elastičnosti cijevi, [7];

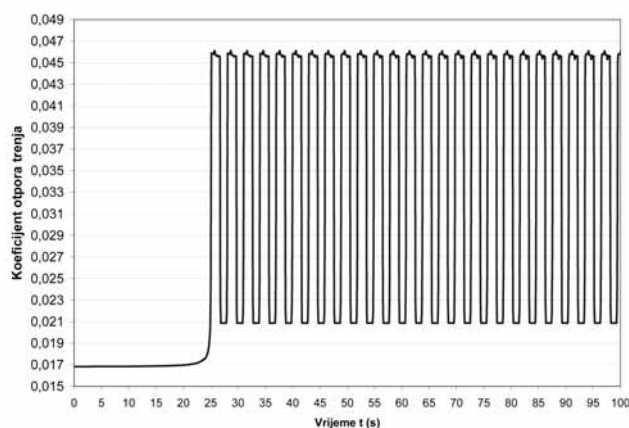
E_b – modul elastičnosti betona $E_b = 21 \times 10^9 \text{ Pa}$;

b – procenat armature, $b = (0,02 \div 0,05)$, [7];

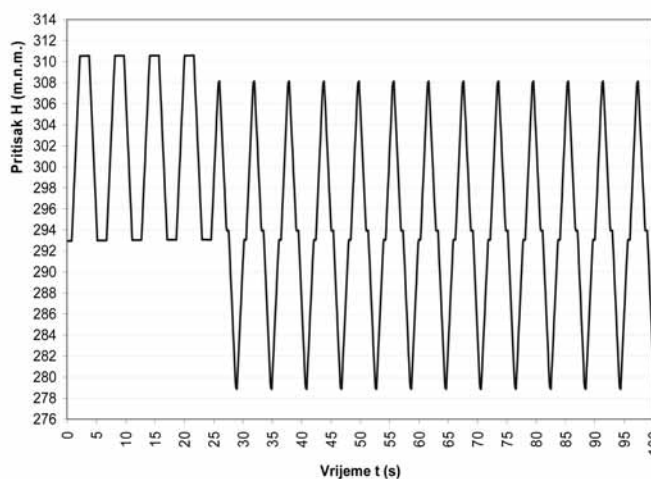
Rezultati proračuna hidrauličkog udara, provedeni već opisanom metodom karakteristika za slučaj stacionarnog i kvazistacionarnog trenja dati su na slijedećim slikama (slika 6., slika 7., slika 8., slika 9.)



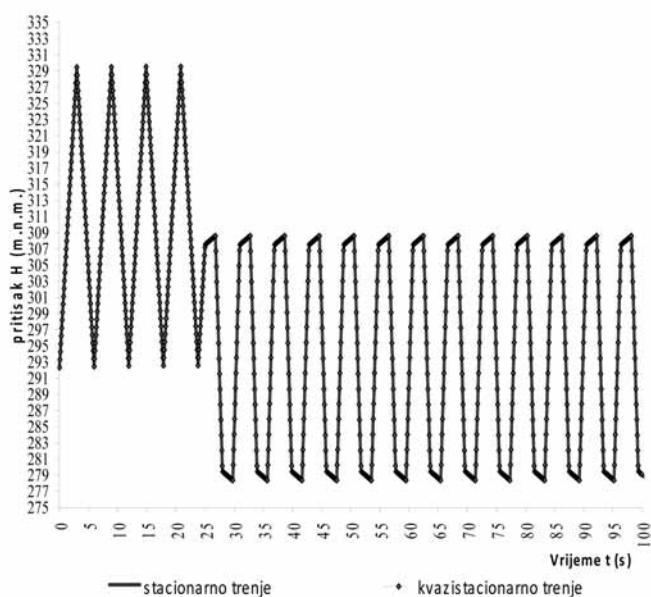
Slika 6. Proračunati kvazistacionarni koeficijent otpora trenja u sredini cjevovoda na tlačnom cjevovodu HE VRANDUK



Slika 7. Proračunati kvazistacionarni koeficijent otpora trenja neposredno uzvodno od zatvarača na tlačnom cjevovodu HE VRANDUK



Slika 8. Promjena pritiska u prvih 100s, za presjek na sredini tlačnog cjevovoda HE VRANDUK



Slika 9. Uporedni prikaz oscilacija pritiska, na presjeku kod zatvarača za slučaj linearnog potpunog zatvaranja, $t=25s$, za proračun sa stacionarnim i kvazistacionarnim trenjem

ZAKLJUČAK

Obrađeni numerički modeli sa aproksimacijom trenja stacionarnim trenjem i kvazistacionarnim trenjem na slučaju tlačnog cjevovoda HE VRANDUK pokazali su praktično identične rezultate promjene pritiska pred zatvaračem u prvih nekoliko minuta nakon linearnog zatvaranja zatvarača ($t = 25s$), slika 9.

Proračun hidrauličkog udara modelom stacionarnog i kvazistacionarnog trenja imaće značajnije razlike tek nakon dovoljno dugog vremena po ispadu turbine iz rada.

Za tačniji proračun prigušenja oscilacija svakako je od značaja uzeti u obzir kvazistacionarno ili čak i nestacionarno trenje.

LITERATURA

1. Bergant, A., and Simpson, A.R. (1994). *Estimating unsteady friction in transient cavitating pipe flow*. Proceedings of the 2nd International Conference on Water Pipeline Systems, BHR Group, Edinburgh, Scotland, 333-342.
2. Bergant, A., Simpson, A.R., and Vitkovsky, J. (1999). *Review of unsteady friction models in transient pipe flow*. Proceedings of the 9th International Meeting of the IAHR Work Group on the Behaviour of Hydraulic Machinery under Steady Oscillatory Conditions, Brno, Czech Republic, Paper D1, 12 pp.
3. Bergant, A., Simpson, A. R., and Vitkovsky, J. (2001). *Developments in unsteady pipe flow friction modelling*. Journal of Hydraulic Research, IAHR, 39(3), 249-257.
4. Bergant, A., and Tijsseling, A. (2001). *Parameters affecting water hammer wave attenuation, shape and timing*. Proceedings of the 10th International Meeting of the IAHR Work Group on the Behaviour of Hydraulic Machinery under Steady Oscillatory Conditions, Trondheim, Norway, Paper C2, 12 pp.
5. Bergant, A., Vitkovsky, J., Simpson, A.R., and Lambert, M. (2001). *Valve induced transients influenced by unsteady pipe flow friction*. Proceedings of the 10th International Meeting of the IAHR Work Group on the Behaviour of Hydraulic Machinery under Steady Oscillatory Conditions, Trondheim, Norway, Paper D4, 12 pp.
6. Bergant, A., Vitkovsky, J., Simpson, A.R., and Lambert, M. (2002). *Performance of instantaneous acceleration models of unsteady skin friction in practical applications*. 3rd Unsteady Friction Group Meeting, University of Dundee, Dundee, UK, 12 pp.
7. Đorđević, B., *Korišćenje vodnih snaga, objekti hidroelektrana*, Naučna knjiga Beograd, 1984.
8. Ivetić, M., *Računska hidraulika – tečenje u cevima*, Građevinski fakultet Beograd, 1996.
9. Vardy, A. E., and Brown, J. M. B. (2003). *Transient turbulent friction in smooth pipe flows*. Journal of Sound and Vibration, 259(5), 1011-1036.



Rijeka Bosna nizvodno od Zenice

Snimila: Anisa Čičić Močić

VODNI KAZAN KAO MJERA ZAŠTITE OD HIDRAULIČKOG UDARA

1. SAŽETAK

Uovome radu data je pogodna metoda i vremenska diskretizacija numeričkog modela za proračun oscilovanja nivoa vodnog lica, proticaja, pritisa u cjevovodu, te pritiska zraka u vodnoj komori za slučaj naglog i potpunog otvaranja ventila. Rezultati proračuna prikazuju zavisnost pojave maksimalnih pritisaka od veličine početne zapremine zračnog kazana.

2. UVOD

Shematski prikaz instalacije za proračun masovnih oscilacija dat je na **sluci 1**. U vremenskom trenutku $t = 0$ ne postoji proticaj kroz dovodni tunel. Pijezometarske kote početnog stanja na lijevoj i desnoj strani zatvarača su potpuno neovisne jedna o drugoj.

Ulazni parametri proračuna su:

$H_L = 3,0 \text{ m}$ – početni nivo vodnog lica u vodnoj komori ($\neq \text{const}$);

$\Pi_R = 30,0 \text{ m}$ – pijezometarska kota u rezervoaru (const);

$\Pi_K = 10,0 \text{ m}$ – početna pijezometarska kota u vodnom kazanu (const);

$V_0 = 14,13 \text{ m}^3$ – početna zapremina vazduha u vodnom kazanu ($\neq \text{const}$);

$D = 0,5 \text{ m}$ – prečnik dovodnog tunela;

$D_K = 3,0 \text{ m}$ – prečnik vodnog kotla;

$L = 1000 \text{ m}$ – dužina dovodnog tunela;

$t = 0$ – zatvarač zatvoren, važe početni uslovi sa skice ($Q = 0 \text{ m}^3/\text{s}$);

$t > 0 \text{ s}$ – zatvarač potpuno otvoren;

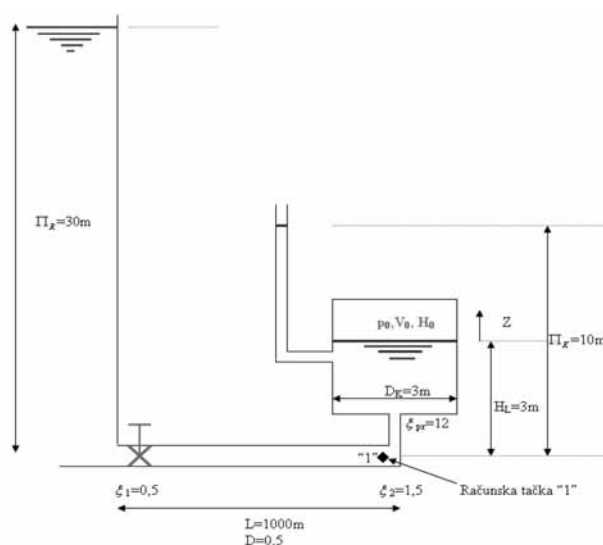
$\xi_1 = 0,5$ – lokalni gubitak na ulazu u cjevovod;

$\xi_2 = 1,5$ – lokalni gubitak na krivini (simetričan);

$\xi_{pr} = 12$ – lokalni gubitak na prigušivaču (simetričan);

$\nu = 1,3 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ – dinamički koeficijent viskoziteta vode;

$k = 0,025 \text{ mm}$ – apsolutna hrapavost cijevi;



Slika 1. Shematski prikaz instalacije

Naglim otvaranjem zatvarača u vremenskom trenutku $t > 0$, fluid počinje da struji od veće ka manjoj energiji. Kako će protok oscilovati u vremenu i trenje će zajedno sa njim. Izgubljena energija očitovaće se u smanjenoj razlici piježometarskih kota rezervoara i vodne komore. Lokalni gubici uzeti su konstantni, neovisni o brzini kretanja, dok su linijski računati kao kvazistacionarni.

U krajnjem, beskonačnom, vremenu proticaj će postati jednak nuli "0", a neće postojati razlika piježometarskih nivoa u rezervoaru i vodnom kazanu. Upravo ovakvo stanje predstavlja krajnje stacionarno stanje ovog sistema.

3. OSNOVNE JEDNAČINE KOJE OPISUJU PROBLEM

Kako je u opisu pojave problema rečeno, ubrzanje "a" nekog tijela sa masom "m" će zavisiti od sume svih sila, $\Sigma \vec{F}$, pa upravo od te jednačine polazimo:

$$m \cdot \vec{a} = \Sigma \vec{F} \quad (1)$$

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot A \cdot L \quad (2)$$

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

gdje su:

m	– masa fluida	(kg)
a	– ubrzanje fluida	(m/s ²)
v	– brzina fluida	(m/s)
Q	– proticaj	(m ³ /s)

Uvrštavanjem jednačina (2) i (3) u jednačinu (1) imamo:

$$\rho \cdot L \frac{dQ}{dt} = \Sigma \vec{F} \quad (4)$$

$$\rho \cdot L \cdot \frac{dQ}{dt} = A \cdot \gamma [(\Pi_R - \Pi_K) - rQ|Q|] \quad (5)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{g \cdot A}{L} [(\Pi_R - \Pi_K) - rQ|Q|] \quad (6)$$

$$\Pi_K = H_L + z + \frac{p}{\gamma} - \frac{p_{atm}}{\gamma} \quad (7)$$

gdje su:

ρ/γ	– visinski pritisak zraka u vodnom kazanu (m);
p_{atm}/γ	– visinski pritisak atmosfere (m);
z	– odstupanje nivoa vodnog lica od početne vrijednosti (m);
r	– karakteristika cjevovoda (s ² /m ⁵);

$$\lambda_e \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} = \Sigma H_{gub} \quad (8)$$

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{4Q}{D^2 \pi} \quad (9)$$

$$\frac{8 \cdot \lambda_e \cdot L}{\pi^2 \cdot g \cdot D^5} Q^2 = \Sigma H_{gub} \quad (10)$$

$$\frac{8 \cdot \lambda_e \cdot L}{\pi^2 \cdot g \cdot D^5} Q^2 = rQ^2 \rightarrow r = \frac{8 \cdot \lambda_e \cdot L}{\pi^2 \cdot g \cdot D^5} \quad (11)$$

gdje je:

λ_e – ekvivalentni otpor tečenju

$$\lambda_e = \lambda + \Sigma \xi \cdot \frac{D}{L} \quad (12)$$

$$\lambda = 0,115 \left(\frac{k}{D} + \frac{60}{Re} \right)^4 \quad (13)$$

$$Re = \frac{v \cdot D}{\nu} \quad (14)$$

gdje je:

Re – Reynoldsov broj

k – apsolutna hrapavost cijevi (mm)

ν – dinamički koeficijent viskoziteta fluida (m²/s)

Jednačina stanja gasa sa politropskom konstantom $m = 1,2$ glasi:

$$p_0 \cdot V_0^{1,2} = p \cdot V^{1,2} \quad (15)$$

$$\frac{p}{\gamma} = \frac{p_0}{\gamma} \cdot \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1,2} = \frac{p_0}{\gamma} \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} \quad (16)$$

Uvrštavajući (16) u (7) imamo:

$$\Pi_K = H_L + z + \frac{p_0}{\gamma} \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} - \frac{p_{atm}}{\gamma} \quad (17)$$

Konačno uvrštavamo (17) u (6) pa je:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{g \times A}{L} \left[P_R - H_L - z - \frac{p_0}{g} \times \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \times z} \right)^{1,2} \right] + \frac{g \times A}{L} \left[\frac{p_{atm}}{g} - rQ|Q| \right] \quad (18)$$

Jednačina (18) predstavlja dinamičku diferencijalnu jednačinu strujanja tečnosti.

Potrebno je još postaviti jednačinu kontinuiteta, odakle dobivamo drugu nepoznatu "z".

Promjena nivoa vode u vodnom kazanu jednaka je odnosu protoka i horizontalne površine vodnog kazana:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{Q}{A_K} \quad (19)$$

4. DISKRETIZACIJA JEDNAČINA KOJE OPISUJU POJAVU OSCILOVANJA

Diskretizacija je urađena prema dvije najčešće korištene numeričke metode za slučaj oscilovanja vodnih masa.

1. Metodom Eulera – obje jednačine

$$z^{n+1} = z^n + \frac{Q^{n+1}}{A_K} \Delta t \quad (20)$$

$$Q^{n+1} = Q^n + \frac{gA}{L} \left[\Pi_R - H_L - z^n - \frac{p}{\gamma} \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} \right] \Delta t + \frac{gA\Delta t}{L} \left(\frac{p_{atm}}{\gamma} - rQ^n |Q^n| \right) \quad (21)$$

2. Modifikovanom Eulerovom metodom jednačina kontinuiteta i Leapfrog metodom dinamička jednačina (sa prvim korakom modifikovanom Eulerovom metodom)

$$z^{n+1} = z^n + \frac{(Q^{n+1} + Q^n)}{2A_K} \Delta t \quad (22)$$

$$Q^{n+1} = Q^{n-1} + \frac{gA}{L} \left[\Pi_R - H_L - z^n - \frac{p}{\gamma} \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} \right] 2\Delta t + \frac{gA2\Delta t}{L} \left(\frac{p_{atm}}{\gamma} - rQ^n |Q^n| \right) \quad (23)$$

Uz početni korak za jednačinu (23):

$$Q^{n+1} = Q^n + \frac{gA}{2L} \left[\Pi_R - H_L - z^n - \frac{p}{\gamma} \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} \right] \Delta t + \frac{gA\Delta t}{2L} \left(\frac{p_{atm}}{\gamma} - rQ^n |Q^n| \right) \quad (24)$$

4.1. Ispitivanje stabilnosti numeričke sheme (određivanje stabilnog vremenskog koraka)

Kako se radi o eksplicitnim shemama proračuna, koje su uslovno stabilne, potrebno je dokazati vremenski korak pri kojem shema postaje stabilna.

Lako se dokazuje stabilnost numeričke sheme u slučaju kada se u numeričkom modelu zanemari trenje i nema promjene pritiska nad slobodnim nivoom vode u kazanu, tj. kada je riječ o vodostanu. Na rješavanju primjera vodnog kazana za proračun stabilnosti vremenskog koraka dobivaju se implicitne jednačine do čijeg rješenja, analitičkim putem, nije moguće doći.

Zbog pomenutog, do vrijednosti uslovno stabilnog vremenskog koraka, rješenje je traženo numerički.

Za određivanje stabilnosti numeričke sheme jednačina (20) i (21) koristićemo umjesto jednačine (21) jednačinu (21a), tj. jednačinu skraćenu za član koji predstavlja trenje.

$$Q^{n+1} = Q^n + \frac{gA}{L} (\Pi_R - H_L - z^n) \Delta t - \frac{gA\Delta t}{L} \left[\frac{p}{\gamma} \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} - \frac{p_{atm}}{\gamma} \right] \quad (21a)$$

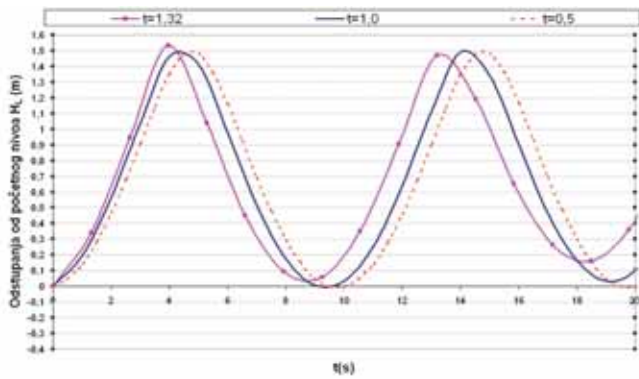
Za određivanje stabilnosti numeričke sheme jednačina (22) i (23), koristićemo umjesto jednačine (23) jednačinu (23a), tj. jednačinu skraćenu za član koji predstavlja trenje.

$$Q^{n+1} = Q^{n-1} + \frac{gA}{L} (\Pi_R - H_L - z^n) 2\Delta t - \frac{2gA\Delta t}{L} \left[\frac{p}{\gamma} \left(\frac{V_0}{V_0 - A_K \cdot z} \right)^{1,2} - \frac{p_{atm}}{\gamma} \right] \quad (23a)$$

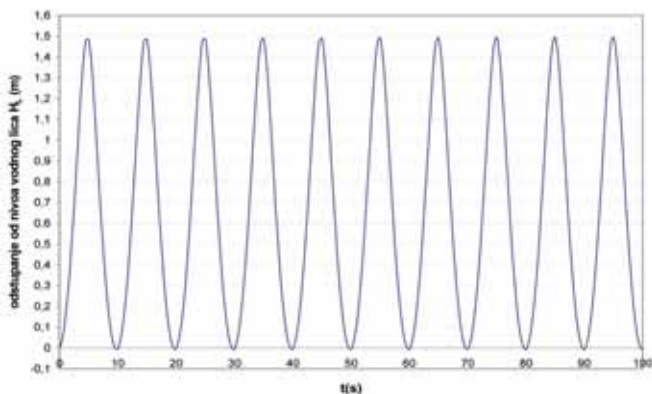
Trenje neće uticati na proračun stabilnosti sheme, jer u svakom slučaju ono dovodi do prigušenja oscilacija, pa u gornjim jednačinama ono može biti zanemareno.

Različiti vremenski koraci, **slika 2.** pokazuju da svaki vremenski korak veći od **t = 0,5s** ima za rezultat divergenciju oscilovanja pritiska u vremenu. To je uticaj propagacije numeričke greške usljed nestabilnosti sheme.

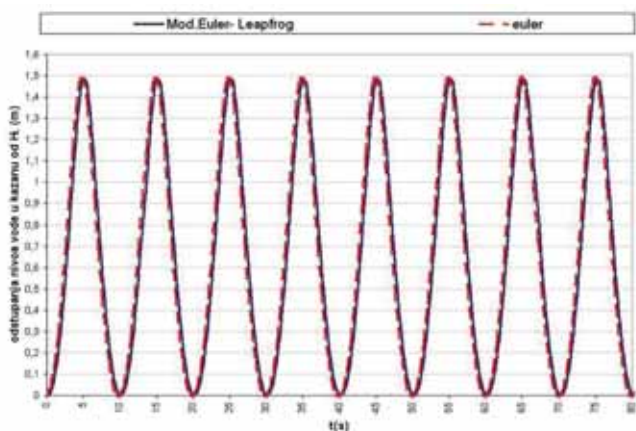
Odabran je vremenski korak, **t = 0,5s**, čije će rješenje oscilovanja pritiska biti harmonijska funkcija neprigušenih oscilacija, **slika 3.** Sa usvojenim vremenskim korakom proveden je proračun stabilnosti sheme i za metodu 2. Uporedni prikaz rezultata, po metodi 1. i metodi 2. dat na **sluci 4.**, pokazuje da nema značajnije razlike u odabiru metode. Nakon dokaza stabilnosti vremenskog koraka, proračun masovnih oscilacija proveden je sa punim jednačinama (20) i (21).



Slika 2. Krivulje oscilovanja za različite vremenske diskretizacije, za slučaj bez trenja, prema metodi 1.



Slika 3. Kriva oscilovanja za odabrani vremenski korak $t = 0,5s$ – bez trenja, prema metodi 1.



Slika 4. Uporedni prikaz rezultata proračuna prema obje navedene metode za vremenski korak $t = 0,5s$

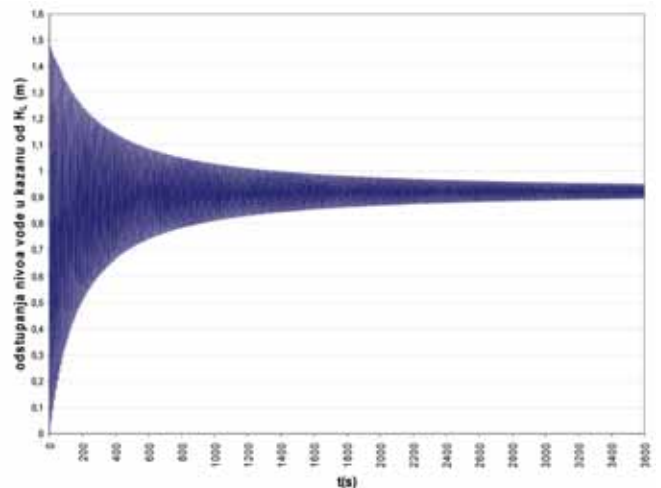
Varijante	1	2	3	4	5	6
Početni nadstoj zraka u kazanu H_0 (m)	0,05	0,2	0,5	1	2	4
Varijante	7	8	9	10	11	12
Početni nadstoj zraka u kazanu H_0 (m)	6	8	10	15	30	45

Tabela 1. Varijante početne zapremine

5. REZULTATI PRORAČUNA

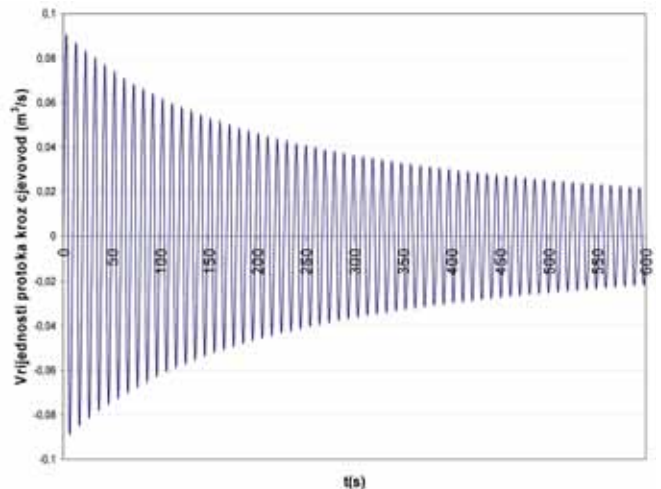
Varijante početne zapremine (visine H_0) vodnog kazana date su u tabeli 1.

Provedeni proračun za početnu zapreminu kazana $V_0 = 14,13 \text{ m}^3$, odnosno visinu nadstoja zraka $H_0 = 2,0 \text{ m}$ (varijanta 5), pokazuje da se oscilacije nivoa vodnog lica, pritiska u cjevovodu, pritiska zraka u kazanu, te protoka, prigušuju na vrijednosti bliske stacionarnom stanju (slike 5, 6, 7, 8).

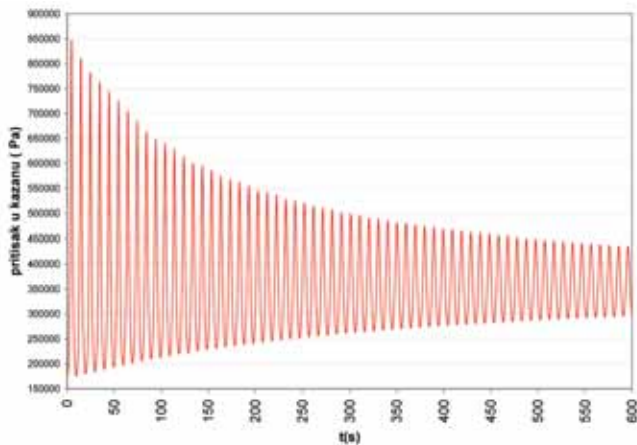


Slika 5. Odstupanja nivoa vode u kazanu u odnosu na početnu vrijednost H_0

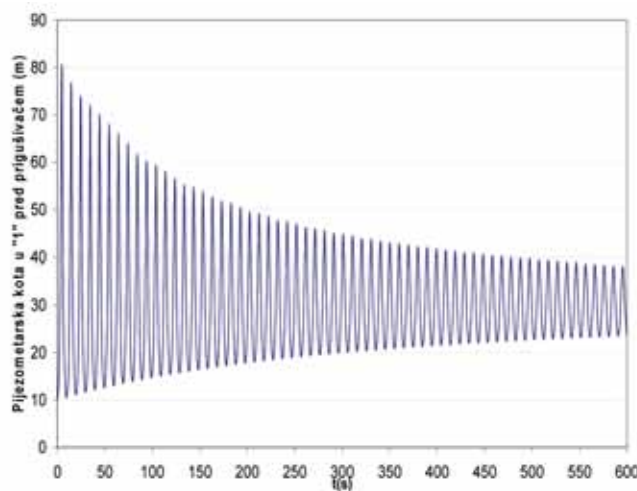
Na slici 5. uočava se da se nakon 1h (3600s) početna oscilacija, sa amplitudom od 1,5m, smanji, približno, na uslove stacionarnog stanja.



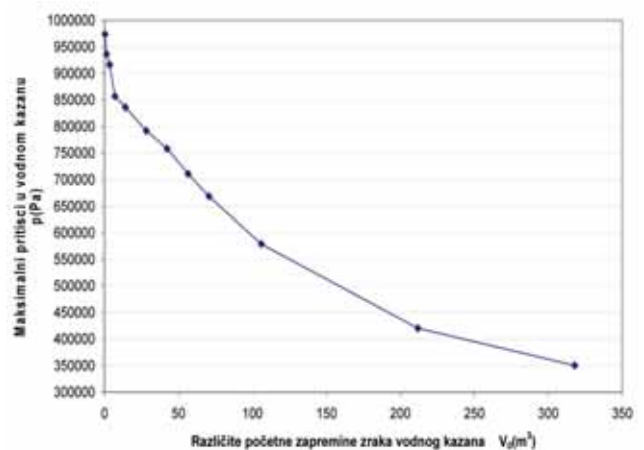
Slika 6. Vrijednosti protoka kroz cjevovod za vrijeme oscilovanja od 10 min (600s)



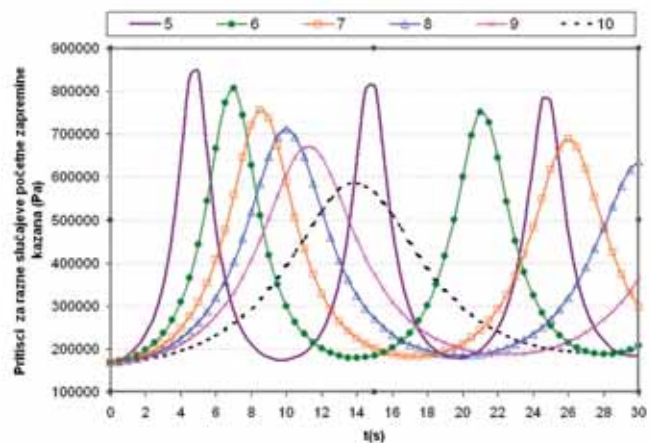
Slika 7. Promjena pritiska u vodnom kazanu (Pa) za vrijeme oscilovanja od 10 min (600s)



Slika 8. Promjena pijezometarske kote (m) u cjevovodu u presjeku "1", na mjestu pred prigušivačem



Slika 9. Zavisnost maksimalnih pritiska u vodnom kazanu (Pa) od visine početnog nadsloja zraka H_0



Slika 10. Zavisnost maksimalnih pritiska i perioda oscilovanja u vodnom kazanu (Pa) od visine početnog nadsloja zraka H_0

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Sa povećanjem / smanjenjem početne zapremine zračnog kazana, kao rezultat se dobivaju manje / veće maksimalne vrijednosti pritiska, **slika 9**.

Potrebno je naglasiti da povećanje zapremine nema samo za rezultat smanjenje maksimalnih vrijednosti pritiska, već i povećanje perioda oscilovanja, što je također pozitivan efekat sa stanovišta trajnosti konstrukcije, **slika 10**.

Kako početna zapremina kazana teži nuli, tako vrijednosti max. pritiska konvergiraju vrijednostima max.pritisaka za slučaj hidrauličkog udara, **slika 10**. Stoga, važan uticaj na zaštitu od hidrauličkog udara imaće početne vrijednosti zapremine (visine H_0) vodnog kazana, pa je od značaja posebnu pažnju posvetiti tome.

LITERATURA

1. Ivetić, M., *Računska hidraulika – tečenje u cevima*, Građevinski fakultet Beograd, 1996.

2. Joe, D. Hoffman., *Numerical methods for engineers and scientists*, Department for Mechanical Engineering Purdue University West Lafayette, Indiana, 1992.

3. Georgie, Hajdin., *Uvođenje u hidrauliku knjiga 2*, Građevinski fakultet Beograd, 2001.

UTICAJ VJEŠTAČKIH VODENIH AKUMULACIJA NA OKOLIŠ I ZDRAVLJE LJUDI

1. Akumulacije u hidrološkom ciklusu

Voda je jedina materija u prirodi koja se pri uobičajenim temperaturama pojavljuje u sva tri agregatna stanja. Kao led se nalazi u ledenjacima, na vrhovima planina, na vodenim površinama tokom zime, te kao snijeg i grad. U tekućem stanju, voda se pojavljuje kao kiša i rosa, te prekriva tri četvrtine planeta tvoreći okeane, mora, rijeke, jezera i močvare. U gasovitom stanju, pojavljuje se kao magla, para i u obliku oblaka. U tlu se pojavljuje kao vlaga – vezana za čestice tla, te kao slobodna voda, koja se pod uticajem gravitacije sakuplja u poroznim stijenama, formirajući u unutrašnjosti zemlje podzemne tokove i akumulacije.

Vodeni ili hidrološki ciklus je stalno kruženje vode iz atmosfere na Zemlju kroz padavine, te njeno ponovno vraćanje u atmosferu isparavanjem. Ukupne količine vode su:

<input type="checkbox"/> Okeani i mora	1.370 mil. km ³	ili	97,25 %;
<input type="checkbox"/> Polarne kape i ledenjaci	29		2,05 %;
<input type="checkbox"/> Podzemna voda	9,5		0,68 %;
<input type="checkbox"/> Površinska jezera	0,125		0,01 %;
<input type="checkbox"/> Vlaga u tlu	0,065		0,005 %;
<input type="checkbox"/> Atmosfera	0,013		0,001 %;

<input type="checkbox"/> Rijeke te	0,0017		0,0001 %;
<input type="checkbox"/> Biosfera	0,0006	ili	0,00004 %.

Vlaga u tlu je ključna za održanje biosfere i poljoprivredu. Za civilizaciju je ključna i svježja voda u rijekama i jezerima, te na vrelima, odnosno izvorima. Sve rijeke nastaju postepenim prirodnim pražnjenjem podzemnih akumulacija i jezera, osim pri padavinama, kada se pojavljuje i direktno površinsko oticanje. Bunarevima i najčešće pumpanjem, voda iz podzemnih akumulacija koristi se za različite namjene.

Prirodan režim proticaja vode u rijekama je u principu nepovoljan za ljude: kada je najviše potrebna, vode ima najmanje! Zato su još prije više od 7 hiljada godina, ljudi počeli graditi vještačke vodene akumulacije, da bi mogli upravljati vodama. Tako su i nastale velike civilizacije na Bliskom i Srednjem Istoku, staroj Grčkoj i Egiptu, Indijskom potkontinentu, Kini, itd. Ove akumulacije su uglavnom služile za navodnjavanje, ali i za domaće (komunalne) potrebe, kontrolu poplava i malih proticaja, transport, rekreaciju i drugo. Međutim, civilizacije su često i propdale zbog neadekvatnog upravljanja ovim veoma kompleksnim sistemima. Umjesto da omogućavaju i podstiču razvoj, jezera i akumulacije mogu postati

veoma štetni po okoliš, biti izvori zaraze i drugih zdravstvenih problema, dakle, umjesto da koriste lokalnoj i široj zajednici, mogu postati ne samo nekorišteni, nego veoma štetni i opasni objekti.

Prema tome, miješajući se u prirodni hidrološki ciklus, što čovjek čini od početaka civilizacije, osim koristi, mogu se prouzrokovati i nesagledive katastrofe. Vještačke vodene akumulacije, naročito velike (npr. sa zapreminom većom od 30 % godišnjeg proticaja rijeke), trajno mijenjaju prvobitne prostorne, bio-ekološke, ekonomske, socijalne i sve druge karakteristike, ne samo njihovog neposrednog okruženja, nego i mnogo šire.

2. Hidroakumulacije u svijetu i u BiH

„It is thanks to the wisdom of our parents and grandparents that we enjoy today such privileged living standards, since they decided to rely on the development of the blue gold we are blessed with”, ili „Zahvala za tako povlašteni standard života koji uživamo pripada mudrosti naših roditelja i praroditelja, jer odlučite pouzdati se u razvoj korištenja plavog zlata kojim smo obdareni“ (Anita Utseth, Zamjenik ministra za petrolej i energiju Norveške, Montreal, decembar 2005).

„Water, Energy, Health, Agriculture and Biodiversity (WEHAB): Five key areas in which progress is possible with the resources and technologies at our disposal today”, ili „Voda, energija, zdravlje, poljoprivreda, i biodiverzitet su pet ključnih oblasti u kojima je napredak moguć s resursima i tehnologijama današnjice“ (Kofi Annan, Generalni sekretar UN-a na Svjetskom samitu o održivom razvoju, Johannesburg, september 2002).

Dakle, ulaganje u razvoj ljudskih resursa i dobro planirane infrastrukturne projekte su jedine efikasne mjere za oslobođenje dijela čovječanstva koji živi u zemljama u razvoju iz opakog vrtloga siromaštva i korupcije. Bogate nacije razlikuju se od ostalih upravo po dobro razvijenoj i održavanoj infrastrukturi i adekvatno obučenoj radnoj snazi. Za hidroakumulacije kao dio infrastrukture, to izgleda ovako:

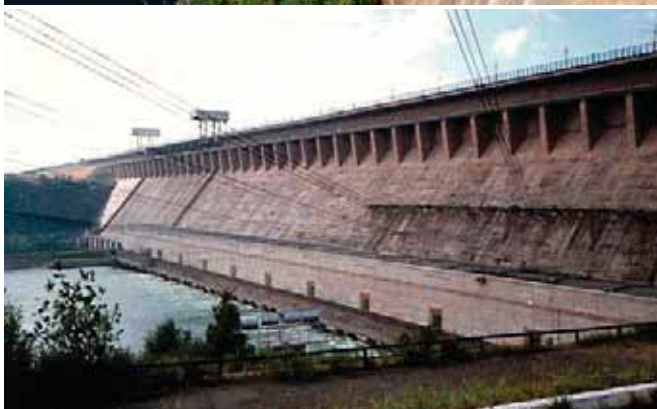
Ukupno je u svijetu 33.105 hidroakumulacija sa branama visine preko 15 m, ukupne zapremine 6.700 km³, i to po redoslijedu: Sjeverna Amerika, Azija, Evropa, Južna Amerika, Sub-saharska Afrika, itd – zapaža se korelacija sa razvijenošću regiona, odnosno zemalja;

- ❑ Sve hidroakumulacije su u principu višenamjenske, ali je dominantna namjena po redoslijedu: navodnjavanje, energetika, vodosnabdijevanje, kontrola poplava, rekreacija i plovidba;
- ❑ Najveće hidroakumulacije na svijetu su: Kariba, Zambia/Zimbabve 181 km³, Bratsk, Russia 169 km³, High Aswan, Egypt 162 km³, Akosombo, Ghana 150 km³, Daniel Johnson, Canada 142 km³ i Guri, Venezuela, 135 km³.

U BiH je do sada izgrađeno ukupno 26 akumulacija, od čega u Jadranskom slivu 16 i slivu Save 10. Veće su Bileća, 1.280 hm³, Buško jezero, 800 hm³, Rama, 487 hm³, Bajina Bašta, 335 hm³, Jablanica 318 hm³, Višegrad, 161 hm³, Zvornik, 89 hm³, Modrac, 88 hm³, Salakovac 68 hm³ i Bočac, 53 hm³. Ukupna korisna zapremina svih izgrađenih akumulacija je 3,84 km³ = 3.840 hm³ (ili oko 9 % prosječnog godišnjeg oticaja, dok je npr. evropski prosjek 48 % ili Sjeverne Amerike 32 %; ovi, kao i prethodni podaci, su prema „World Water Resources and Role of Man-made Reservoirs“, March 2010). Akumulacije u BiH potapaju površinu od 194 km², ili 0,38 % teritorije.

Raznim planovima predviđeno je izgraditi još 35 hidroakumulacija u BiH, ukupne zapremine oko 3,5 km³ i površine potapanja 145 km².

Strategija razvoja BiH 2008-2013, uz makroekonomsku stabilnost, konkurentnost, razvoj malih i srednjih preduzeća i tržišta rada, EU integracije i socijalno uključivanje, predviđa, u okviru strateškog cilja dostizanja održivog razvoja, prije svega razvoj poljoprivrede i proizvodnje hrane, te razvoj upravljanja okolišem i obnovljivih izvora energije. Povećanja proizvodnje hrane, naročito organske i na integralan način, nema bez odgovarajućih hidroakumulacija, kojima će se u ljetnom periodu obezbijediti sigurna voda za navodnjavanje i druge potrebe u poljoprivredi i industriji.



Najveće hidroakumulacije na svijetu Kariba, Zambia/Zimbabve (gore) i Bratsk, Russia (dolje)

3. Negativni i pozitivni uticaji hidroakumulacija po okoliš i zdravlje ljudi

Hidroakumulacije, naročito veće, imaju veoma mnogo kompleksnih okolišnih, ekonomskih i socijalnih uticaja. Mnoge od njih nije moguće kod planiranja i projektovanja u potpunosti sagledati.

Mogući negativni uticaji izgradnje i korištenja hidroakumulacija su:

- Mijenja se ekosistem, od prirodnog karakterističnog za tekućice, do takvog koji ima karakteristike slične ekosistemima u prirodnim jezerima;
- Gubitak plodnog zemljišta i šumskog fonda;
- Poremećaj ekološke ravnoteže i migratornih puteva za akvatične organizme;
- Štete na prirodnoj baštini i premještanje kulturno-istorijskih i arhitektonskih vrijednosti;
- Promjene mikroklimatskih uvjeta;
- Emisije gasova s efektom staklene bašte;
- Izmjena vodenog režima površinskih i podzemnih voda, te promjena mehanizama samoprečišćavanja;
- Prodiranje morske, slane vode;
- Razvoj bolesti povezanih s vodama;
- Promjena bilansa nutrijenata u vodi, eutrofikacija i/ili razmnožavanje plutajućih akva-kultura;
- Promjene kvaliteta zraka, vode i zemljišta u toku izgradnje hidroakumulacije;
- Erozioni procesi i smanjenje transporta nanosa u akumulaciji;
- Prisilno raseljavanje stanovništva i moguće nepravredne kompenzacije;
- Troškovi prateće infrastrukture i oportuni troškovi;
- Incidenti i nesreće; te
- Korupcija tradicionalno vezana za velike investicije.

Mogući pozitivni uticaji, osim ekonomsko-razvojnog značaja, su:

- Pобољшane mogućnosti i sigurnost vodosnabdjevanja;
- Odbrana od poplava i regulisanje režima voda nizvodno od hidroakumulacije, posebno u svjetlu klimatskih promjena;
- Mogućnosti navodnjavanja i razvoja poljoprivrede;
- Razvoj ribogojilišta;
- Razvoj turizma i više vidova rekreacije na vodi i na obalama;
- Mogućnosti plovidbe/navigacije;
- Regulisanje režima nanosa;
- Povećanje vrijednosti imovine u okruženju akumulacije;
- Izgradnja putne i druge infrastrukture u okruženju;
- Kolateralni uticaji na urbani i industrijski razvoj, druge akumulacije, itd.

Nadalje, iz dubljih akumulacija ljeti se ispušta hladnija voda, sa manje rastvorenog kisika i mutnoće. Ali, već nakon kratkog toka, vode se, pošto je hladnija, više obogati kisikom, što može nositi niz pozitivnih i negativnih uticaja nizvodno.

Za hidroakumulacije se u više faza vrši Procjena uticaja na okoliš, čiji je osnovni cilj iznalaženje okolišno, sociološki i tehno-ekonomski optimalnog rješenja. Međunarodna praksa, pa i u našoj zemlji, usmjerava se prema oprezu i mudrosti, bez nepotrebnih konflikata, zbog neizbježnog prisustva emotivnog i biocentričnog shvatanja, da treba očuvati kompletnu prirodu u svoj njenoj autentičnosti. Prirodnim resursima se mora upravljati u funkciji razvoja, jer su bez korištenja oni bezvrijedni. Proces mora biti legalan, legitiman i transparentan, pa će dovesti do okolišno prijateljskih i svima prihvatljivih rješenja.

Idealne mjere ublažavanja ili eliminacije negativnih uticaja, i kada se donesu, mogu ipak u praksi izostati: zbog finansijskih ograničenja, oštih rokova izgradnje, konfliktnih prioriteta, ili slabog implemencionog tijela. Zato su povjerenje i funkcionisanje pravne države krucijalni.

4. Završna razmatranja

Cjelokupan pristup planiranju, projektovanju i upravljanju akumulacijama mora biti sveobuhvatan – višekriterijski i naučno objektivn. Ovako kompleksan problem ne dozvoljava nekompletne i improvizirane metode i kriterije valorizacije. Izgradnja hidroakumulacija mijenja postojeći prirodni ekosistem i utiče na lokalno stanovništvo. Zato je neophodno veoma pažljivo upravljanje projektom i uključivanje počeđenih lokalnih zajednica, s odgovarajućim ublažavanjem neizbježnih šteta i nadoknadama, da se uspostavi nova društvena i ekološka ravnoteža.

Za mnoge nerazvijene zemlje, prisutne su kontraverze: uporedo sa izborom razvojnih ciljeva, odluke o hidroakumulacijama moraju odgovoriti na širok raspon potreba, očekivanja, ciljeva i ograničenja. Kao stvar javnog izbora i politike, veće hidroakumulacije uvijek odražavaju suprostavljene interese i zahtijevaju pregovore. Pomirenje konkurentnih potreba i prava je daleko najvažniji faktor u pripremi razvojnih projekata i programa – posebno hidroakumulacija. Ni u svijetu, ni kod nas, da se raspolagalo današnjim spoznajama, neke hidroakumulacije, zbog okolišnih i socioloških efekata na lokalno stanovništvo, ne bi nikada bile izgrađene. S druge strane, zbog izgradnje naselja ili druge infrastrukture, mnoga povoljna mjesta za hidroakumulacije su zauvijek zauzeta.

Razvijene zemlje su praktično sve ovo već prošle. Mnoge hidroakumulacije su tamo izvor višestrukih direktnih i indirektnih koristi: ekonomskog razvoja, zaštite okoliša i društvenog napretka.

Razvoj BiH očigledno sada nije održiv, ali bez razvoja, nikada neće ni postati održiv!

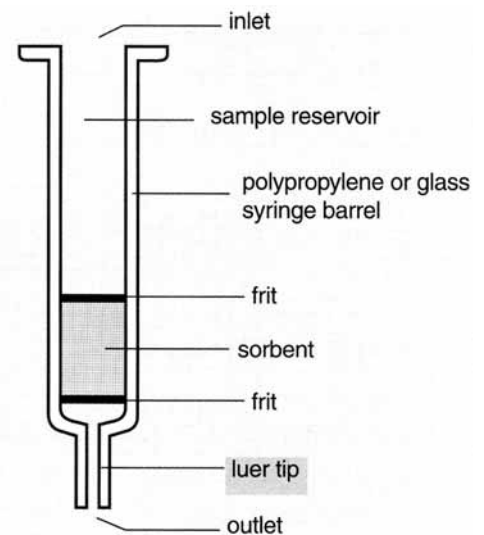
TEHNIKA PRIPREME UZORAKA EKSTRAKCIJOM NA ČVRSTOJ FAZI

1. Uvod

Uzorci vode iz okoliša se ne mogu direktno analizirati na prisustvo organskih polutanata bez prethodne pripreme, jer su previše kompleksni i razrijeđeni. Predtretman uzoraka je esencijalni korak u čitavoj hromatografskoj proceduri, ali je istovremeno i korak koji određuje trajanje analize, te najveći izvor grešaka. Kao osnovna tehnika za ekstrakciju uzoraka dugo se vremena koristila tečno-tečno ekstrakcija (liquid-liquid extraction-LLE), ali danas se sve više koristi ekstrakcija na čvrstoj fazi (solid phase extraction-SPE). Razlog korištenja ove tehnike ekstrakcije umjesto LLE je taj što se koristi manja količina organskih rastvarača, omogućuje ekstrakciju polarnih produkata koji se ne mogu ekstrahovati sa LLE ekstrakcijom, te proizvedene su čvrste faze za SPE koje omogućuju dobru ponovljivost.

Solid phase extraction (SPE) – ekstrakcija na čvrstoj fazi je metoda za brzu pripremu uzoraka gdje je čvrsta stacionarna faza smještena unutar kolone (Slika 1) i koristi se za selektivnu ekstrakciju, koncentriranje i prečišćavanje ciljanih analita prije analize na HPLC-u i GC-u.

Figure 1.
Typical SPE
Column



Slika 1. Tipična SPE kolona

2. Cilj pripreme uzorka

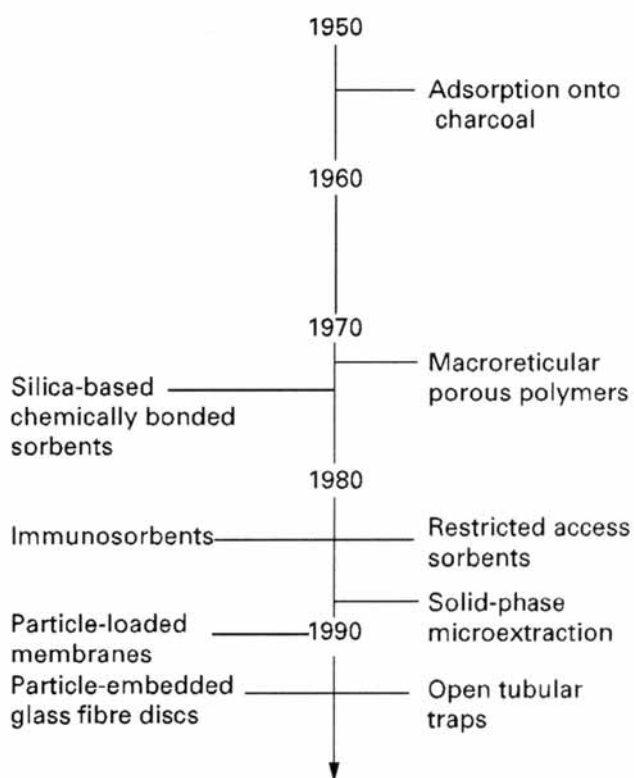
Osnovni cilj svake tehnike pripreme uzorka je olakšati analizu i povećanjem proticaja uzorka koncentrirati ciljani analit i ukloniti nečistoće.

SPE postiže ove ciljeve jer:

- ❑ Eliminira koeluirajuće nečistoće i/ili čestice koje ometaju rad instrumenta;
- ❑ Koncentrira analite i poboljšava osjetljivost (i reducira LOD i LOQ);
- ❑ Omogućava brzo i efikasno, simultano procesuiranje više uzoraka (bilo manuelno ili automatski);
- ❑ Omogućava promjenu rastvarača ili pufera prije analize;
- ❑ Daje visoku efikasnost ekstrakcije, sa mjerljivim odzivom (recovery) za analite i niske nivoe kontaminanata;
- ❑ Daje dosljedne i reproducibilne rezultate (ako su uslovi ekstrakcije pravilno optimizirani i hemijska površina sorbenta je reproducibilna).

3. SPE na prema LLE

Najvjerovatnije je najranija primjena ekstrakcije na čvrstoj fazi bila 1950.-ih godina kada su se koristile kolone punjene ugljenom za izolaciju organskih kontaminanata iz površinskih voda za praćenje toksičnosti. Postepeni razvoj ekstrakcionih tehnika čvrste faze prikazani su na slici 2.



Slika 2. Vremenska linija pokazuje uopšteni razvoj tehnika ekstrakcije na čvrstoj fazi

Od sredine 1970.-ih, kada je prizvedena prva oprema za SPE, analitičari su se prebacili sa LLE na SPE iz jednostavnog razloga jer su dobijali bolje rezultate sa manje komplikacija. U stvari, SPE je trenu-

tno odobrena kao alternativa za 22 oficijelne metode od strane US EPA (Američka Agencija za zaštitu okoliša).

SPE daje mnoge mogućnosti za tehničke, izvedbene i ekonomske olakšice koje klasična LLE nije u mogućnosti. SPE konstantno daje čišće ekstrakte i odzive koji su značajno veći u odnosu na one od LLE, naročito kod ekstrakcije amfoternih i visoko polarnih, u vodi topivih analita.

4. Sorbenti (materijali) za SPE

Ključni element za svaki SPE proizvod je sorbent. Fizičko-hemijske karakteristike materijala određuju efikasnost ekstrakcije i cjelokupni kvalitet odvajanja.

4.1. Karakteristike sorbenta

U širokoj oblasti hemije primjenjuju se SPE sorbenti različitih veličina pora (60, 120, 300 Å), veličina čestica (10,40,100 μm) i osnovnog punjenja (alumina, silika, polimeri) (Tabele 1 i 2).

Tabela 1. Prikaz struktura sorbenata baziranih na hemijskim vezama silike

Type	Functional group	Structure
C ₁₈	Octadecyl	$-\text{Si}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
C ₈	Octyl	$-\text{Si}-\text{C}_8\text{H}_{17}$
C ₂	Ethyl	$-\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$
CH	Cyclohexyl	$-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
PH	Phenyl	$-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$
CN	Cyanopropyl	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
NH ₂	Aminopropyl	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
DIOL	2,3-Dihydroxypropoxypropyl	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
SAX	Trimethylaminopropyl (quaternary amine)	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
CBA	Carboxypropyl	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
SCX	Benzenesulfonic acid	$-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{H}^+$
PRS	Propylsulfonic acid	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{H}^+$

Tabela 2. Sumarni prikaz fizičko-hemijskih karakteristika najčešćih SPE sorbenata

Punjenje	Faza	Modifikacije površine	% C	% N	% S	Površ. (m ² /g)	Vel. čestica (μm)	Vel. pora (Å)	Meh. retencije
Silika	C18	Oktadecil (polimer)	15-20	0	0	450-550	50-60	65-75	RP
Silika	C18	Oktadecil (monomer)	12-16	0	0	280-320	50-60	120-140	RP
Silika	C8	Oktil	8-12	0	0	450-550	50-60	60-75	RP
Silika	PH	Fenil	8-11	0	0	450-550	50-60	60-75	RP
Silika	CN	Cijanobutil	5-10	1-2	0	450-550	50-60	60-75	RP+NP
Silika	NH2	Aminopropil	3-6	1-2	0	450-550	50-60	60-75	NP+IEX
Silika	SCX	Fenilsulfonska kiselina	7-12	0	1-3	450-550	50-60	60-75	IEX
Silika	SAX	Me ₃ (propil)amonijum hlorid	4-8	0,5-1,2	0	450-550	50-60	60-75	IEX
Silika	Silika	Kiselina, neutralno	0	0	0	250-600	50-60	60-75	NP
Alumina	Alumina	Kiselina, neutralno, bazno	0	0	0	100-150	50-300	100-120	NP
Florisil	Florisil	-----	0	0	0	300-600	50-200	60-80	NP
Polimer	SDB	-----	90-93	0	0	500-1000	75-150	50-300	RP

RP – Reverzna faza
NP – Normalna faza
IEX – Ion izmjenjiva

Optimalni sorbent za bilo koji dati ekstrakcioni problem ovisi od osobina ciljanog analita, matriksa uzorka i mnogih drugih faktora koji će biti obrađeni u daljnjem tekstu.

4.2. Specifičnost sorbenta

Idealno bi bilo da, afinitet SPE sorbenata kao specifičnosti sorbenata, zadržava samo ciljane analite bez vezanja kontaminanata. Eluent iz ove "idealne" SPE ekstrakcije sadrži samo ciljani analit i nema nikakvih stranih pikova. U većini slučajeva, tipični SPE sorbent nije tako selektivan. Ako nisu mobilna faza i drugi ekstrakcioni uslovi dovoljno optimizirani, ili je koncentracija analita jako visoka, veliki broj kontaminanata se također može zadržati i uticati na analizu.

Za analizu, jako je važno da se pažljivo odabere odgovarajući sorbent, i da svaki od ekstrakcionih uslova (propuštanje uzorka, pranje i ispiranje eluentom) su optimizirani. U stvari, specifičnost sorbenta je tako jako ovisna o uslovima ekstrakcije da uslovi

očitanja uzorka/matriksa mogu čak i odrediti koji je hromatografski mehanizam dominantan na datom sorbentu (Vidjeti 5.4 i 6.2). Prema tome, uslovi ekstrakcije pomažu odrediti specifičnost sorbenta isto toliko koliko i sam hemizam površine sorbenta. Detalji o relativnoj specifičnosti i karakteristikama svakog od najuobičajenih sorbenata koji se koriste za SPE je opisano u poglavlju 5.

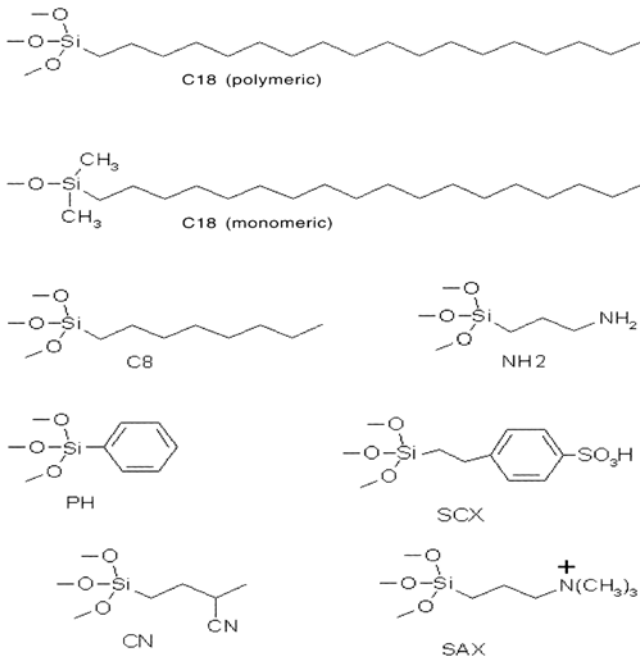
4.3. Sorbenti na bazi silike

Ovi sorbenti su najpopularniji zbog njihove čvrstoće, jeftinoće, stabilni su, imuni na stezanje i bubrenje u različitim vodenim i organskim rastvaračima.

Najpopularniji SPE sorbenti su hemijski modifikovane čestice silike sa kovalentno vezanim funkcionalnim grupama na površini (Slika 3).

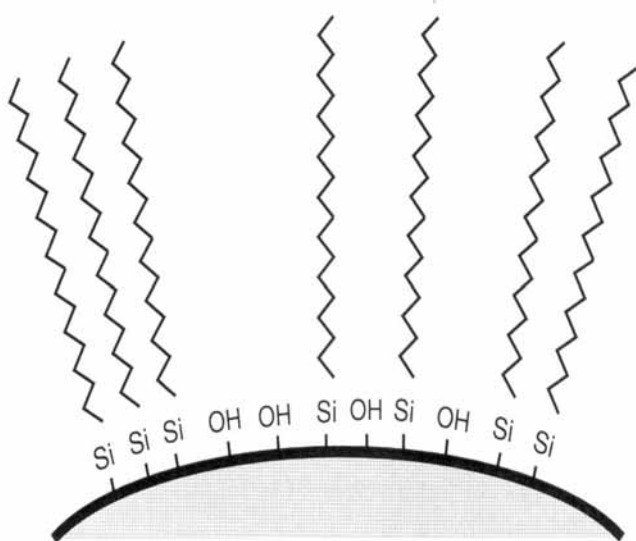
Modificiranje površine silike dramatično mijenja hromatografsku selektivnost. Na primjer, sama silika je ekstremno polarna, zadržavajući analite mehani-

zmima normalnih faza i izmjene kationa. Dodavanjem saturiranih ugljikovodika, kao što su C18, površina postaje hidrofobna (nepolarna). Kovalentno dodavanje različitih funkcionalnih grupa koristilo se za dobijanje SPE sorbenata sa enormno velikim rasponom hromatografske selektivnosti. Nakon kompletiranja inicijalne reakcije vezanja, sorbenti na bazi silike još uvijek mogu sadržavati malu količinu neizreagovanih ili "slobodnih" silanola (Slika 4).



Slika 3. Strukture sorbenata

Ovi izloženi silanoli daju polarna, kisela mjesta na površini hromatograma koja omogućavaju vezanje amina vodikovim vezama ili mehanizmom kationске izmjene. Dok god je broj ciljanih analita joniziran pod tipičnim uslovima ekstrakcije, interakcije sa ovim



Slika 4. C18 vezana silika koja sadrži slobodne silanole

preostalim silanolima mogu izazvati nepoželjno zadržavanje ili nizak odziv. Da bi se smanjila ova sekundarna interakcija, vezana faza je obično podvrgnuta reakciji površinskog sloja u kojoj su preostali silanoli metilirani, obično sa trimetilsilil grupama (TMS).

Kako god, treba zapaziti da u SPE, slobodni silanoli mogu se koristiti da omoguće vezanje polarnih analita na sorbentima reverzne faze kao što su C18, C8 i fenil. Faza bez reakcije površnog sloja osigurava analitičaru aparat sa jakim odvajanjem zbog sorbenta miješane polarnosti, koji sadrži oba dijela, hidrofobne alkil lance i polarne kisele silanole. Ugljikovodonične grupe analita interreagovat će sa hidrofobnim alkil lancima, a polarne ili nabijene funkcionalne grupe analita će reagovati sa silanolima, povećavajući zadržavanje i utičući na selektivnost, često na bolje.

4.4. Polimerni sorbenti

SPE polimerni sorbenti ili smole su obično napravljeni od jako umreženih polistiren-divinilbenzena (PSDVB ili SDB). U odnosu na običnu siliku, izvorni SDB su nepolarni, i omogućavaju jake hidrofobne i π - π interakcije.

Kao i kod silike, polarnost površine SDB može se modifikirati dodavanjem različitih funkcionalnih grupa.

Nove generacije SDB smola su visoko jako umrežene, sa zanemarljivim stezanjem i bubrenjem, veličine čestica su pažljivo kontrolisane, polimeri su dobro očišćeni da bi se reducirali endogeni ekstraktibilni kontaminanti.

Tabela 2. daje listu tipičnih fizičko-hemijskih karakteristika silike i polimernih SPE sorbenata.

4.5. Površina

Površina za uobičajeni SPE je od 250-600 m²/gram. U stvari, jedan gram sorbenta sadrži u 6 mL-skam SPE kertridžu skoro istu površinu kao i površina košarkaškog igrališta.

4.6. Veličina pora

98% površine unutrašnjosti pora je ispunjena vezanom fazom. Većina SPE sorbenata ima pore srednje veličine oko 60 do 70 Å. Ovo efektivno ograničava pristup makromolekulama većim od 15 kDa, limitirajući njihovu mogućnost interakcije sa sorbentom.

4.7. Veličina čestica

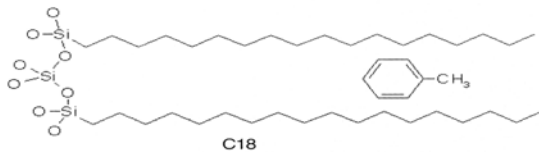
Većina SPE proizvoda je zasnovana na 50 μ m nepravilnoj silici. Ove velike čestice omogućavaju snižavanje pritiska i brži protok. Efikasnost ovako velikih čestica je relativno niska, samo oko 5000 teoretskih tavana po metru. U stvari, uobičajena SPE kolona sadrži samo oko 5-10 teoretskih tavana, koje čine manje od 1% u odnosu na HPLC kolonu. Bez obzira

na ove razlike, SPE kolone su efikasne, i ovo je očekivano za selektivnost koja je dodijeljena njihovoj hemijskoj površini, i u slijedećim poglavljima bit će opisani hromatografski uslovi i varijacije optimiziranja tehnika koje se uobičajeno koriste.

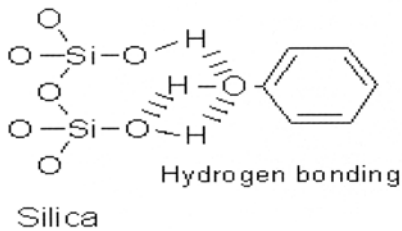
5. Mehanizmi ekstrakcije

SPE sorbenti su najčešće kategorizirani prema prirodi njihove primarne interakcije ili mehanizma retencije sa analitom od interesa. Najčešće se koriste tri ekstrakciona mehanizma u SPE-u: *reverzna faza*, *normalna faza* i *izmjena iona* (Slika 5).

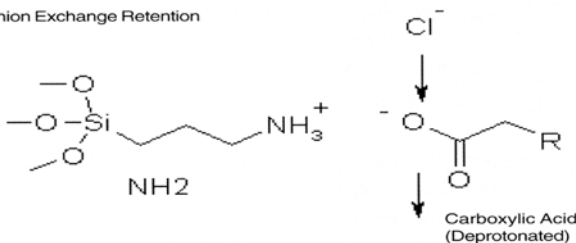
Reversed Phase Retention



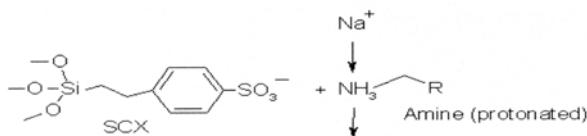
Normal Phase Retention



Anion Exchange Retention



Cation Exchange Retention



Slika 5. SPE retencioni mehanizmi

5.1. Reverzna faza

Ekstrakcije "reverznom fazom" se najčešće koriste za ekstrakciju hidrofobnih ili čak i polarnih organskih analita iz vodenih uzoraka/matriksa. Hidrofobni lanci i analita i sorbenta se privlače slabom energijom Van der Waals-ovih disperzionih sila. SPE

sorbenti sa reverznom fazom najčešće sadrže saturirane ugljikovodonične lance kao što su C18 i C8, ili aromatske prstenove kao što su fenil (PH) ili SDB. Obzirom da su ekstrakcije reverznom fazom relativno nespecifične, obično se zadržava širok interval organskih spojeva. Važno je optimizirati uslove ekstrakcije, posebno sastav rastvarača za ispiranje (Vidjeti 6.3). Analiti se obično eluiraju sa organskim rastvaračima kao što su metanol ili acetonitril, u kombinaciji sa vodom, kiselinama, bazama ili drugim rastvaračima i organskim modifikatorima. Protokol SPE reverzne faze prikazan je u tabeli 3.

Tabela 3. Protokol SPE reverzne faze

Polarnost sorbenta	Niska	SDB, C18, C8, PH, CN
Karakteristike analita	Niska do umjerena polarnost (ili nepolarni) Hidrofobni Hidrokarbonski Neutralni/Neopterećeni	Pesticidi
Uzorak/Matriks	Vodeni, razblaženi sa puferom	Biološke tekućine Riječna voda
Korak kondicioniranja	1. Solvatacija-polarni organski rastvarači 2. Uravnoteženje-vodeni, puferirani	1. MeOH 2. H ₂ O ili pufer
Korak ispiranja	Vodeni puferi sa 5-50% organskih polarnih rastvarača	MeOH: H ₂ O (1:9)
Korak eluiranja	Polarni ili nepolarni organski rastvarač(i) sa ili bez vode, pufer i/ili jake kiseline ili baze	MeOH:ACN:HCl (4:4:2)

5.2. Normalna faza

Mehanizmi zadržavanja "normalnom fazom" se najčešće primjenjuju za ekstrakciju polarnih analita iz nepolarnih organskih rastvarača. Mehanizmi se zasnivaju na vodikovim vezama, dipol-dipol vezama i ?-? vezama između polarnih analita i polarnih stacionarnih faza kao što su silika, alumina i Florisil®. Visoko specifične normalne faze ekstrakcije mogu biti dobijene pažljivim optimiziranjem polarnosti kondicionirajućeg rastvarača i rastvarača korištenog za razblaživanje i punjenje uzorka/matriksa. Analiti se mogu eluirati korištenjem relativno niskih koncentracija polarnih organskih rastvarača kao što su metanol ili izopropanol, u kombinaciji sa nepolarnim organskim rastvaračima. Protokol SPE normalne faze prikazan je u tabeli 4.

Tabela 4. Protokol SPE normalne faze

Polarnost sorbenta	Visoka	Silika, Florisil. Alumina, Amino, Cijano
Karakteristike analita	Umjereno do visoko polarni spojevi (neutralni/neopterećeni)	Pesticidi
Uzorak/Matriks	Nepolarni organski rastvarači ili organski rastvarači umjerene polarnosti	Heksan, hloroform, petrol eter, toluen ili metilen hlorid
Korak kondicioniranja	1.Solvatacija-polarni organski rastvarači (opcionalno) 2.Uravnoteženje-uzorak/matriks rastvarač	1.MeOH (opcionalno) 2.Heksan ili hloroform
Korak ispiranja	Nepolarni organski rastvarači sa niskom koncentracijom (1-5%) umjereno ili nisko polarnih organskih rastvarača	Heksan sa 1% THF, etil acetatom, acetonom, acetonitrilom ili IPA
Korak eluiranja	Nepolarni organski rastvarač(i) koji sadrže visoke koncentracije (5-50%) umjereno ili jako polarnih organskih rastvarača	Heksan sa 10% THF, etil acetatom, acetonom, acetonitrilom ili IPA

5.3. Izmjena jona

Mehanizmi "izmjene jona" se koriste za ekstrakciju nabijenih analita iz slabo jonskih vodenih ili organskih uzoraka. Koriste se nabijeni sorbenti da izvrše izmjenu i zadrže analite. Na primjer, pozitivno nabijeni analiti koji sadrže amine se zadržavaju na negativno nabijenim "kationskim izmjenjivačima" kao što su sulfonske ili karboksilne kiseline i obratno. Ovaj mehanizam se oslanja na specifične, energijom bogate kulonove interakcije između sorbenta i analita. Samo specije karakterističnog naboja se zadržavaju na koloni, a ostali kontaminanti matriksa se jednostavno ispiraju tokom punjenja i koraka ispiranja. Iz ovog razloga, kationski SPE izmjenjivači se koriste za ekstrakciju baznih komponenata (lijekova i drugih amina) iz kompleksnih bioloških uzoraka. Analiti se obično eluiraju sa jako nabijenim solima i puferima i/ili jakim kiselinama ili bazama. Protokol SPE ionske izmjene prikazan je u tabeli 5.

5.4. Djelovanje sastava uzorka/matriksa na mehanizam ekstrakcije

Specifičnost bilo kojeg sorbenta prema datom analitu jako ovisi o sastavu uzorka/matriksa i rastvarača korištenih za razblaživanje. Promjena polarnos-

ti, promjena smjese voda:organski dio, pH i jačina naboja tokom koraka unošenja uzorka može odrediti hromatografski mehanizam zadržavanja i selektivnost u smislu koji će se rastvarači i analiti zadržavati i eluirati.

Slabi jonski izmjenjivači pružaju najdramatičniji primjer efekta unošenja (i kondicioniranja) uslova rastvarača na specifičnost hromatografa. U prisustvu smjese nepolarni organski rastvarač-uzorak/matriks, ovi sorbenti rade na principu normalne faze zadržavanjem polarnih analita vodikovim vezama i dipol-dipol interakcijama. Ili, u prisustvu smjese vodeni uzorak/matriks na neutralnoj pH (pH 6-8), nabijeni analiti mogu biti zadržani mehanizmom ionske izmjene. Konačno, na ekstremnim pH, $10 < \text{pH} < 4$, ili u prisustvu jonskih parova reagenasa ili visokih koncentracija soli, nabijeni kao i neutralni analiti mogu biti zadržani na alkilnim grupama mehanizmom reverznih faza.

Uslijed toga, isti sorbent se može koristiti za ekstrakciju širokog intervala različitih ciljanih analita, i ovisno od sastava kondicionirajućeg rastvarača i uzorak/matriksa, dramatično promijeniti selektivnost, odziv i dobijenu čistoću.

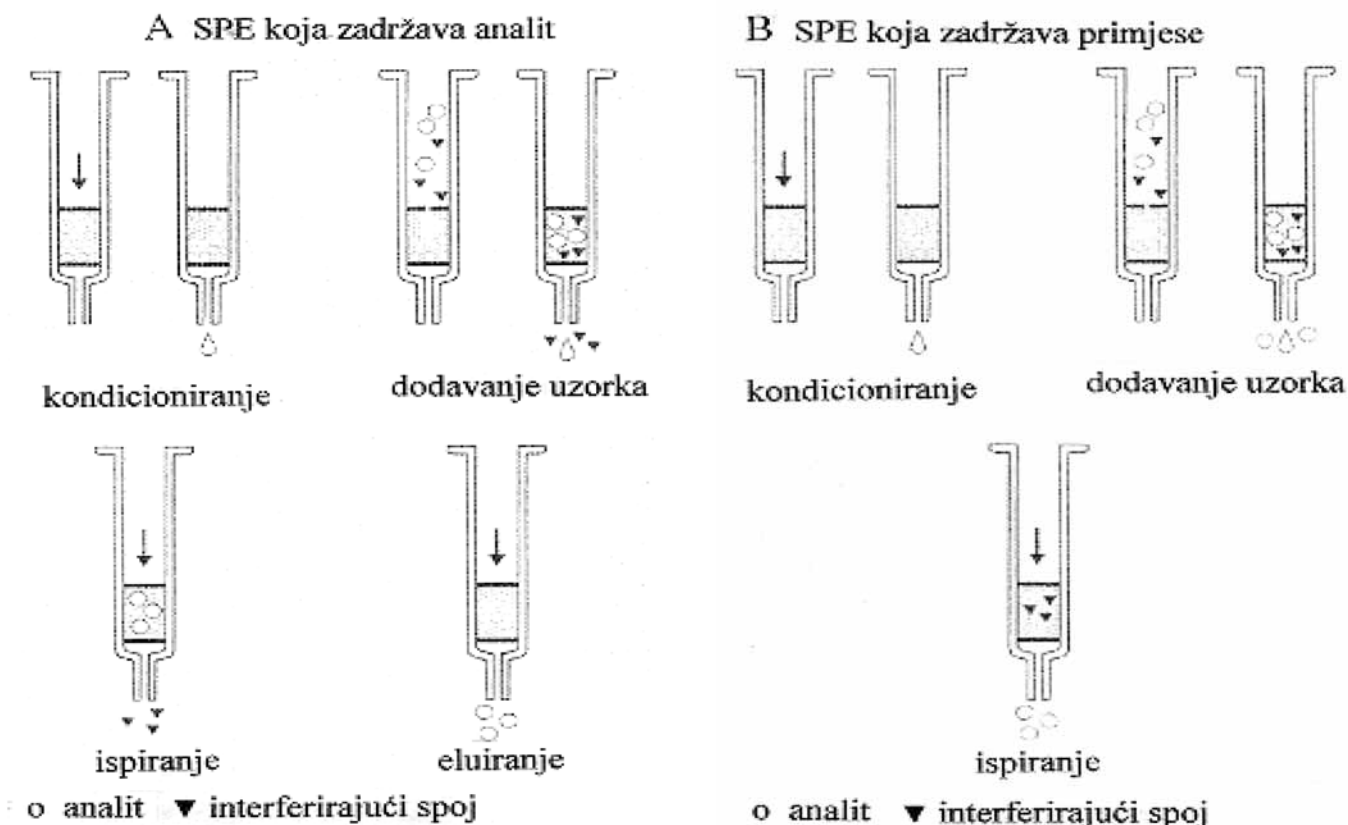
Tabela 5. Protokol SPE ionske izmjene

Polarnost sorbenta	Visoka, pozitivno ili negativno nabijena	SCX, SAX, WAX, WCX
Karakteristike analita	Ionski/nabijeni spojevi	Amino kiseline
Uzorak/Matriks	Vodeni; Puferi niske ionske jakosti (<30mM), regulisanje pH	Biološke tekućine i puferi
Korak kondicioniranja	1.Kondicioniranje-polarni organski rastvarači 2.Uravnoteženje-Puferi niske ionske jakosti, regulisanje pH	1.MeOH 2.25 mM Tris-Oac, pH 7.0
Korak ispiranja	Vodeni puferi sa niskom ili srednjom koncentracijom soli sa ili bez organskih rastvarača	50 mM Tris-Oac, pH 7.0 plus 50 mM NH ₄ Cl plus 20% MeOH
Korak eluiranja	-Neutralisanje veza slabih aniona ili kationa -Povećanje ionske jakosti i uspostavljanje koncentracije -Dodavanje jakog istiskivača	50 mM Tris-Oac, plus 200 mM NH ₄ Cl, pH 2.0 plus 20% MeOH

5.5. SPE koje zadržavaju analit i koje zadržavaju primjese

Većina SPE ekstrakcija su ekstrakcije koje zadržavaju analit sve dok sorbent zadržava ciljane analite, dok kontaminanti jednostavno prolaze kroz kolonu u otpad (Slika 6A). U drugu ruku, u SPE ekstrakciji kod koje se zadržavaju primjese, sorbent nema afinitet prema analitu, ali ima prema kontaminantima.

Kao rezultat, analiti prolaze direktno kroz kolonu bez zadržavanja, dok se kontaminanti vežu (Slika 6B). SPE ekstrakcije kod kojih se zadržavaju primjese djelomično su korisne kada je analit jako topiv u uzorku/matriksu i/ili rastvaraču za razblaživanje i ne može biti jednostavno razdijeljen iz otopine iz čvrste ili tečne faze. Oni su također jednostavni, sve dok ne trebaju korak eluiranja; analit(i) se skupljaju tokom unošenja i koraka ispiranja (Slika 6B).



Slika 6A i 6B: Šematski prikaz SPE mehanizama koji zadržavaju analite i koji zadržavaju primjese

6. Koraci SPE protokola

Priprema uzorka sa SPE se uglavnom sastoji iz četiri koraka (Tabela 6):

- Kondicioniranje;
- Dodavanje uzorka;
- Ispiranje;
- Eluiranje.

Kao što je opisano u poglavlju 5.5, SPE ekstrakcije kod kojih se zadržavaju primjese mogu zahtijevati samo 2 ili 3 koraka, dok god se analit(i) efektivno eluira tokom dodavanja uzorka i koraka ispiranja. U suprotnom, SPE koje zadržavaju analit zahtijevaju sva četiri koraka (Slika 6A). U svakom koraku, uzorak ili mobilne faze (koje se još zovu i rastvarači za pranje ili eluiranje) prolaze kroz sorbent i skupljaju se po želji.

6.1. Korak kondicioniranja

Prije dodavanja uzorka/matriksa, SPE kolona se obično pere i "kvasi" metanolom, izopropanolom ili drugim organskim rastvaračem(-ima) srednje polarosti. Ovaj korak uklanja uhvaćeni zrak, i solvatiše ili aktivira ligande na hromatografskoj površini, omogućavajući im da efektivnije interreaguju sa ciljanim analitom(-ima).

Ovaj korak se obično sastoji od dva podkoraka: inicijalnog "solvatacijskog" koraka i koraka "uravnoteženja". Ovaj drugi podkorak koristi rastvarač koji je sličan uzorak/matriksu u smislu odnosa rastvarača, jonske jakosti i pH. Ovaj rastvarač potpomaže uklanjanje rezidualnog metanola koji je ostao tokom koraka solvatacije, i uravnotežuje sorbent sa rastvaračem koji će maksimizirati interakciju sa ciljanim analitom(-ima) u smislu da pomakne zadržavanje. Uopšteno, metanol se tradicionalno koristi za sorbente reverzne faze i ion izmjenjivače. Međutim, izopropanol je prepoznat kao efektivniji, zahvaljujući dužim alkil vezama koje jače reaguju sa ugljikovodoničnim vezama sorbenata. Za normalnu fazu ili adsorpcionu hromatografiju, kondicionirajući korak se radi sa nepolarnim rastvaračem (kao što je heksan, toluen,

metilen hlorid ili hloroform) koji sadrže mali postotak polarnog organskog rastvarača (alkohol). U mnogim slučajevima, inicijalni korak solvatacije sa metanolom ili izopropanolom je izostavljen, pošto ovi rastvarači mogu da uklone absorbovanu vodu sa površine sorbenta, a ovo može imati dramatičan uticaj na selektivnost.

6.2. Korak dodavanja uzorka

Ovaj korak uključuje predtretman uzorka/matriksa i/ili može zahtijevati razblaživanje, kao i stvarnu primjenu i uvođenje uzorka/matriksa u SPE kolonu.

Predtretman uzorka se obično sastoji od koraka razblaživanja u kojem se uzorak/matriks miješaju sa slabim rastvaračem koji će pomaknuti vrijeme zadržavanja analita. Glavni cilj ovog koraka je da osigura kvantitativno zadržavanje ciljanog analita na sorbentu. Kao rezultat, najvažnije je da je sastav uzorka/matriksa podešen na način koji omogućava vezanje analita. Ovo može zahtijevati razblaživanje uzorka slabijim rastvaračem; jedan sa većom polarnošću za reverznu fazu i nepolarni rastvarač kao što je heksan za normalnu fazu, ili niske jonske jakosti, pufer sa podešenim pH za ionsku izmjenu.

Drugi cilj ovog koraka je podesiti uslove rastvarača da bi se minimizirao broj primjesa koje se vežu. Kao rezultat, ovaj korak je često izostavljen, i često se koristi kao zadnje sredstvo da se uklone jako zadržani i otporni kontaminati.

Stepen separacije tokom ovog koraka, i hromatografska specifičnost uopšte, jako zavise od sastava uzorka/matriksa (i kondicionirajućeg rastvarača). Promjene u polarosti, pH uzorka/matriksa kao i kondicionirajući rastvarač može imati dramatičan uticaj na odziv analita kao i nivo i prirodu kontaminata koji se zadržavaju.

6.3. Korak ispiranja

Korak(-ci) ispiranja služe da eluiranju primjese koje su se zadržale manjom jačinom na sorbentu nego analit(i), i da ispere ili izgura ostatke, nezadržane uzorak/matriks spojeve koji su ostali nakon drugog koraka. Idealni rastvarač za ispiranje premiješta sve

Tabela 6. Četiri osnovna koraka pripreme uzorka sa SPE

Korak	Svrha
Kondicioniranje	Priprema sorbenta za efektivnu interakciju sa analitom (-ima) solvatacijom ili aktivacijom liganada na hromatografskoj površini, pridržavajući se sličnosti rastvarača sa uzorak/matriks
Predtretman uzorak/matriks i dodavanje	Da se podesi uzorak/matriks sastav (npr. razblaženje...) tako da se analit(i) kvantitativno zadrži na sorbentu dok se količina vezanih primjesa minimizira
Ispiranje	Da se odstrane primjese koje su slabije se vezale za sorbent nego analit(i)
Eluiranje	Da se selektivno desorbuje analit(i) razaranjem analit-sorbent interakcije

nečistoće bez djelovanja na zadržavanje i odziv ciljanog analita. Rastvarač za ispiranje mora biti srednje jakosti, ne slab kao rastvarač za drugi korak ali ne i jak kao rastvarač za eluiranje. Druga karakteristika ovog rastvarača mora biti da se miješa sa razblaženim uzorkom/matriksom kao i rastvarač za eluiranje; inače kolona mora biti temeljito osušena između koraka. Ovaj korak zahtijeva najviše pažnje tokom razvoja metode i optimiziranja uslova. Ovo je vjerovatno zbog toga što se često dešava dramatičan porast u čistoći, i efekti sistemskih promjena u sastavu rastvarača za ispiranje mogu biti lako utvrđeni.

Za ekstrakcije reverznom fazom, rastvarač za ispiranje se sastoji od vodene smjese acetonitrila ili metanola sa udjelom od 5 do 50%. Za ekstrakcije normalnom fazom, rastvarač obično sadrži malu količinu polarnog organskog rastvarača dodanog u isti nepolarni organski rastvarač koji se koristio u koraku dodavanja uzorka. Za ionske izmjenjivače, korak ispiranja obično koristi pufer sa niskom do srednjom ionskom jakosti.

6.4. Korak eluiranja

Jednom kad su isprani kontaminanti iz uzorka, koristi se jaki rastvarač za raskidanje analit-sorbent interakcija da selektivno desorbuje ili eluira analite sa sorbenta.

U mnogo slučajeva, rastvarač za eluiranje mora sadržavati smjesu rastvarača i/ili hemikalija (kiselina, baza...) da efektivno prekinu prvobitne interakcije kao i sekundarne retencione mehanizme koji su također odgovorni za vezanje analita.

Na primjer, u reverznoj fazi, kombinacija metanola, acetonitrila i jake kiseline se često zahtjeva da bi se dobio kvantitativan odziv za polarne analite. U normalnoj fazi, može se dodati kiselina u polarni organski rastvarač. Za ionsku izmjenu, polarni organski rastvarač može se koristiti u kombinaciji sa jakim kiselinom ili bazom i/ili soli.

Generalno, jako je poželjno izabrati rastvarač za eluiranje koji je kompatibilan sa krajnjom analitičkom metodom, ili sa bilo kojim korakom manipulisanja uzorkom koji se može zahtijevati prije glavne analize (koncentrisanje, uparavanje, derivatizacija...).

Za analite koji će se analizirati na GC-u, najpoželjniji su rastvarači koji su volatilni. Za HPLC analize rastvarač za eluiranje treba moći da se miješa sa inicijalnom mobilnom fazom i obično se mora razblaživati sa slabijim rastvaračem prije analize.

Tabele 7 i 8 sadrže detaljne informacije o jačini eluiranja, indeksu polarnosti, miješanju, rastvaranju najčešćih hromatografskih rastvarača.

Tabela 7. Miješanje rastvarača i fizičko-hemijska svojstva

Solvent	Polarity Index	Refractive Index @20 °C	UV(nm) Cutoff @1AU	Boiling Point(°C)	Viscosity (cPoise)	Solubility in water (%w/w)
Acetic Acid	6.2	1.372	230	118	1.26	100
Acetone	5.1	1.359	330	56	0.32	100
Acetonitrile	5.8	1.344	190	82	0.37	100
Benzene	2.7	1.501	280	80	0.65	0.18
n-Butanol	4.0	1.394	254	125	0.73	0.43
Butyl Acetate	3.9	1.399	215	118	2.98	7.81
Carbon Tetrachloride	1.6	1.466	263	77	0.97	0.08
Chloroform	4.1	1.446	245	61	0.57	0.815
Cyclohexane	0.2	1.426	200	81	1.00	0.01
1,2-Dichloroethane ¹	3.5	1.444	225	84	0.79	0.81
Dichloromethane ²	3.1	1.424	235	41	0.44	1.6
Dimethylformamide	6.4	1.431	268	155	0.92	100
Dimethyl Sulfoxide ³	7.2	1.478	268	189	2.00	100
Dioxane	4.8	1.422	215	101	1.54	100
Ethanol	5.2	1.360	210	78	1.20	100
Ethyl Acetate	4.4	1.372	260	77	0.45	8.7
Di-Ethyl Ether	2.8	1.353	220	35	0.32	6.89
Heptane	0.0	1.387	200	98	0.39	0.0003
Hexane	0.0	1.375	200	69	0.33	0.001
Methanol	5.1	1.329	205	65	0.60	100
Methyl-t-Butyl Ether ⁴	2.5	1.369	210	55	0.27	4.8
Methyl Ethyl Ketone ⁵	4.7	1.379	329	80	0.45	24
Pentane	0.0	1.358	200	36	0.23	0.004
n-Propanol	4.0	1.384	210	97	2.27	100
Iso-Propanol ⁶	3.9	1.377	210	82	2.30	100
Di-Iso-Propyl Ether	2.2	1.368	220	68	0.37	
Tetrahydrofuran	4.0	1.407	215	65	0.55	100
Toluene	2.4	1.496	285	111	0.59	0.051
Tichloroethylene	1.0	1.477	273	87	0.57	0.11
Water	9.0	1.333	200	100	1.00	100
Xylene	2.5	1.500	290	139	0.61	0.018

<input checked="" type="checkbox"/> Immiscible	<input type="checkbox"/> Miscible
--	-----------------------------------

Immiscible means that in some proportions two phases will be produced

Synonym Table
¹ Ethylene Chloride
² Methylene Chloride
³ Methyl Sulfoxide
⁴ tert-Butyl Methyl Ether
⁵ 2-Butanone
⁶ 2-Propanol

Tabela 8. Grafikon polarnosti rastvarača i sorbenta

Relative Polarity	Compound Formula	Chemical Group	Representative Solvents	Eluting Strength ¹ (ϵ_p)	Polarity Index ² (P')	Water Miscible	Water Solubility (% W/W)	Relative Polarity	Sorbent Polarity
Nonpolar	R-H	Alkanes	Petroleum ether	0.0		No		Nonpolar	SDB Polymers
			Ligroin	0.0		No			
			Hexane	0.0	0.06	No	0.001		
			Heptane	0.0	0.2	No	0.0003		
	Ar-H	Aromatics	Isooctane	0.01		No			
			Cyclohexane	0.03	0.0	No	0.01		
			Toluene	0.22	2.4	No	0.051		
			Benzene	0.27	3.0	No	0.18		
	R-X	Alkyl halides	Carbon tetrachloride	0.11	1.6	No	0.08		
			Chloroform	0.31	4.4	No	0.815		
			Methylene chloride	0.32	3.4	No	1.6		
	R-O-R	Ethers	Tetrahydrofuran	0.35	4.2	Yes	100		
			Diethyl ether	0.38	2.9	Slight	6.89		
			Dioxane	0.49		Yes	100		
	R-CO-R	Ketones	Methyl ethyl ketone	0.39	4.5	Slight	24		
			Acetone	0.43	5.4	Yes	100		
	R-CO-OR	Esters	Ethyl acetate	0.45	4.3	Slight	8.7		
	R-CN	Nitriles	Acetonitrile	0.50	6.2	Yes	100		
	R-NR2	Amines	Pyridine	0.55	5.3	No			
			Triethylamine	0.73		Yes	100		
R-OH	Alcohols	Isopropanol	0.63	4.3	Yes	100			
		Ethanol	0.70		Yes	100			
		Methanol	0.73	6.6	Yes	100			
R-CO-NR2	Amides	Dimethylformamide	0.73		Yes	100			
R-COOH	Carboxylic acids	Acetic acid	>0.73	6.2	Yes	100			
H2O	Water	Water	>0.73	10.2	Yes	100	Polar	SAX/Quaternary amine	

¹Eluotropic strength (ϵ_p) = Strength as an eluting solvent on silica
²Polarity index (P') = Measure of ability of solvent to interact as a proton-donor, proton acceptor, or dipole.

Na slici 7 se mogu vidjeti uobičajeni kapaciteti i volumeni eluiranja za najčešće veličine kolona za SPE.

7. Vodič za uklanjanje grešaka u SPE

Ovdje je prikazan ukratko vodič za uklanjanje grešaka u SPE-i i može se koristiti da riješi bilo koji poten-

cijalni problem koji se može nametnuti sa bilo kojim uzorkom, analitom, kolonom ili metodom (Tabela 9).

Ovaj vodič je podijeljen u četiri odvojene podsekcije koje pokrivaju ogromne kategorije problema ili "simptoma" koji se mogu desiti u SPE. Vodič uključuje probleme sa slijedećim:

Sorbent Mass/Column Volume							
50mg/1mL	100mg/1mL	200mg/3mL	500mg/3mL	1g/6mL	2g/12mL	5g/20mL	10g/60mL
Retention Capacity* up to							
2.5mg	5.0mg	10mg	25mg	50mg	100mg	250mg	500mg
Minimum Elution Volume:							
125µL	250µL	500µL	1.2mL	2.4mL	4.8mL	12mL	24mL
*Approximate Values: Capacity (mg) ≈5% of sorbent mass Bed Volume ≈120µL/100mg of sorbent							

Slika 7. Uobičajeni kapaciteti i volumeni eluiranja za najčešće veličine kolona za SPE

- Odziv;
- Primjese (nečistoće);
- Reproducibilnost;
- Protok.

U tabeli 9 su date informacije o specifičnim dilemama ili simptomima, indikacijama na osnovu eksperimentalnih podataka, potencijalnim problemima, potencijalnim uzrocima i konačno veliki broj sugestija za rješavanje problema.

Tabela 9. Informacije o problemima u SPE i njihovom rješavanju

Odziv				
Simptom	Trag	Problem	Razlog	Rješenje/Prijedlog
1. Odziv analita je manji od 100 %	A. Analiza nezadržane frakcije indicira na da je analit prošao tokom eluiranja	1. Vežanje analita nije kvantitativno tokom propuštanja uzorka	A. Kondicioniranje kolone je neodgovarajuće, nepravilno ili nije optimizirano	1. Kondicionirati kolonu sa metanolom ili izopropanolom 2. Koristiti višak metanola ili izopropanola da se skvasi cijeli sorbent, propustiti više od dva volumena da polako prođe pod niskim vakuumom 3. Nakon metanola ili izopropanola propustiti jedan volumen otopine sličnog sastava kao i pravi uzorak ali bez analita 4. Ne treba koristiti puno ovog rastvarača pod 3. i dopustiti da se dugo zadržava 5. Ne osušiti kolonu tokom ili nakon kondicioniranja (koristiti niski vakum-1 min).
			B. Uzorak/matrik je (ili sadrži) rastvarač koji je „previše jak“	1. Razblažiti uzorak u „slabijem“ rastvaraču /otopini da se oslabi vežanje 2. Povećati razblaženje uzorka sa „slabim“ rastvaračem 3. Propustiti manje uzorka 4. Povećati masu sorbenta 5. Smanjiti protok tokom propuštanja uzorka 6. Koristiti „jači“ sorbent sa većim afinitetom prema analitu 7. Dodati organski modifikator (ili podesiti pH) kako bi se povećao afinitet vežanja analita
			C. Preopterećenje mase kolone (kolona je premala i/ili je ukupna masa vezanih otopina/spojeva prevelika)	1. Smanjiti volumen uzorka 2. Povećati masu sorbenta 3. Koristiti sorbent sa većom aktivnom površinom 4. Koristiti „jači“ sorbent 5. Smanjiti protok tokom propuštanja uzorka (da se pospješi „difuzija“)
			D. Protok je prevelik tokom propuštanja uzorka	1. Smanjiti protok tokom propuštanja uzorka 2. Povećati masu sorbenta 3. Smanjiti unutrašnji dijametar kolone da se reducira protok 4. Koristiti sorbent sa većom aktivnom površinom
			E. Sorbent je „preslab“ (ima slab ili nizak afinitet prema analitu u odnosu na uzorak/matriks i/ili rastvaraču za razblaženje	Pod B. i C.
			F. Kondicionirajući rastvarač je odnio sa velikim volumenom uzorka	1. Dodati 2% metanol ili izopropanol u uzorak da se spriječi pucanje alkilnih lanaca tokom koraka propuštanja uzorka

Nečistoće				
Simptom	Trag	Problem	Razlog	Rješenje/Prijedlog
1. Odziv analita je veći od 100% (apsolutni i relativni odziv)	A. Analize ekstrakata slijepe probe otkrivaju koeluirajuće pikove (Kontrolni eksperimenti mogu otkriti da ove nečistoće su od samog uzorka ili da su iz sorbenta, rastvarača ili reagenasa za SPE ili iz metode)	1. Potencijalne interferencije nisu otklonjene tokom koraka ispiranja, koraka propuštanja ili eluiranja (nečistoće su od samog uzorka i nisu iz vanjskih izvora)	A. Korak ispiranja nije u potpunosti optimiziran da bi mogao ukloniti sve nečistoće iz uzorka	1. Povećati „jakost“ rastvarača za ispiranje. Koristiti seriju SPE kertridža i u svakoj mijenjati rastvarač sve dok slijepa proba ne bude čista, vidjeti odziv 2. Povećati volumen rastvarača za pranje 3. Probati različite rastvarače ili njihovu kombinaciju da se selektivno odstrane nečistoće 4. Modificirati pH rastvarača da se selektivno odstrane nečistoće 5. Izbalansirati jačinu rastvarača za pranje i volumena da se potakne čistoća
			B. Korak propuštanja uzorka nije u potpunosti optimiziran da bi se spriječilo zadržavanje nečistoća	1. Pažljivo reducirati faktor razblaženja uzorka/matriksa (ili dodati „jači rastvarač“) da se prvenstveno spriječi vezanje nečistoća, ali bez uticaja na odziv ciljanog analita
			C. Rastvarač za eluiranje je „prejak“ pa desorbuje nečistoće, izazivajući njihovo koeluiranje sa ciljanim analitima	1. Reducirati „jakost“ ili volumen eluirajućeg rastvarača da bi selektivno eluirao ciljanane analite bez nečistoća, ali bez uticaja na odziv analita
		2. Potencijalne nečistoće su dodane iz samih SPE kertridža (sorbent, kolona, frit..)	A. SPE kertridž (sorbent, kolona, frit..) nije čist	1. Isprati kertridž sa eluirajućim rastvaračem prije koraka kondicioniranja 2. Promijeniti rastvarač za eluiranje i izbjeći ekstremne pH i rastvarače koji mogu generirati filtrate 3. Koristiti staklene tube/kertridže, teflonske fritove...
		3. Potencijalne nečistoće su dodane eluirajućim rastvaračem i/ili rastvaračem za rekonstruiranje	A. Rastvarači nisu čisti	1. Uzeti drugog proizvođača, lotove ili veću čistoću rastvarača, koristiti alternativni eluirajući rastvarač i/ili rastvarač za rekonstruiranje, ili redestilirati rastvarače 2. Prije korištenja, propustiti nečiste rastvarače kroz različite SPE kertridže koji imaju jači afinitet prema nečistoćama.
		4. Potencijalne nečistoće su dodane tokom hidr. ili deriv.	A. Reagensi nisu čisti i/ili reakcije nisu optimizirane	1. Optimizirati korak hidrolize 2. Optimizirati korak derivatizacije 3. Odrediti stvarnu potrebu za ovim koracima

Nečistoće				
Simptom	Trag	Problem	Razlog	Rješenje/Prijedlog
1. Odziv analita je veći od 100% (apsolutni i relativni odziv)	A. Analize ekstrakata slijepe probe otkrivaju koeluirajuće pikove (Kontrolni eksperimenti mogu otkriti da ove nečistoće su od samog uzorka ili da su iz sorbenta, rastvarača ili reagenasa za SPE ili iz metode)	1. Potencijalne interferencije nisu otklonjene tokom koraka ispiranja, koraka propuštanja ili eluiranja (nečistoće su od samog uzorka i nisu iz vanjskih izvora)	A. Korak ispiranja nije u potpunosti optimiziran da bi mogao ukloniti sve nečistoće iz uzorka	1. Povećati „jakost“ rastvarača za ispiranje. Koristiti seriju SPE kertridža i u svakoj mijenjati rastvarač sve dok slijepa proba ne bude čista, vidjeti odziv 2. Povećati volumen rastvarača za pranje 3. Probati različite rastvarače ili njihovu kombinaciju da se selektivno odstrane nečistoće 4. Modificirati pH rastvarača da se selektivno odstrane nečistoće 5. Izbalansirati jačinu rastvarača za pranje i volumena da se potakne čistoća
			B. Korak propuštanja uzorka nije u potpunosti optimiziran da bi se spriječilo zadržavanje nečistoća	1. Pažljivo reducirati faktor razblaženja uzorka/matriksa (ili dodati „jači rastvarač“) da se prvenstveno spriječi vezanje nečistoća, ali bez uticaja na odziv ciljanog analita
			C. Rastvarač za eluiranje je „prejak“ pa desorbuje nečistoće, izazivajući njihovo koeluiranje sa ciljanim analitima	1. Reducirati „jakost“ ili volumen eluirajućeg rastvarača da bi selektivno eluirao ciljanane analite bez nečistoća, ali bez uticaja na odziv analita
		2. Potencijalne nečistoće su dodane iz samih SPE kertridža (sorbent, kolona, frit..)	A. SPE kertridž (sorbent, kolona, frit..) nije čist	1. Isprati kertridž sa eluirajućim rastvaračem prije koraka kondicioniranja 2. Promijeniti rastvarač za eluiranje i izbjeći ekstremne pH i rastvarače koji mogu generirati filtrate 3. Koristiti staklene tube/kertridže, teflonske fritove...
		3. Potencijalne nečistoće su dodane eluirajućim rastvaračem i/ili rastvaračem za rekonstruiranje	A. Rastvarači nisu čisti	1. Uzeti drugog proizvođača, lotove ili veću čistoću rastvarača, koristiti alternativni eluirajući rastvarač i/ili rastvarač za rekonstruiranje, ili redestilirati rastvarače 2. Prije korištenja, propustiti nečiste rastvarače kroz različite SPE kertridže koji imaju jači afinitet prema nečistoćama.
		4. Potencijalne nečistoće su dodane tokom hidr. ili deriv.	A. Reagensi nisu čisti i/ili reakcije nisu optimizirane	1. Optimizirati korak hidrolize 2. Optimizirati korak derivatizacije 3. Odrediti stvarnu potrebu za ovim koracima

Reproducibilnost				
Simptom	Trag	Problem	Razlog	Rješenje/Prijedlog
1. Relativni odziv analita nije reprod. (može biti veći ili manji od 100%)	A. Apsolutni odziv internog standarda i/ili analita može biti manji od 100%	1. Korak derivatizacije	A. Derivatizacija je nekompletna ili nereprod. i za interni standard i za analit	1. Utvrditi potrebu za ovim korakom; uporediti lineranost i senzitivnost analitičke metode sa i bez ovog koraka (također porediti nivoe koeluirajućih nečistoća) 2. Konsultirati protokol standarda (od proizvođača reagenasa) i/ili uputstvo za otkrivanje smetnji za ove procedure 3. Možda je reagens star, naručiti svježere reagens 4. Optimizirati uslove reakcije – vrijeme, temperaturu, koncentracije reagenasa, pH, sastav rastvarača...
		2. Degradacija ili reakcija analita i internog standarda	A. Analit i interni standard reaguju pod uslovima ekstrakcije koji se koriste	1. Modificirati uslove ekstrakcije 2. Promijeniti sorbent 3. Reducirati temperature ili vrijeme ekstrakcije 4. Uzeti drugi interni standard

Protok				
Simptom	Trag	Problem	Razlog	Rješenje/Prijedlog
1. Protok je slab, zaustavljen ili nedosljedan	A. Malo ili nikako nema curenja sa dna tube, i čak i kondic. Rastvarač prolazi kroz sorbent polako ili nikako	1. Vakuum je neadekvatan	A. Vakuum je pogrešno podešen, pumpa je neadekvatna, ili su linije začepljene	1. Povećati vakuum 2. Koristiti jaču pumpu ili promijeniti cjevovod na pozitivni pritisak 3. Provjeriti curenje u cjevovodima ili tubama i pogledati da nije došlo do kolapsa cijevi za vakuum 4. Linija za otpad uzorka/rastvarača ili izlazni poklopac su začepljeni (ili jednostavno zatvoreni) izazivajući vraćanje otpada u vakuum pumpu; postaviti Erlenmajerovu posudu između, i očistiti sve dobro
		2. Pakovanje SPE kertridža	A. Tube su spakovane prečvrsto	1. Promijeniti na široj strani tube veći frit i niži pad pritiska 2. Koristiti tube od drugog proizvođača 3. Ručno omotati ili prepakirati sve tube 4. Provjeriti protok svake kolone tokom koraka kondicioniranja, odbaciti loše kolone
	B. Malo ili nikako nema curenja sa dna tube, ali samo nakon što je propušten uzorak	1. SPE kolona je začepljena	A. Uzorak sadrži previše čestica	1. Premjestiti čestice centrifugiranjem ili filtracijom 2. Sonificirati uzorak u vrućem vodenom kupatilu 3. Razblažiti uzorak u "slabom" rastvaraču u kojem su čestice rastvorljive 4. Dodati manje uzorka

8. Literatura

- [1] Poole C.F. (2000) Solid-phase extraction. Wayne State University, Detroit, MI, USA, *Encyclopedia of Separation Science*, 1405-1415
- [2] SPE – Reference Manual&Users Guide, Phenomenex®
- [3] EPA METHOD 3535A, Revision 1, Februar 2007
- [4] <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3500c.pdf>
- [5] <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3600c.pdf>
- [6] <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8000b.pdf>
- [7] <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8081b.pdf>
- [8] <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/index.htm>
- [9] <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>

VERIFIKACIJA STANDARDNE EPA 8141A METODE ZA ODREĐIVANJE HLORPIRIFOSA I HLORFENVINFOSA TEHNIKOM GASNE HROMATOGRAFIJE NA FPD DETEKTORU (FLAME PHOTOMETRIC DETECTOR)

Osnova na kojoj počivaju izvedeni zaključci i teorije prvi je i najvažniji korak, koji zaslužuje našu pažnju. Ako je temelj ispravan onda možda možemo vjerovati i izvedenim zaključcima.

SAŽETAK

Uspostavljena je pouzdana metoda za određivanje organofosfatnih pesticida (hlorpirifosa i hlorfenvinfosa), koji se nalaze na "Listi prioritarnih supstanci iz oblasti politike voda" (EU, 2008), u koncentracijskom području $\mu\text{g/L}$ u matriksu površinskih voda. Metoda 8141A američke Agencije za zaštitu okoline (EPA) odabrana je kao metoda čija izvedba i opseg generalno odgovaraju zahtjevima ispitivanja u matriksu i koncentracijskom području koje odgovara površinskim vodama, uz napomenu da je korak pripreme uzoraka modificiran. Uzorci su pripremani metodom ekstrakcije na čvrstoj fazi (Petitti and Murray, 2006), a kompletan proces od pripreme do očitavanja koncentracije analita u uzorku prikladno je validiran/verificiran. Uzorci vode analizirani su na ZB-5 kapilarnoj koloni, a potvrda prisustva detektiranih analita u uzorcima vršena je analiziranjem uzoraka na ZB-35 kapilarnoj koloni.

Vršena je procjena nesigurnosti određivanja hlorpirifosa i hlorfenvinfosa, sa ciljem identifikacije kritičnih koraka metode, računanjem kombinirane nesigurnosti koja potiče od nekoliko glavnih izvora nesigurnosti. Dominantne izvore nesigurnosti određivanja hlorpirifosa čine hromatografska kvantifikacija i postupak ekstrakcije uzoraka na čvrstoj fazi, dok su kritične tačke metode određivanja hlorfenvinfosa unutarlaboratorijska reproducibilnost i podešavanje volumena ekstrakta. Na proširenu nesigurnost ($k = 2$) metode određivanja hlorpirifosa otpada 10 % vrijednosti rezultata mjerenja, dok na proširenu nesigurnost ($k = 2$) metode određivanja hlorfenvinfosa otpada 8 % vrijednosti rezultata mjerenja.

U ovom radu su predstavljeni rezultati ispitivanja hlorpirifosa i hlorfenvinfosa na devet ciljano odabranih lokaliteta u slivu rijeke Bosne.

KLJUČNE RIJEČI: Hlorpirifos, hlorfenvinfos, validacija, ekstrakcija na čvrstoj fazi, plameni fotometrijski detektor, standardi kvaliteta okoline (EQS).

UVOD

Pred Bosnu i Hercegovinu će u budućnosti biti postavljen zadatak ispunjenja ciljeva Okvirne Direktive o vodama, koji je veliki izazov čak i za zemlje članice Europske Unije. Potrebno je uložiti mnogo sredstava, zajedničkog rada mnogobrojnih stručnjaka i niza drugih napa kako bi ostvarenje konačnog cilja – postizanje dobrog ekološkog i hemijskog statusa, odnosno potencijala bilo moguće.

Početak priče o procjeni negativnih uticaja svih polutanata na stanje vodenih ekosistema čine pouzdani podaci o njihovom prisustvu, odnosno njihovom odsustvu iz naših rijeka, jezera, obalnih i teritorijalnih voda.

Opasne supstance mogu ozbiljno poremetiti ekologiju rijeka, uticati na njihov status i predstavljati prijetnju po ljudsko zdravlje. U opasne supstance spadaju: proizvedene hemikalije, prirodno prisutni metali, masti i ulja, endokrini disruptori i rezidue lijekova. Izvori opasnih supstanci su: industrijske otpadne vode, otjecanje oborinskih voda, poljoprivreda putem primjene pesticida i drugih hemikalija, rudarstvo i slučajno zagađenje – nesretnim slučajem (IC-PDR, 2009).

Ispitivanje opasnih supstanci nije rutinski posao u manje razvijenim zemljama, a razvijene zemlje još uvijek unaprijeđuju analitičke sposobnosti na ovom polju, pa su zaključci navedeni u Planu upravljanja riječnim slivom Dunava (Danube River Basin Management Plan) koji se odnose na ovu tematiku očekivani. Naime, ne postoji dovoljno podataka o prisustvu opasnih supstanci u slivu rijeke Dunav pri čemu su kao glavni uzroci navedeni slijedeći problemi: kontinuirani nedostatak analitičke opreme u nekim nizvodnim zemljama; nedostatak zakonske osnove koja bi obavezivala na vršenje mjerenja i neadekvatno prečišćavanje otpadnih voda.

Uzimajući u obzir navedene probleme i važnost ispitivanja opasnih supstanci, naročito onih koje se ispuštaju u vodotoke naše zemlje i koje se nalaze na Listi prioriternih supstanci politike Europske Unije odlučila sam se za validaciju metode za određivanje organofosfatnih pesticida sa pomenute Liste, koji su okarakterisani kao prioritne supstance. Prvi put su u Bosni i Hercegovini vršena ispitivanja prisustva hlörpirifosa i hlörfenvinfosu u površinskim vodama sliva rijeke Save.

Pitanje maksimalnih dozvoljenih koncentracija prioriternih i prioriternih opasnih supstanci u površinskim vodama regulisano je Direktivom 2008/105/EC kojom je dopunjena Okvirna Direktiva o vodama. Definirani su standardi kvaliteta okoline u vidu prosječnih godišnjih vrijednosti (AA-EQS), kao indikatora hronične toksičnosti i maksimalnih dozvoljenih vrijednosti (MAC-EQS), kao indikatora akutne toksičnosti prioriternih i prioriternih opasnih supstanci. Hlorpi-

rifos i hlörfenvinfos su okarakterisani kao prioritne supstance (EU, 2008). To su jedini organofosfatni insekticidi koji se nalaze na listi prioriternih supstanci, zbog čega su i odabrani u ovome radu.

Organofosfatni pesticidi su najviše upotrebljavani pesticidi na svijetu. Brzo hidroliziraju i zbog toga se ne zadržavaju dugo u okolini, niti se akumuliraju u masnom tkivu ljudi i životinja. Djeluju na nervni sistem insekata i ljudi inhibirajući enzim acetilholinesterazu. Organofosfatni pesticidi djeluju na nervni, respiratorni i kardiovaskularni sistem.

Većinu organofosfatnih pesticida američka Agencija za zaštitu okoline (EPA) karakterizira kao veoma toksične (klasa I) ili umjereno toksične (klasa II).

Hlorpirifos je jedan od najviše upotrebljavanih insekticida u svijetu, sa trendom znatnog porasta upotrebe nakon zabrane korištenja DDT-a. Najviše se koristi za zaštitu pamuka, kukuruza, krompira i drveća voća (Claver et al, 2006).

Hlorfenvinfos je bio široko rasprostranjen kao insekticid za zaštitu kupusa i repe, ali je njegova upotreba zabranjena u nekoliko zemalja (Økland et al., 2005).

MATERIJAL I METODE

Standardi, rastvarači, uzorci –

Korištene su hemikalije visokog stepena čistoće u svim analizama. Reagensi se čuvaju u staklenom posuđu, kako ne bi došlo do ispiranja kontaminanta iz plastičnog posuđa.

Referentni materijali (RM) za pesticide: Hlorpirifos PESTANAL (250 mg, čistoće 99,9 %) Sigma-Aldrich RM, certifikat prema DIN EN 10204;

Hlorfenvinfos PESTANAL smjesa Z i E izomera (250 mg, čistoće 97,7 %) Sigma-Aldrich RM, certifikat prema DIN EN 10204;

Kompozitni stok standard je pripremljen od čistih referentnih materijala, rastvaranjem po 250 mg referentnih materijala hlörpirifosa i hlörfenvinfosu u heksanu.

Rastvarači, visokog stepena čistoće za hromatografiju:

- heksan, C₆H₁₄, UV/IR/HPLC grade, Panreac;
- aceton, CH₃COCH₃, UV/IR grade, Roth;
- metanol, CH₃OH, HPLC grade Chromasolv®, Sigma-Aldrich.

Uzorci: površinske vode sliva rijeke Bosne u FBiH.

Priprema uzoraka za analizu –

Uzorci su ekstrahirani primjenom kertridža sa oktadecilnim sorbentom (C18):

- Supelclean ENVI-18, 6 mL (punjenje od 500 mg), Supelco; C18 Bag, 6 mL (punjenje od 500 mg), Agilent Technologies;
- Discovery DSC-18, 6 mL (punjenje od 500 mg), Supelco.

Ekstrakcija uzoraka vršena je primjenom vaku-um manifolda sa 12 mjesta za ekstrakciju uzoraka, proizvođača Alltech. Kertridž je kondicioniran metanolom, acetonom i destilovanom vodom, nakon čega je litar uzorka propušten preko kertridža. Nakon propuštanja uzoraka i sušenja kertridža analiti su eluirani acetonom i heksanom u četiri koraka. Dobiveni ekstrakti su uparavani u struji nitrogena u sistemu za uparavanje uzoraka sa 18 mjesta, Thermoline-dri bath. Konačni volumen ekstrakata je podešen na 2 mL pomoću heksana.

GC analiza –

Pripremljeni ekstrakti su analizirani na gasnom hromatografu (Shimadzu 2010) opremljenom sa plamenim fotometrijskim detektorom (FPD) sa postavljenim filterom za fosfor na ZB 5 (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) i ZB 35 (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m) kapilarnim kolonama, proizvođača Zebron phenomenex.

Radni uslovi: temperatura injektora 250 °C; temperatura detektora 300 °C;

Inicijalna temperatura kolone je iznosila 50 °C, pa je programirano da brzinom od 5 °C/min dostigne 140 °C na kojoj se zadržava 10 minuta, zatim brzinom od 10 °C/min do 240 °C na kojoj se zadržava 10 minuta.

Protok gasa nosača (nitrogen) 4,4 mL/min; volumen injektiranja 2 μ L; način injektiranja splitless.

REZULTATI I DISKUSIJA

Temelj valjane diskusije o kvalitetu voda i osnova za donošenje ispravnih mjera za poboljšanje njihovog kvaliteta jesu pouzdani podaci o prisustvu polutanata. Uspostavljanje validiranih i dokumentiranih metoda za određivanje polutanata nije jednostavan proces, pogotovo ako se uzme u obzir raznolikost literaturnih podataka o parametrima validacije i njihovim definicijama.

Za potvrdu identiteta analita detektovanog u uzorku neophodno je analizirati uzorak na različitim kolonama ili čak primjenom različitih tehnika. Uz primjenu specifičnih tehnika za analizu uzoraka nije neophodna primjena druge tehnike za potvrdu identiteta analita (EURACHEM, 1998). Plameni fotometrijski detektor sa postavljenim filterom za fosfor je izrazito selektivan za analizu spojeva koji u svojoj strukturi sadrže fosfor, uz minimiziranje smetnji koje potiču od spojeva koji ne sadrže fosfor ili sumpor (US-EPA, 2007). Signal plamenog fotometrijskog detektora se povećava kada su u strukturi organofosfatnih spojeva prisutni atoma sumpora vezani na atom fosfora (US-EPA, 2007).

Prilikom analiziranja analita u tragovima pik sa hromatograma uzorka se identifikira na osnovu pojave pika iz referentnog materijala na istom retencionom vremenu, što je nepouzdanost i zahtijeva neku vrstu potvrde. Primjena kolona različite polarnosti

koristi se za potvrdu da pik iz referentnog materijala potiče od jednog spoja, jer je to ispravan put za razdvajanje spojeva (EURACHEM, 1998). U ovom radu su korištene dvije kolone različite polarnosti (ZB-5 i ZB-35) za potvrdu identiteta hlорpirifosa i hlорfenvinfosa iz referentnih materijala i uzoraka površinskih voda. Ekstrakti svih analiziranih spajkovanih uzoraka i uzoraka površinskih voda u kojima je detektovano prisustvo hlорpirifosa i/ili hlорfenvinfosa su čuvani u frižideru i analizirani na ZB-35 kapilarnoj koloni, kada su potvrđeni identiteti analita od interesa u svim analiziranim ekstraktima.

Priprema uzoraka površinskih voda ekstrakcijom na oktadecilnom sorbentu uz analizu ekstrakata gasnom hromatografijom sa plamenim fotometrijskim detektorom metodom EPA 8141A za određivanje hlорpirifosa i hlорfenvinfosa verificirana je određivanjem granice detekcije, granice kvantifikacije, linearnosti, koncentracijskog raspona, tačnosti i preciznosti metode.

Kriteriji prihvatljivosti

Izvedba metode je evaluirana prema priručniku AOAC (AOAC, 1998) i zahtjevima Okvirne Direktive o vodama (2000/60/EC).

Preciznost metode u uslovima ponovljivosti izražena u vidu relativne standardne devijacije bi trebala biti manja od 30 %.

Tačnost metode izražena preko odziva analita trebala bi poprimiti vrijednosti između 40 % i 120 %.

Granica detekcije bi trebala iznositi 25 % od zakonski definirane vrijednosti (Quintana et al., 2001). Ako se kao zakonski propisane vrijednosti preuzmu MAC-EQS (vrijednosti maksimalne dozvoljene koncentracije za standard kvaliteta okoline) (EU, 2008), onda se dobije kriterij za granicu detekcije od 0,025 μ g/L i 0,075 μ g/L za hlорpirifos i hlорfenvinfos, retrospektivno.

Granica kvantifikacije metode, prema zahtjevima Okvirne Direktive o vodama, treba biti manja od umnoška standarda kvaliteta okoline i faktora 0,3 (LOQ < 0,3 · EQS). Prema navedenom kriteriju granica kvantifikacije za hlорpirifos treba biti manja od 0,03 μ g/L, a za hlорfenvinfos manja od 0,09 μ g/L.

Rezultati validacije/verifikacije metode

Ponovljivost metode je procijenjena analiziranjem sedam paralelki spajkovanih uzorka vode koncentracije 0,3 μ g/L, odabrane tako da odgovara sredini kalibracione krive. Dobivena ponovljivost se odnosi na sve korake metode, od pripreme uzorka do analiziranja i kvantificiranja na gasnom hromatografu. Za hlорpirifos je dobivena vrijednost relativne standardne devijacije od 9,0 %, a za hlорfenvinfos 3,4 % (tabela 1).

Intermedijarna preciznost metode (run-different) procijenjivana je tokom nekoliko mjeseci uz is-

Tabela 1. Ponovljivost određivanja hlorpirifosa i hlorfenvinfos

<i>Broj paralelke</i>	<i>Hlorpirifos (µg/L)</i>	<i>Hlorfenvinfos (µg/L)</i>
1	0,190	0,251
2	0,171	0,254
3	0,200	0,254
4	0,211	0,252
5	0,225	0,249
6	0,209	0,231
7	0,189	0,256
Srednja vrijednost	0,199	0,250
Standardna devijacija - S_r	0,018	0,009
Relativna standardna devijacija (%)	9,0	3,4

Tabela 2. Intermedijarna preciznosti određivanja hlorpirifosa i hlorfenvinfos

<i>Koncentracioni nivo / broj paralelke</i>	<i>Hlorpirifos (µg/L)</i>	<i>Hlorfenvinfos (µg/L)</i>
0,03 µg/L / 1	0,017	0,020
0,03 µg/L / 2	0,020	0,027
0,03 µg/L / 3	0,021	0,033
Standardna devijacija s_1	0,002	0,007
0,4 µg/L / 1	0,282	0,361
0,4 µg/L / 2	0,273	0,339
0,4 µg/L / 3	0,253	0,347
Standardna devijacija s_2	0,015	0,011
0,8 µg/L / 1	0,471	0,814
0,8 µg/L / 2	0,468	0,793
0,8 µg/L / 3	0,538	0,888
Standardna devijacija s_3	0,039	0,050
Ukupna standardna devijacija - S_{W-R}	0,024	0,030

tovremenu promjenu velikog broja parametara koji utiču na analizu, na tri koncentracije koje pokrivaju ispitivani koncentracijski raspon metode.

Ukupna standardna devijacija koja opisuje unutarlaboratorijsku reproducibilnost metode za određivanje hlorpirifosa iznosi 0,024 µg/L, a za određivanje hlorfenvinfos 0,030 µg/L (tabela 2).

Tačnost metode je ispitana spajkovanjem uzoraka površinske vode u kojima nezavisno provedenim analizama nije detektovano prisustvo analita od interesa. Uzorci vode su spajkovani na tri različite koncentracije, odabrane tako da pokrivaju ispitivani koncentracijski raspon metode. Tačnost metode iskazana srednjom vrijednosti odziva za hlorpirifos iznosi

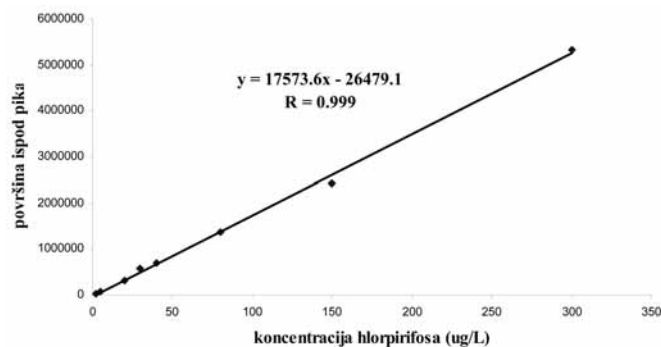
65 %, a za hlorfenvinfos 93 %. Odabrane koncentracije pri kojima je ispitivana tačnost metode (0,03 µg/L, 0,4 µg/L i 0,8 µg/L) znatno su niže od onih pri kojima je ispitana tačnost metode EPA 8141B (10 µg/L i 250 µg/L, US-EPA, 2007). Obzirom da odzivi za hlorpirifos i hlorfenvinfos zadovoljavaju postavljeni kriterij prihvatljivosti, priprema uzoraka vode ekstrakcijom na oktadecilnom sorbentu uz primjenjene radne uslove smatra se odgovarajućom za konkretno područje primjene. Korištenjem validiranog faktora odziva za korekciju dobivenih rezultata za uzorke vode prevazilazi se problem nešto nižeg odziva za hlorpirifos. Rezultate za hlorfenvinfos nije potrebno korigirati validiranim faktorom odziva, što je dokazano t-testom.

Tabela 3. Odzivi hlorpirifosa i hlorfenvinfos iz spajkovanih uzoraka vode

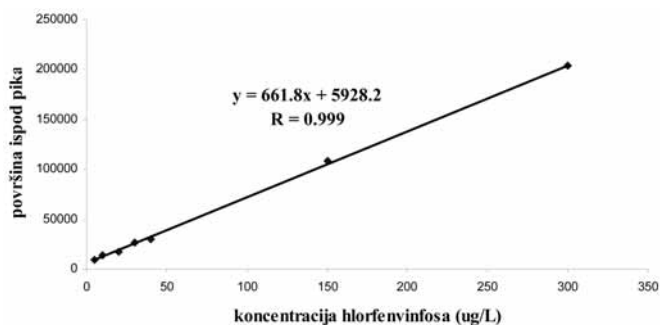
Koncentracijski nivo/ broj paralelke	Koncentracije hlorpirifosa u ekstraktu ($\mu\text{g/L}$)	Odziv hlorpirifosa R (%)	Koncentracije hlorfenvinfos u ekstraktu ($\mu\text{g/L}$)	Odziv hlorfenvinfos R (%)
0,03 $\mu\text{g/L}$ / 1	0,017	56,7	0,020	66,7
0,03 $\mu\text{g/L}$ / 2	0,020	66,7	0,027	90,0
0,03 $\mu\text{g/L}$ / 3	0,021	70,0	0,033	110
Srednja vrijednost odziva R (%)	64,7		88,9	
0,4 $\mu\text{g/L}$ / 1	0,282	70,5	0,361	90,3
0,4 $\mu\text{g/L}$ / 2	0,273	68,3	0,339	84,8
0,4 $\mu\text{g/L}$ / 3	0,253	63,3	0,347	86,8
Srednja vrijednost odziva R (%)	67,5		87,2	
0,8 $\mu\text{g/L}$ / 1	0,471	58,9	0,814	101,8
0,8 $\mu\text{g/L}$ / 2	0,468	58,5	0,793	99,1
0,8 $\mu\text{g/L}$ / 3	0,538	67,3	0,888	111
Srednja vrijednost odziva R (%)	61,5		104,0	

Linearnost metode je evaluirana na osnovu kalibracionih krivih sa osam tačaka za hlorpirifos, odnosno sedam tačaka za hlorfenvinfos baziranih na linearnoj regresiji i korelacijskom koeficijentu „R“ uz uslov da je $R < 0,995$ (Quintana et al., 2001). Standardi za kalibraciju predstavljali su smjesu hlorpirifosa i hlorfenvinfos u heksanu. Korelacijski koeficijent za oba insekticida iznosi 0,999.

Ispitani **koncentracijski raspon** za hlorpirifos u ekstraktu iznosi od 2 $\mu\text{g/L}$ do 300 $\mu\text{g/L}$, a za hlorfenvinfos od 15 $\mu\text{g/L}$ do 300 $\mu\text{g/L}$. Ispitivani koncentracijski raspon za hlorpirifos u uzorku čiji je ekstrakt 500 puta koncentriran kreće se od 0,003 $\mu\text{g/L}$ do 0,6 $\mu\text{g/L}$, a za hlorfenvinfos pri istim uslovima od 0,030 $\mu\text{g/L}$ do 0,6 $\mu\text{g/L}$. Smanjenjem volumena ekstrakta ili povećanjem volumena uzorka snižava se vrijednost donje granice raspona.

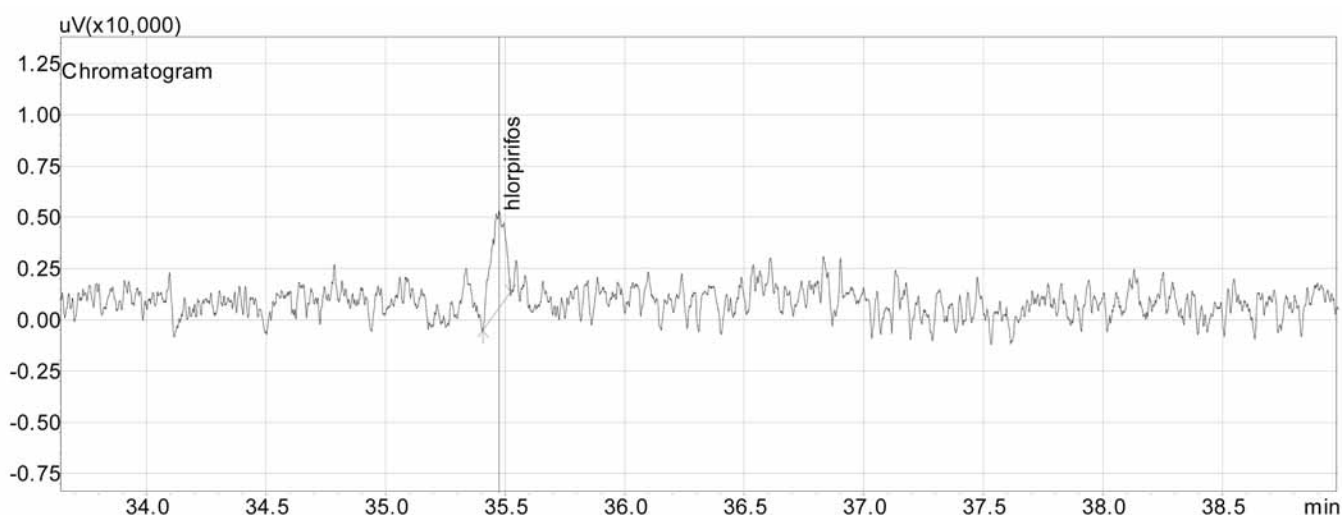


Slika 1. Kalibraciona kriva za određivanje hlorpirifosa na kapilarnoj koloni ZB-5



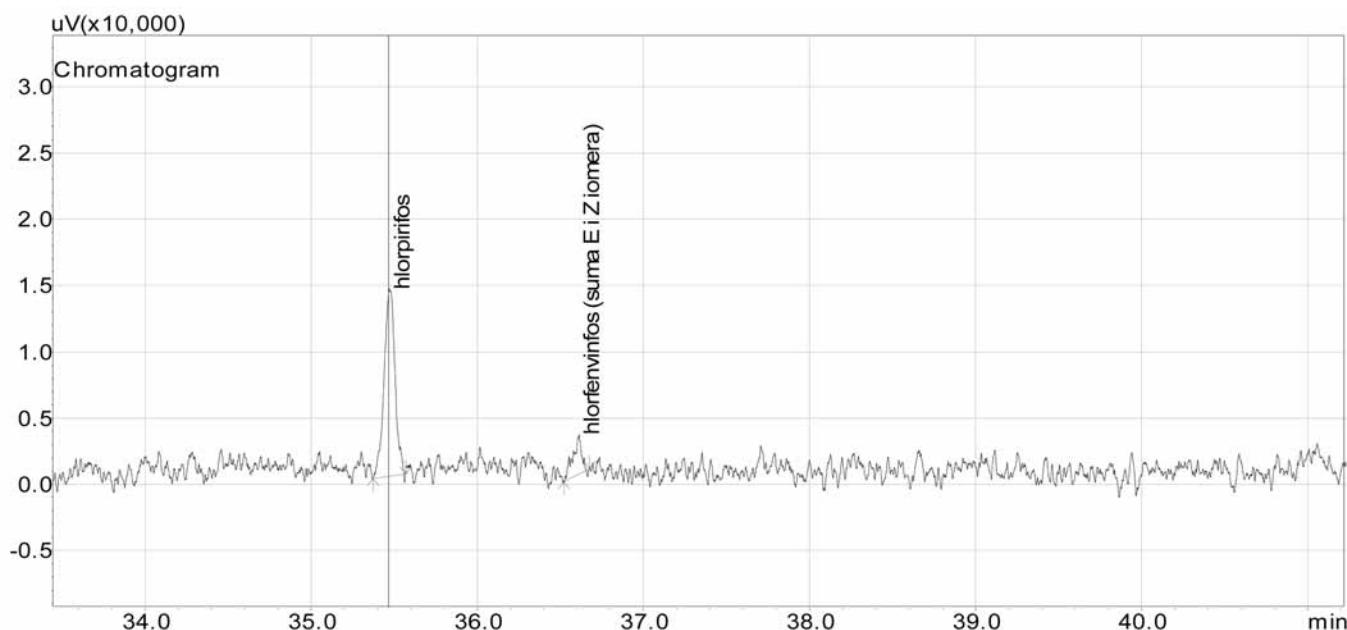
Slika 2. Kalibraciona kriva za određivanje hlorfenvinfos na kapilarnoj koloni ZB-5

Granica detekcije metode je ispitana analiziranjem spajkovanih ekstrakata uzoraka površinske vode. LOD predstavlja koncentraciju koja odgovara dvostrukoj vrijednosti prosječnog odnosa signal/šum, koji određen na osnovu visine pikova u blizini pika odgovarajućeg analita (Ramos et al., 2009). Ovako dobivena vrijednost LOD za hlorpirifos iznosi 0,002 $\mu\text{g/L}$, a za hlorfenvinfos 0,010 $\mu\text{g/L}$.



Slika 3. Hromatogram spajkovanog ekstrakta uzorka koji odgovara granici detekcije hlorpirifosa (metodom evaluiranja odnosa signal/šum)

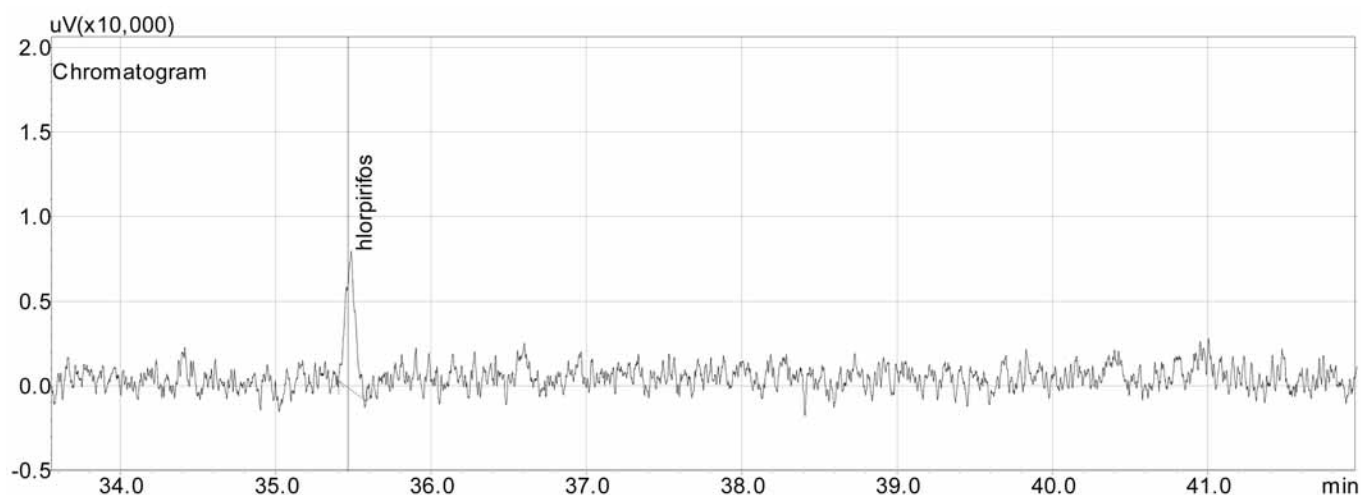
Vrijednost granice detekcije metode je procijenjena i analiziranjem deset slijepih proba uzoraka uz primjenu statističkih proračuna na osnovu kojih se signal za LOD dobije sabiranjem srednje vrijednosti odziva za slijepu probu uzoraka sa trostrukom vrijednosti standardne devijacije slijepe probe. Vrijednost LOD za hlorpirifos iznosi 0,004 $\mu\text{g/L}$, a za hlorfenvinfos 0,006 $\mu\text{g/L}$.



Slika 4. Hromatogram spajkovanog ekstrakta uzorka koji odgovara granici detekcije hlorfenvinfos (metodom evaluiranja odnosa signal/šum)

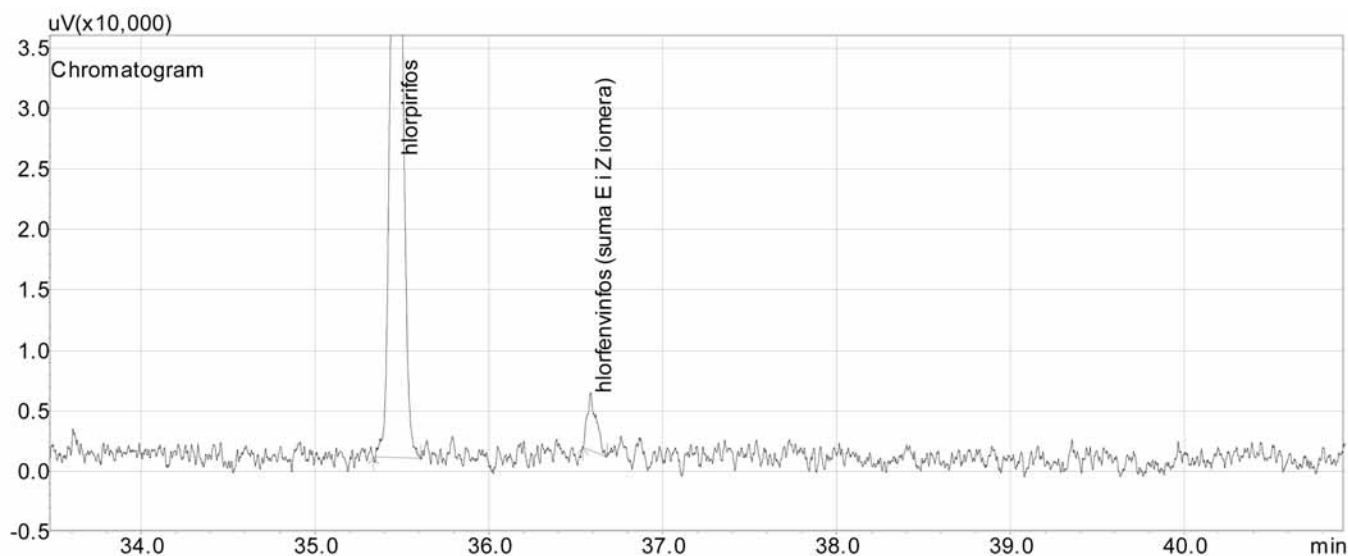
Za svrhu validacije dovoljno je ukazati na nivo pri kojem detekcija postaje problematična (EURACHEM, 1998). Analiziranjem dobivenih vrijednosti za LOD primjenom dva prethodno navedena pristupa uzimajući u obzir činjenicu da je signal detekora za dva reda veličine veći za hlorpirifos u odnosu na hlorfenvinfos, može se zaključiti da je vrijednost dobivena analiziranjem spajkovanih ekstrakata i procjenom odnosa signal/šum mnogo realnija od one dobivene statističkim proračunima.

Granica kvantifikacije metode je ispitana analiziranjem spajkovanih ekstrakata uzoraka površinske vode. LOQ predstavlja koncentraciju koja odgovara deseterostrukoj vrijednosti prosječnog odnosa signal/šum, koji određen na osnovu visine pikova u blizini pika odgovarajućeg analita (Ramos et al., 2009). Ovako dobivena vrijednost LOQ za hlorpirifos iznosi 0,004 $\mu\text{g/L}$, a za hlorfenvinfos 0,040 $\mu\text{g/L}$.



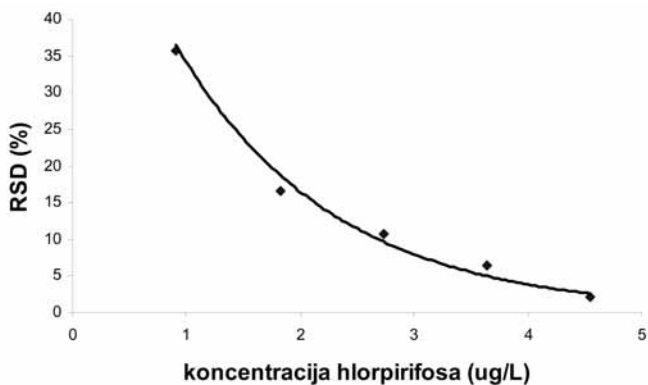
Slika 5. Hromatogram spajkovanog ekstrakta uzorka čija koncentracija odgovara granici kvantifikacije hlorpirifosa (metodom evaluiranja odnosa signal/šum)

Vrijednost granice kvantifikacije metode je procijenjena i analiziranjem deset slijepih proba metode uz primjenu statističkih proračuna na osnovu kojih se signal za LOQ dobije sabiranjem srednje vrijednosti odziva za slijepu probu uzoraka sa deseterostukom vrijednosti standardne devijacije slijepe probe. Vrijednost LOQ za hlorpirifos iznosi 0,005 $\mu\text{g/L}$, a za hlorfenvinfos 0,016 $\mu\text{g/L}$.

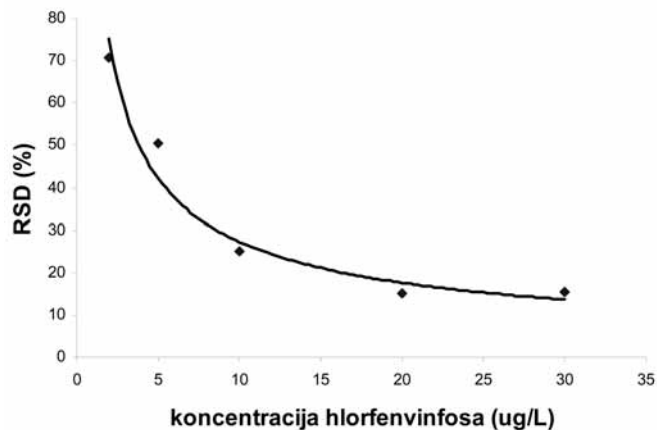


Slika 6. Hromatogram spajkovanog ekstrakta uzorka čija koncentracija odgovara granici kvantifikacije hlorfenvinfos (metodom evaluiranja odnosa signal/šum)

Treći pristup korišten za procjenu LOQ je pristup EURACHEM-a kojim se LOQ dobije iz dijagrama ovisnosti relativne standardne devijacije o koncentraciji analita, kao koncentracija koja odgovara zahtijevanoj ponovljivosti. U tu svrhu su analizirani spajkovani ekstrakti uzoraka površinske vode različitih koncentracija bliskih granici kvantifikacije. Na osnovu kriterija za ponovljivost određivanja hlorpirifosa od 30 %, a za ponovljivost određivanja hlorfenvinfos od 20 %, dobivena je vrijednost za LOQ hlorpirifosa od 0,003 $\mu\text{g/L}$ i vrijednost od 0,030 $\mu\text{g/L}$ za LOQ hlorfenvinfos.



Slika 7. Dijagram ovisnosti %RSD o koncentraciji hlorspirifosa



Slika 8. Dijagram ovisnosti %RSD o koncentraciji hlorfenvinfosa

Granica kvantifikacije je indikativna vrijednost koju nije poželjno koristiti prilikom donošenja odluka (EURACHEM, 1998). Analiziranjem odnosa dobivenih vrijednosti za LOQ primjenom različitih pristupa može se zaključiti da statistički proračuni daju manje pouzdane vrijednosti od onih dobivenih analiziranjem spajkovanih ekstrakata uzoraka. Najrealnija vrijednost parametra granice kvantifikacije dobije se analiziranjem odnosa signal/šum za spajkovane uzorke površinskih voda. Pristup EURACHEM-a je također pouzdan, jer se za dobivene vrijednosti granice kvantifikacije istovremeno ispita preciznost mjerenja. Nedostatak ovog pristupa je činjenica da se vrijednosti za LOQ dobivaju ekstrapolacijom, odnosno očitavanjem sa dijagrama. Važno je napomenuti da ne postoje velike razlike u dobivenim vrijednostima za LOQ hlorspirifosa i hlorfenvinfosa analiziranjem odnosa S/N i pristupom EURACHEM-a.

Mjerna nesigurnost

Procjena nesigurnosti analitičkog rezultata je jedan od glavnih ciljeva u oblasti mjerenja u hemiji (Quintana et al., 2001). Glavni, dosada predloženi pristupi za procjenu mjerne nesigurnosti jesu metoda procjene mjerne nesigurnosti na osnovu podataka dobivenih tokom validacije metode (bottom-up) i metoda uz primjenu zakona o propagaciji mjernih nesigurnosti svakog značajnog koraka (top-bottom). Primjenom druge metode vrši se procjena zasebnih nesigurnosti za svaki značajan korak mjerenja, gdje kombinirana standardna nesigurnost nastaje sabiranjem pojedinačnih standardnih nesigurnosti primjenom odgovarajućeg matematičkog modela. Ovu metodu je predložila ISO kako bi se kvantificirala nesigurnost fizičkih mjerenja, a kasnije ju je usvojila EURACHEM (Quintana et al., 2001). U prvoj metodi se koriste podaci o validaciji metode i podaci iz međulaboratorijskog ispitivanja za procjenu nesigurnosti metode. Prednost metode „top-bottom“ u odnosu

na metodu u kojoj se koriste podaci o validaciji je mogućnost otkrivanja kritičnih tačaka u procesu mjerenja, na koje treba obratiti posebnu pažnju.

U ovom radu je za procjenu nesigurnosti metode određivanja hlorspirifosa i hlorfenvinfosa primjenjena metoda „top-bottom“, kojom se procjenjuje kombinirana nesigurnost koja potiče od nekoliko glavnih izvora nesigurnosti.

Kombinirana mjerna nesigurnost za hlorspirifos izračunava se pomoću slijedeće jednačine:

$$u_c(c_2) = c_2 \cdot \sqrt{(u_{RM})^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + (u_{R-W})^2 + \left(\frac{u_R}{R}\right)^2} \quad (1)$$

Kombinirana mjerna nesigurnost za hlorfenvinfos izračunava se pomoću slijedeće jednačine:

$$u_c(c_2) = c_2 \cdot \sqrt{(u_{RM})^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(C_1)}{C_1}\right)^2 + (u_{R-W})^2} \quad (2)$$

Gdje je:

- c_2 – koncentracija analita u uzorku;
- u_{RM} – standardna nesigurnost referentnog materijala;
- $\frac{u(V_1)}{V_1}$ – relativna standardna nesigurnost mjerenja od 1000 mL;
- $\frac{u(V_2)}{V_2}$ – relativna standardna nesigurnost mikropipete od 1 mL;

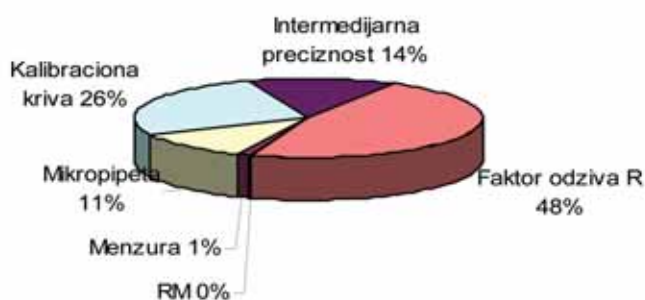
$\frac{u(C_1)}{C_1}$ – relativna standardna nesigurnost očitavanja sa kalibracione krive;

u_{R-W} – intermedijarna preciznost izražena u vidu standardne nesigurnosti;

$\frac{u_R}{R}$ – relativna standardna nesigurnost povezana sa faktorom odziva R.

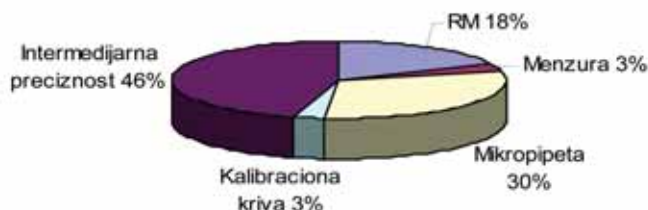
Proširena nesigurnost, kao krajnji parametar kojim se izražava nesigurnost mjerenja, odnosi se na nivo povjerenja od 95 % ($k = 2$).

Glavne izvore nesigurnosti pri određivanju hlorpirifosa predstavljaju kalibraciona kriva, faktor odziva i unutarlaboratorijska reproducibilnost, a zatim slijede nesigurnost mikropipete, menzure i na kraju referentni materijal (korišten za pripremu standarda). Na proširenu nesigurnost metode određivanja hlorpirifosa otpada 10 % vrijednosti rezultata mjerenja. Dominantne izvore nesigurnosti određivanja hlorpirifosa čine hromatografska kvantifikacija i postupak ekstrakcije uzoraka na čvrstoj fazi.



Slika 9. Procentualni doprinos pojedinih izvora ukupnoj mjerenoj nesigurnosti određivanja hlorpirifosa

Glavne izvore nesigurnosti pri određivanju hlorfenvinfos predstavlja unutarlaboratorijska reproducibilnost, nesigurnost mikropipete od 1 mL, nesigurnost referentnog materijala (korištenog za pripremu standarda), a zatim slijede, nesigurnost kalibracione krive i menzure. Na proširenu nesigurnost metode određivanja hlorfenvinfos otpada 8 % vrijednosti rezultata mjerenja. Dominantne izvore nesigurnosti određivanja hlorfenvinfos čine dugotrajna varijabilnost procesa mjerenja i podešavanje konačnog volumena ekstrakta.



Slika 10. Procentualni doprinos pojedinih izvora ukupnoj mjerenoj nesigurnosti određivanja hlorfenvinfos

Monitoring insekticida u slivu rijeke Bosne

Monitoring prisustva hlorpirifosa i hlorfenvinfos proveden je na devet odabranih lokaliteta u slivu rijeke Bosne tokom 2009. godine. Uzorkovanje je vršeno u mjesecu maju i krajem mjeseca jula. Rezultati monitoringa predstavljeni su u Tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati analize hlorpirifosa i hlorfenvinfos na odabranim lokalitetima na slivu rijeke Bosne

Br.	Naziv lokaliteta	Hlorpirifos ($\mu\text{g/l}$)		Hlorfenvinfos (suma Z i E izomera) ($\mu\text{g/l}$)	
		Prva serija	Druga serija	Prva serija	Druga serija
1	Bosna – izvor	$0,008 \pm 0,001$	N.D. ¹	< 0,040	N.D.
2	Bosna – Reljevo	$0,009 \pm 0,001$	< 0,004	< 0,040	N.D.
3	Bosna – uzvodno od Zenice	$0,009 \pm 0,001$	-	< 0,040	-
4	Bosna – nizvodno od Zenice	$0,008 \pm 0,001$	N.D.	< 0,040	N.D.
5	Oskova – ušće u Spreču	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	Spreča – uzvodno od Modraca	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	Lukavički potok – ušće	< 0,004	N.D.	< 0,040	N.D.
8	Spreča – Puračić	N.D.	N.D.	< 0,040	N.D.
9	Spreča – ušće	< 0,004	N.D.	< 0,040	N.D.

U prvoj seriji mjerenja (mjesec maj 2009. godine) na četiri lokaliteta su pronađene mjerljive koncentracije hlorthirifosa, koje su za red veličine niže od standarda kvaliteta okoline koji ukazuju na hroničnu toksičnost (EU, 2008). Koncentracije hlorthirifosa na dva lokaliteta su bile niže od granice kvantifikacije metode, a na tri lokaliteta nije detektovano njegovo prisustvo. U drugoj seriji mjerenja (kraj jula 2009. godine) nije detektovano prisustvo hlorthirifosa na sedam od ukupno osam analiziranih lokaliteta. Na jednom lokalitetu je koncentracija hlorthirifosa bila niža od granice kvantifikacije metode. Hlorfenvinfos nije detektovan na dva lokaliteta, a na ostalih sedam lokaliteta u prvoj seriji mjerenja (mjesec maj 2009. godine) njegova koncentracija je bila niža od granice kvantifikacije metode. U drugoj seriji mjerenja (kraj jula 2009. godine) prisustvo hlorfenvinfos nije detektovano ni na jednom od osam ispitivanih lokaliteta.

ZAKLJUČAK

Eksperimentima verifikacije/validacije metode američke Agencije za zaštitu okoline (EPA) 8141A, ekstrakcija hlorthirifosa i hlorfenvinfos iz uzoraka vode na oktadecilnom sorbentu i analiza gasnom hromatografijom sa plameno fotometrijskim detektorom, potvrdila se zadovoljavajućom.

Ispunjeni su uslovi za monitoring površinskih voda prema Direktivi 2008/105/EC i ispitivanja da li površinske vode zadovoljavaju AA-EQS (prosječna godišnja koncentracija) te MAC-EQS (maksimalna dozvoljena koncentracija) standarde kvaliteta okoline navedene Direktive (EU, 2008). Granica detekcije hlorthirifosa je za red veličine niža od unaprijed zadanog kriterija, a za hlorfenvinfos je sedam puta niža od unaprijed zadanog kriterija.

Granica kvantifikacije hlorthirifosa je sedam puta niža od unaprijed zadanog kriterija, a za hlorfenvinfos je oko dva puta niža od zahtijevane vrijednosti, što ovu metodu čini prihvatljivom za analizu hlorthirifosa i hlorfenvinfos u uzorcima površinske vode.

Razmatrajući dvije analizirane serije redovnog monitoringa primjeti se da su koncentracije i učestalost detekcije ovih insekticida veće u mjesecu maju od onih krajem mjeseca jula.

Može se zaključiti, iako je za pouzdaniji zaključak potreban veći broj mjerenja, da postoji sezonski obrazac javljanja ovih insekticida u površinskim vodama, povezan sa njihovom primjenom za zaštitu usjeva. Ova pojava ukazuje na činjenicu da zagađenje površinskih voda ovim insekticidima nije postojano i da je brzina razgradnje pesticida relativno visoka (Palma et al., 2009).

Detektirano prisustvo hlorthirifosa i hlorfenvinfos u ispitivanim površinskim vodama ukazuje na postojanje potrebe za daljim monitoringom, uzevši u obzir činjenicu da organofosfatni pesticidi brzo hidroliziraju i da hlorthirifos i hlorfenvinfos imaju polu-

vrijeme raspada do oko sedam dana u vodi, pri temperaturi od 25 °C.

LITERATURA:

- Agencija za vodno područje rijeke Save (2008) Projekat: "Definisanje referentnih uslova površinskih voda na slivu rijeke Save u FBiH prema kriterijima Okvirne direktive o vodama (2000/60/EC) i Zakona o vodama (Sl. Novine FBiH br. 70/06)"
- AOAC (1998) Peer-Verified Methods Program, Manual on policies and procedures. Arlington Va. USA
- Batovac S. (2009) Verifikacija standardne EPA 8141A metode za određivanje hlorthirifosa i hlorfenvinfos tehnikom gasne hromatografije na FPD detektoru (flame photometric detector). Magistarski rad. PMF, Sarajevo
- Claver A., Ormad P., Rodríguez L. and Ovelleiro J.L. (2006) Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere* 64: 1437-1443
- EU (2000) European Parliament and the Council of the European Union Directive 2000/60/EC of 23 October establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities Brussels
- EU (2008) European Parliament and the Council of the European Union Directive 2008/105/EC of 16 December on environmental quality standards in the field of water policy amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union Brussels
- EURACHEM (1998) The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Guidance document
- ICPDR /International Commission for the Protection of the Danube River/ (2009) Danube River Basin District Management Plan (DRBMP) pp. 32-38
- Økland T. E., Wilhelmsen E., Solevåg Ø. (2005) Priority Substances of the Water Framework Directive. In: A Study of the Priority Substances of the Water Framework Directive, Monitoring and need for screening. Bergfald & Co as Oslo pp.10-11, 26-29
- Palma P., Kuster M., Alvarenga P., Palma V.L., Fernandes R.M., Soares A.M.V.M., López de Alda M.J., Barceló D. and Barbosa I.R. (2009) Risk assessment of representative and priority pesticides, in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction – liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Environment International* 35: 545-551
- Petitti S., Murray S. (2006) Determination of Organophosphorus Pesticides by Automated Solid Phase Extraction (SPE) – Initial Demonstration of Capability for Selected Compounds. Horizon Technology Inc. USA pp. 1-4
- Quintana J., Martí I. and Ventura F. (2001) Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results. *Journal of Chromatography A* 938: 3-13
- Ramos J.J., González M.J. and Ramos L. (2009) Comparison of gas chromatography-based approaches after fast miniaturised sample preparation for the monitoring of selected pesticide classes in fruits. *Journal of Chromatography A* 1216: 7307-7313
- US-EPA Method 8141B (2007) Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography. Environmental Protection Agency Washington D.C.
- US-EPA Method 8141B (2007) Organophosphorus Compounds by Gas Chromatography. Environmental Protection Agency Washington D.C.

PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA GRANULARNIM MULJEM

U SPOMEN NA Dr IVANKU BRKOVIĆ-POPOVIĆ

Treći dio

SAŽETAK: Osnovni cilj ovog rada je sumiranje znanja poznatih svjetskih autora o procesu prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže biorazgradljive materije pomoću granularnog mulja, postupku koji je relativno nov i kod nas vrlo malo poznat, a u odnosu na druge procese znatno jeftiniji. Pored Uvoda, rad obuhvata sledeća poglavlja: 1. Osnovne karakteristike procesa, 2. Faktori koji utiču na anerobnu granulaciju i tehnologiju uklanjanja organskih materija, 3. Primjena procesa sa granularnim muljem za prečišćavanje gradskih otpadnih voda, 4. Primjena procesa sa granularnim muljem za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda, 5. Produkcija metana, 6. Aerobna granulacija, 7. Literatura.

5. PRODUKCIJA METANA

Specifična metanogena aktivnost (SMA) je test kojim se procenjuje aktivnost anaerobne biomase u uslovima u kojima snabdevanje specifičnim supstratom, kao što je acetat, nije limitirajući faktor.

Prema Haridas et al. (2005), za vreme postepenog povećanja opterećenja produkcije metana raste polako i potrebno je 3-4 nedelje da se dostigne ravnotežno stanje. Reaktor prolazi kroz 3 faze za vreme postepenog povećanja opterećenja. Za vreme prve faze HPK preveden u metan manji je od HPK utvrđen analizom u influentu i efluentu. Za vreme druge faze HPK uklonjen kao metan veći je od dnevnog uklonjenog HPK. Za vreme treće faze prinos metana raste i dostiže ravnotežno stanje. Produkcija metana (CH_4 -HPK) pokazuje da je sav HPK prešao u metan kad se dostigne produkcija metana od 0,371 L CH_4 po gramu uklonjenog HPK.



*Jedna od mnogih hidroloških stanica
na našim rijekama – Unac*

Snimio: Mirsad Lončarević

Odgovarajuća ispitivanja specifične metanogene aktivnosti granularnog mulja različitih tpova otpadnih voda u UASB reaktorima pokazala su da gram dispergovanog mulja produkuje 0,39 g metana na dan iz acetata. Posle razvoja granulacije, SMA raste do 1,10 g CH₄-COD g⁻¹ VSS na dan.

Liu et al. (2002) su pratili stvaranje metana od početka eksperimenta sa granularnim muljem do perioda kada je produkcija metana dostigla plato. Organsko optrećenje je povećavano od 0,1 C g⁻¹ VSS u početku do 2 g C g⁻¹ VSS pete nedelje. Specifična produkcija metana je bila 8 mL g⁻¹ VSS na dan na kraju prve nedelje i rasla je do 74 mL g⁻¹ VSS na dan treće nedelje eksperimenta i dostigla je plato pete nedelje od 370 mL po gramu VSS granularnog mulja. 70-80% gasa anaerobnog procesa sa granularnim muljem sastoji se od metana.

Prema Schellinkhout (1993), tipična produkcija biogasa pri tretmanu gradske otpadne vode je 50 L po m³ prečišćenog efluenta.

Jianrong et al. (1997) navode da je opšte prihvaćeno da 70% ukupne produkcije metana u reaktoru potiče od acetata.

Prema Park et al. (2005) gram dispergovanog mulja proizvodi 0,39 g metana na dan iz acetata. Posle razvoja granula metanogena aktivnost (SMA) raste do 1,1 g HPKCH₄g⁻¹ VSS na dan.

Lettinga et al. (1993) navode da više 50% metana odlazi s efluentom.

Prema Binot et al. (1983), rast granularnog mulja nije ograničen na vanjski sloj nego se obavlja i u unutrašnjosti granula. Brzina oslobađanja gasa iz unutrašnjosti granule je relativno mala i zato granule mogu da flotiraju. Ovo se naročito dešava pri velikom opterećenju kada je produkcija gasa znantno veća od zapremine granule.

6. AEROBNA GRANULACIJA

6.1. Osnovne karakteristike

Za razliku od anaerobnog, aerobni granularni mulj počeo je da se istražuje i razvija i tek posle 1991. godine kada su Mishina i Nakamura (1991) prvi saopštili da su uspeli da proizvedu granule u aerobnim uslovima. Veličina granula u ovim eksperimentima kretala se između 2 i 8 mm.

Posle ovog uspešnog eksperimenta sledila su brojna istraživanja o uslovima stvaranja aerobnih granula, kao i ispitivanja parametara koji utiču na formiranje, postojanost i efekte razgradnje pojedinih konstituenata otpadnih voda. Do sada su obavljena brojna istraživanja, ali izgleda da još nisu najjasniji svi faktori od kojih zavisi postojanost aerobnih granula.

Kim i Speece (2002) su proizveli aerobni granularni mulj po istoj metodologiji koju su Noyola i Moreno (1994) upotrebili za dobijanje anaerobnog gra-

nularnog mulja, tj primena hidrualičkgo stresa na aktivni mulj u aerobnim uslovima u kratkom periodu (manje od 8 časova). Granule dobijene po opisanoj metodologiji održavaju granulaciju i poseduju dobre karakteristike za razgradnju organskih materija u aerobnim uslovima. Zato izgleda da je aktivni mulj pogodan za start anaerobnog digestora. Pošto su za sada ograničena iskustva o aerobnom granularnom mulju, može se konstatovati da su aerobne granule postojane samo ako se proces obavlja u sekvencijalnom reaktoru (sequencing batch reactor, SBR).

Tay et al. (2002) su ispitivali različite uslove koji pogoduju razvoju aerobnih granula od aktivnog mulja, pri čemu su kao supstrat koristili glukozu i acetat kao jedine izvore ugljenika. Rezultati su pokazali da stvorene mikrobiološke tvorevine imaju nepravilnu strukturu u kojoj dominiraju filamentozne bakterije. Posle prebacivanja mulja u SBR dobijeni su kompaktni agregati, a filamentozne bakterije postepeno iščezavaju u reaktoru u kome je influent sadržavao acetat. U reaktoru su glukozom filamentozne bakterije i dalje preovlađuju. Ova činjenica potvrđuje da ugljeni hidrati podržavaju filamentozni rast, što je već davno konstatovano kada je u pitanju aktivni mulj. Posle tri nedelje aerobne bakterije su potpuno razvijene i imaju jasnu strukturu granula.

Pošto je već opšte prihvaćeno u stručnim krugovima koji se bave procesima prečišćavanja otpadnih voda da je anaerobni tretman sa granularnim muljem vrlo povoljan način obrade otpadnih voda koje sadrže organske razgradljive materije, u poslednje vreme mnogi autori, posebno iz Azije, bave se ispitivanjem mogućnosti razvoja granularnog mulja u aerobnim uslovima. O tome svedoči veliki broj objavljenih radova koji su posvećeni karakteristikama aerobnog granularnog mulja.

Da bi procenili praktični aspekt procesa sa aerobnim granularnim muljem, Inizam et al. (2005) su obavili ispitivanja u dva pilot postrojenja sa sintetičkim influentom i industrijskom otpadnom vodom iz farmaceutske industrije. Pažnja je bila upravljena na pogodnost procesa za uklanjanje visokih vrednosti HPK i na sam radni postupak. Za obe vrste otpadnih voda aerobne granule su se brzo formirale a efekat uklanjanja HPK bio je visok. Karakteristike granula su vrlo slične kod oba tipa otpadnih voda. Tako je za obe vrste otpadnih voda efekat uklanjanja biorazgradljivog HPK bio veći od 95%. Međutim, relativno visoka koncentracija suspendovanih materija u efluentu pogoršavaju performanse u odnosu na ukupno uklanjanje HPK. Gubitak biomase, čini se, nije zemarljiv. Autori zaključuju da prvi rezultati sa industrijskim otpadnim vodama pokazuju podesnost ovog inovacionog procesa. Autori ističu da posebnu pažnju treba posvetiti stabilnosti granula i potrebi daljih ispitivanja i utvrđivanja osnovnih tehnoloških uslova za održavanje i trajnosti formiranih aerobnih granula.

Slično anaerobnoj primeni, aerobna granulacija se karakteriše velikom brzinom taloženja granulisane biomase koja omogućuje vrlo dobru separaciju čvrste od tečne faze i veliku akumulaciju biomase u reaktoru. Za sada nedostaju istraživanja o uticaju brojnih parametara procesa na formiranje granula, kao i o njegovoj primeni u industrijskim razmerama. U literaturi se, uglavnom, navode podaci eksperimentata sa sintetičkim otpadnim vodama. Nedostaje dovoljan broj studija koje bi omogućile praktičnu ocenu procesa aerobne granulacije za uklanjanje HPK industrijskih otpadnih voda.

Inizan et al. (2005) su svoja istraživanja obavili u dva pilot-uređaja. Reaktor se sastojao od cilindrične kolone, prečnika 200 mm i ukupne visine 1,8 m. Radna zapremina iznosila je 40 L. Početna faza definisana kao SBR ciklusi su sledeći: puštanje u pogon (4 minute), faza aeracije (3 sata), faza taloženja (3 minuta) i faza ispuštanja efluenta (2 minuta). Zapremine izmene je 60%, što odgovara hidrauličkom vremenu zadržavanja od 5 h. Reaktori su održavani na sobnoj temperaturi 20°C +/- 2°C. Vrednost pH se kretala između 7,5 i 8,0.

Primenjena je sintetička otpadna voda inokulisana konvencionalnim aktivnim muljem. Reaktor sa industrijskom otpadnom vodom je zasejan sa biomasom prethodno hranjenom sa acetatom. Početno formiranje granula obavljeno je sa malim organskim opterećenjem (2 kg HPK po m³ na dan) radi lagane adaptacije. Kad su se granule formirale organsko opterećenje je povećavano.

Sintetička otpadna voda sadržavala je acetat kao osnovni izvor ugljenika. Industrijski efluent je bio iz farmaceutske industrije sa biološkom razgradljivošću od 75-80%. Organska materija se sastojala od sirćetne kiseline, etanola, metanola i organskih produkata od farmaceutske sinteze. Pet različitih opterećenja otpadnih voda je upotrebljeno. Zbog varijabilnosti kvalitativnih karakteristika otpadnih voda, naročito sadržaja nutrijenata, kad je bilo potrebno dodavani su N i P. Da bi primenili slične radne parametre (HRT i organsko opterećenje) kao sa sintetičkom otpadnom vodom, industrijske otpadne vode su razblaživane vodovodnom vodom. U tabeli 1 prikazane su osnovne kvalitativne karakteristike ispitivanih otpadnih voda.

Eksperimentalni period sa industrijskim otpadnim vodama pokazivao je specifične probleme, verovatno, zbog varijacije kvalitativnih karakteristika influenta. Povremeno se javljao gubitak granula, naročito pri tretmanu farmaceutskih otpadnih voda.

Kod oba tipa otpadnih voda ostvareno je brzo formiranje granula (2-4 nedelje) uz visok efekat uklanjanja HPK. Mikroskopsko posmatranje, čini se, ukazuje da precipitacija fosfora ima važnu ulogu u stvaranju granula, jer u reaktoru može inicirati formiranje granula obezbeđujući uslove za rast bakterija.

Veliki odnos fosfora u sintetičkoj otpadnoj vodi (4-8 mg P na 100 mg HPK) u odnosu na industrijsku otpadnu vodu (1 mg P na 100 g HPK) rezultuje u mnogo gušćim granulama sa visokim sadržajem pepela (50% u odnosu na 70-80% sa industrijskim influentom). U objavljenim radovima se tvrdi da je naimenična promena perioda: obilje hrane – gladovanje neophodna za stabilnost granula. Isprekidani dovod hrane stvara periode sa većim opterećenjem što omogućuje dublju penetraciju supstrata u granule i dovodi do povećanja gustine i stabilnosti biomase. McSwain et al. (2003) su pokazali da duga anaerobna faza hranjenja (90 umesto nekoliko minuta) izaziva rast flokulentnih i filamentoznih organizama. Važnost perioda gladovanja je eksperimentalno testirana smanjenjem perioda gladovanja za vreme aeracione faze. Granule potpuno nestaju u reaktoru ako je period gladovanja manji od 30 minuta. Autori zaključuju da je aerobni proces sa granularnim muljem vrlo privlačan i da se u odnosu na uklanjanje HPK nalazi između visokopterećenog procesa sa aktivnim muljem i anaerobnog tretmana sa granularnim muljem. Proces je pogodan za uklanjanje rastvorenog HPK, za adekvatan predtretman ili posttretman da se ukloni biomasa. Za oba tipa otpadnih voda postignut je visok stepen uklanjanja rastvorenog HPK (95% i 80% pri opterećenju od 7 do 8 kg HPK m⁻³ na dan i 5,5 kg HPK m⁻³ na dan za sintetičku i industrijsku otpadnu vodu, respektivno. Niske performanse za farmaceutsku otpadnu vodu mogu se pripisati visokom sadržaju refraktornog HPK (oko 20%). Relativno visoka koncentracija suspendovanih materija negativno deluje na efekte prečišćavanja. Na kraju autori navode da su potrebna dalja istraživanja, naročito za kritičan aspekt kao što je stabilnost granula.

Xu et al. (2006) su pokazali da aerobni granularni mulj uklanja Ni²⁺ pri pH vrednostima između 2 i 7.

Zheng, et al. (2005) su ispitivali stabilnost aerobnih granula u sekvencijalnom reaktoru pri različitim uslovima opterećenja. Pri opterećenju od 6 kg HPK m⁻³d⁻¹ formiraju se aerobne granule u toku 30 dana sa prosečnom vrednošću prečnika od 1 mm. Ove granule nisu stabilne i polako prelaze u fimentozne. Oba tipa granula imaju visok efekat uklanjanja HPK,

Tabela 1. Srednje vrednosti koncentracija polutanata otpadnih voda

Otpad.voda	HPK _{uk} ,mg/L	HPK _{rastvoreni}	NH ₄ -N	PO ₄ -Pmg/L	SM, mg/L	pH	Razb.vodom
Sintetička	4500	100%	150-225	200-400	0	7	1,10-1,3
Industrijska	4000-5000	90%	20-300	<5	150-300	4-10	1,10-1,5

odlično se talože i imaju jasan granularni oblik. Kad ove filamentozne granule dostignu veličinu od 16 mm u prečniku polako počinje dezintegracija i ispiranje iz sistema, verovatno zbog ograničenja prenosa mase i anaerobnih uslova u unutrašnjosti granula.

Ispitujući uticaj četiri metala, a posebno kobalta, Zandvort et al. (2006) su utvrdili da samo kobalt ima veliki efekat na specifičnu metanogenu aktivnost.

Kao kod anaerobnog, tako i kod aerobnog granularnog mulja, sile smicanja imaju veliki uticaj na stabilnost i performanse aerobnih granula (Liu i Tay, 2002). Kompaktnije, stabilnije i gušće granule dobijaju se pri većoj hidrodinamičkoj snazi smicanja. Prema napred navedenim autorima, zbog izrazite važnosti ovog parametra za poboljšanje granulacije, potrebno je detaljnije proučavanje uticaja ovog parametra.

Liu et al. (2005) su na osnovu ispitivanja osobina i kinetike aerobnih granula u sekvencijalnom reaktoru zaključili da osmog dana eksperimenta granule imaju sferičan oblik i veličinu od 0,1 mm. Daljim gajenjem sa opterećenjem koje je povećavano do 4 kg HPK m⁻³d⁻¹ veličina granula raste i najveći deo se nalazi u dijapazonu 1,2 – 1,8 mm sa brzinom taloženja pojedinačnih granula od 24,2 do 36,4 m h⁻¹. Brzina potrošnje kiseonika većih granula je 41,9 gO₂ kg⁻¹ granula h⁻¹, što je dva puta veća vrednost u odnosu na aktivni mulj. Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da granularni mulj u aerobnim uslovima ima veliku brzinu korišćenja supstrata, malu produkciju mulja i da se relativno brzo stvara.

She et al. (2006) su ispitivali da li se u reaktoru sa pregradama (4 odeljka) može obaviti fazna separacija i da li bentonit i aktivni ugalj mogu da poboljšaju formiranje granula i efekat uklanjanja HPK. Granulacija je postignuta za 75 dana, ali su se granule pre javile u reaktoru sa aktivnim ugljem a same granule su bile kompaktnije. Hidrauličko vreme zadržavanja iznosilo je 10 h, a organsko opterećenje je postepeno raslo od 2,15 do 6,29 kg HPK kg⁻¹ granula na dan, a da uklanjanje HPK nije opadalo ispod 91-93%. Iz distribucije bakterija i koncentracije volatilnih masnih kiselina u četiri odeljka zaključeno je da se obavlja separacija faza unutar reaktora sa pregradama.

Liu i Tay (2006) zaključuju da nedovoljno duga stabilnost granula u SBR predstavlja ograničenje široke primene aerobne granulacije. Mogući uzroci filamentoznog rasta mogu biti: dugo vreme zadržavanja čvrstih materija, mala koncentracija supstrata u tečnoj fazi, visok gradijent supstrata u granulama, promena temperature i protoka. Ovi različiti faktori mogu istovremeno delovati što može biti povoljno za razvoj filamentoznog rasta u aerobnim granulama. Prerastanje filamentoznim bakterijama pod stresnim uslovima glavni je uzrok nestabilnosti granula u sekvencijalnim aerobnim reaktorima.

Prema Baston (2004), mikrobiološka i mehanička struktura imaju veliki uticaj na osnovne karakteristike granula kao što su brzina rasta, brzina taloženja i jačina smicanja. Autori napominju da se predložena teorija za granularnu mikrobiološku strukturu osniva na kinetici razgradnje supstrata, ali da je ona kontradiktorna s nekim opažanjima u mikroskopskim studijama. Ove konstatacije baziraju se na ispitivanju strukture granula sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda dve pivare, farme svinja i fabrike za preradu mesa.

Jang et al. (2003) su ispitivali aerobni granularni mulj pod alternativnim aerobnim i anoksičnim uslovima u sekvencijalnom reaktoru. Nitrifikacija i denitrifikacija su se obavljale alternativno sa efektom nitrifikacije od 97% i uklanjanja HPK od 95%. Na osnovu mikroskopskog ispitivanja posle 30 dana trajanja eksperimenata zaostaju neke flokule. Posle 50 dana rada veličina granula kreće se između 1 +/- 0,35 i 1,3 +/- 0,45 mm. Retke su granule veće od 2 mm. Utvrđeno je da se bakterije koje oksidišu amonijak nalaze u gornjem i srednjem nivou granula. Najveći deo nitrifikacije obavlja se u površinskom sloju veličine 300 mm.

Eksperiment u kome se obavlja biološka razgradnja formaldehida, hidroliza uree i denitrifikacija u anoksičnim uslovima laboratorijskog reaktora pokazao je da se formaldehid uklanja sa 99,5% pri opterećenju između 0,37 i 2,96 kg HPK m⁻³d⁻¹. Sastav gasa pokazuje da se denitrifikacija i metanogeneza obavljaju istovremeno u istoj jedinici (Eiroa et al. (2004)).

De Kreuk et al. (2005) su ispitivali efekte kratkotrajne i dugotrajne promene temperature na stabilnost procesa u sekvencijalnom reaktoru. Start na 8°C stvara nepravilne granule što uslovljava ispiranje biomase. Start na 20°C i smanjenje na 15° i 8°C nema efekta na stabilnost i biomasa se lako zadržava u reaktoru. Temperaturna zavisnost nitrifikacije je manja za aerobne granule nego za aktivni mulj. Zbog opadanja aktivnosti u unutrašnjim slojevima granula kiseonik prodire dublje što povećava zapreminu aerobne biomase, kompenzujući opadanje aktivnosti pojedinačnih organizama. Denitrifikacioni kapacitet granula opada sa smanjenjem temperature što rezultuje u manjem kapacitetu uklanjanja azota. Opšti zaključak je da start treba obaviti u vreme toplog perioda, a opadanje temperature za vreme zime ne predstavlja problem za granularni mulj.

Prema Liu i Tay (2004), anaerobna granulacija je relativno dobro proučena, što nije slučaj sa aerobnim granularnim muljem.

Otpornost na toksičnost oleinske kiseline je 10 puta veća kod granularnog mulja u odnosu na suspendovani mulj (Pereira et al. 2002), što ukazuje na još jednu pozitivnu osobinu u odnosu na druge biološke procese koji se primenjuju za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže biološki razgradljive materije.

Williams et al. (2006) su pokazali da se aerobni granularni mulj može uspešno i brzo formirati u laboratorijskom reaktoru koji se sastoji od dva koncentrična cilindra od plastike. Vanjski cilindar ima prečnik od 18.8 cm i visinu od 46 cm a unutrašnji ima istu visinu, ali mu je prečnik manji i iznosi 17 cm. Aeracija se obezbeđuje putem difuzera, a izbor hidrauličkog pritiska se obezbeđuje kratkim taloženjem i brzim pokretanjem cilindra koji stvaraju sile smicanje i omogućuju granulaciju. U reaktoru je sila smicanja nezavisna od intenziteta aeracije.

Tokutomi et al. (2006) su obavili laboratorijska ispitivanja da se proceni nitritni tip procesa nitrifikacije sa uzlaznim tokom otpadne vode i granularnim muljem. Aerobne granule mogu se formirati od anaerobnih granula sa uzlaznim tokom otpadne vode. U reaktoru se može sačuvati visoka koncentracija biomase (20 g VSS L^{-1}) i tad se postiže visoka konverzija od $2,5 \text{ kg NO}_2\text{-N m}^{-3}\text{d}^{-1}$.

6.2. Faktori koji utiču na granulaciju

Mnogi faktori potrebni za agregaciju mikroorganizama treba da budu zadovoljeni da bi se stvorio i održao aerobni granularni mulj. U daljem tekstu daje se prikaz faktora koji mogu uticati na granulaciju.

6.2.1. Sastav supstrata

Aerobne granule se mogu razviti na različitim supstratima uključujući glukozu, acetat, etanol, fenol i sintetičke otpadne vode. Međutim, mikrostruktura granula i diverzitet vrsta izgleda da je povezan s tipom izvora ugljenika. Granule razvijene sa glukozom imaju filamentoznu strukturu a sa acetatom nefilamentoznu, gde dominiraju bakterije slične štapićastim. Aerobne granule su takođe kultivisane s nitrifikacionim bakterijama i na neorganskom izvoru ugljenika. (Tay et al., 2002). Ove granule imaju odličnu nitrifikacionu sposobnost.

Aerobne granule uspešno su razvijene u laboratorijskom SBR-u za tretman otpadnih voda sa organskim suspendovanim materijama (Schwarzenbach et al., 2003).

6.2.2. Organsko opterećenje

Za razliku od anaerobne, aerobna granulacija se postiže u širokom rangu organskog opterećenja: od $2,5$ do 15 kg HPK m^{-3} na dan (Liu et al., 2003). Prema tome, izgleda da aerobne granule nisu osetljive na veličinu organskog opterećenja. Iako je efekat organskog opterećenja na formiranje aerobnih granula nesinjifikantan, fizičke karakteristike aerobnih granula zavise od organskog opterećenja. Srednja vrednost veličine aerobnih granula raste od $1,6$ do $1,9 \text{ mm}$ sa povećanjem organskog opterećenja od 3 do 9 kg HPK m^{-3} na dan (Liu et al., 2003). Slično, visoko organsko opterećenje pri anaerobnoj granulaciji smanjuje jačinu anaerobnih granula. Povećanje or-

ganskog opterećenja može poboljšati brzinu rasta i otud smanjiti jačinu trodimenzionalne mikrobiološke strukture.

6.2.3. Hidrodinamičke sile smicanja

Kao kod anaerobnih granula, samo velika snaga smicanja poboljšava aerobnu granulaciju i njenu stabilnost. Utvrđeno je da aerobne granule mogu biti formirane samo iznad praga vrednosti snage smicanja koju stvara uzlazni tok vazduha u SBR koloni veći od $1,2 \text{ cm s}^{-1}$. Gustina i jačina granula proporcionalna je primenjenoj snazi smicanja. Dobro je poznato da ekstracelularni polisaharidi i kohezijom i adhezijom ćelija igraju bitnu ulogu u održavanju strukturnog integriteta u zajednici imobilisanih ćelija. Tay et al. (2001) navode da je produkcija ekstracelularnih polisaharida tesno povezana sa snagom smicanja, a da stabilnost aerobnih granula zavisi od produkcije ekstracelularnih polisaharida, čija koncentracija zavisi od sadržaja proteina i povećava se sa snagom smicanja od uzlazne brzine. Otud, što je smicanje jače, stimuliše se izlučivanje ekstracelularnih polisaharida. Prema tome, poboljšanje produkcije ekstracelularnih polisaharida pri jakom smicanju doprinosi kompaktnijoj strukturi aerobnih granula.

6.2.4. Vreme taloženja

U SBR-u otpadna voda se tretira u sukcesivnim ciklusima koji traju nekoliko časova. Na kraju svakog ciklusa biomasa se staloži pre nego što se odstrani efluent. Vreme taloženja deluje kao najvažniji hidraulički pritisak na mikrobiološku zajednicu. Potrebno je obezbediti kratko vreme zadržavanja vode u reaktoru da se omogući zadržavanje dobro taloživih granula i ispiranje negranularnih pahuljica. Qin et al. (2004) izveštavaju da se aerobne granule uspešno kultiviraju i postaju dominantne samo u SBR koji radi pri vremenu taloženja od 5 minuta. Mešavina aerobnih granula i suspendovanih materija se osmatra u SBR-u pri taloženju od 10, 15 i 20 minuta. Produkcija ekstracelularnih polisaharida znatno se poboljšava pri kratkom vremenu taloženja. Ovi podaci pokazuju da je aerobna granulacija pospešena selekcijom pritiska i da karakteristike granula treba kontrolisati manipulacijom pritiska. Zato je izbor optimalnog vremena taloženja vrlo važno u aerobnoj granulaciji. Generalno, zrele aerobne granule se stalože u toku jednog minuta, ostavljajući bistar supernatant. Iako zadržavanje biomase u reaktoru obezbeđuje brzo i efikasno uklanjanje polutanata iz otpadne vode. Granule sa odličnim taloživim karakteristikama su bitne za funkciju procesa.

6.2.5. Hidrauličko vreme zadržavanja

U aerobnoj granulaciji lagani i dispergovani mulj se ispire i relativno teške granule se zadržavaju u reaktoru. Vremenski ciklus predstavlja frekvenciju

iznošenja čvrstih materija ili tzv. frekvenciju ispiranja i ona je povezana s hidrauličkim vremenom zadržavanja. Kratko vreme zadržavanja sprečava rast suspendovanih materija jer se one ispiraju. Međutim, ako je vreme kratko dolazi do gubitka biomase. Zato, hidrauličko vreme zadržavanja mora biti kratko da se spreči suspendovani rast, ali mora biti dovoljno za akumulaciju mikrobiološkog rasta.

Zato sekvencijani reaktori rade u ciklusima. Vreme ciklusa u SBR može služiti kao glavni način delovanja na mikrobiološku zajednicu. Tay et al. (2002) su ispitivali selekciju efekata hidrauličkog pritiska na razvoj nitrifikacionih granula u koloni tipa sekvencijalnog reaktora. Nitrifikacija u SBR se ne postiže kad je ciklus duži od 24 h zbog malog hidrauličkog pritiska a nitrifikacioni mulj se ispiraju ako je ciklus manji od 3 h jer se sprečava razvoj nitrifikacionih granula. Odličan nitrifikacioni granularni mulj se razvija u SBR-u koji radi sa ciklusima od 6 i 12 h. Kraći ciklus stimuliše mikrobiološku aktivnost i produkciju celijskih polisaharida i poboljšava celijski hidrofobicitet. Ovi uslovi favorizuju formiranje nitrifikacionih granula.

6.2.6. Aerobno gladovanje

SBR radi u sekvencijalnim ciklusima: dovod influenta, aeracija, taloženje i ispuštanje supernatanta.



Pogled sa mosta na Uncu u jednu malu pritoku

Snimio: Mirsad Lončarević

Kao rezultat, mikroorganizmi rastu u SBR i javlja se periodična fluktuacija uslova rada. Od svih radnih ciklusa najvažniji period je gladovanje. Potrebno degradaciono vreme može se smanjiti povećanjem broja ciklusa. Aeracioni period rada sastoji se od dve faze, degradaciona faza u kojoj se supstrat iscrpljuje do minimuma a zatim sledi period gladovanja u kome nema eksternog supstrata. Pod uslovima gladovanja bakterije postaju hidrofobnije što olakšava mikrobiološku adheziju (Tay et al., 2001). Izgleda da su mikroorganizmi sposobni da promene svoje površinske karakteristike za vreme gladovanja i da pod tim uslovima bakterije postaju mnogo hidrofobnije što olakšava adheziju i agregaciju. To doprinosi mikrobiološkoj sposobnosti za agregaciju. Otud, gladovanje ima važnu ulogu u mikrobiološkom procesu agregacije i dovodi do stvaranja gušćih i jačih granula. Iako je periodično gladovanje u SBR važno za mikrobiološku agregaciju, doprinos drugih uslova ne treba zanemarivati.

6.2.7. Prisustvo Ca^{2+} u influentu

Jang et al. (2003) navode da Ca^{2+} ubrzava granulaciju aerobnog procesa. Pri dodavanju 100 mg kalcijuma na litar formiranje granule traje 16 dana u odnosu na 32 dana bez dodavanja Ca^{2+} . Kalcijum povećava veličinu aerobnih granula, bolje je taloženje, granule su čvršće i imaju veći polisaharidni sadržaj. Pretpostavlja se da Ca^{2+} veže negativne naboje na bakterijskoj površini ekstracelularnim polisaharidnim molekulama i tako deluje kao most za poboljšanje bakterijske granulacije. Polisaharidi imaju važnu ulogu u održavanju strukturnog integriteta biofilma i mikrobioloških agregata kao što su granule i poznato je da formiraju jake polimere koji se ne deformišu.

6.2.8. Strategija diskontinualnog hranjenja

Period gladovanja je važan za vreme odvijanja procesa u SBR. Gladovanje ima značajan efekat na celijski hidrofobicitet koji je ključni faktor za aerobnu granulaciju. Tay et al. (2001) i Liu et al. (2003) su utvrdili da je površinski hidrofobicitet proporcionalan vremenu gladovanja u SBR reaktoru. McSwain et al. (2003) su otkrili radnu strategiju da se poboljša aerobna granulacija dovodom hrane sa prekidima. Ovaj način favorizuje stvaranje kompaktnih i gustih aerobnih granula. U uslovima gladovanja bakterije postaju hidrofobnije što olakšava mikrobiološku adheziju i agregaciju.

6.2.9. Rastvoreni kiseonik, pH i temperatura

Koncentracija rastvorenog kiseonika je važan parametar koji utiče na rad aerobnog tretmana. Aerobne granule formiraju se pri koncentraciji rastvorenog kiseonika od 0,7 do 1,0 mg L⁻¹ u SBR (Peng et al., 1999). One se mogu formirati i pri kon-

centraciji većoj od 2 mg L^{-1} (Tay et al. 2002). Zato izgleda da koncentracija kiseonika nije odlučujući faktor u formiranju aerobnih granula, ali nedostaju detaljnija ispitivanja.

U anaerobnoj granulaciji poznate su karakteristike posevnog mulja koje bitno utiču na formiranje i osobine granula. Važan faktor koji određuje kvalitet posevnog mulja za aerobnu granulaciju uključuje mikroskopske karakteristike, taloživost, osobine površine i mikrobiološku aktivnost. Malo podataka ima o ulozi posevnog mulja na aerobnu granulaciju.

6.2.10. Konfiguracija reaktora

U većini slučajeva aerobne granule se stvaraju u kolonama sa uzlaznim tokom otpadne vode. Konfiguracija reaktora ima uticaj na tok tečnosti i mikrobiološke agregate. Kolone sa uzlaznim tokom otpadne vode (granularni mulj) i bazen sa potpunim mešanjem (aktivni mulj) imaju vrlo različite hidrodinamičke uslove u reaktorima. Vazduh ili tečnost sa uzlaznim tokom u koloni stvara cirkulacioni tok i lokalne kovitlance duž reaktora i mikrobiološki agregati su pod stalnim hidrauličkim uticajem. Cirkulacioni tok utiče na mikrobiološke agregate da se adaptiraju u najpovoljniji oblik. U reaktorima sa velikom vrednošću visine prema širini obezbeđuju se u kolonama cirkulacione trajektorije protoka koje deluju na mikrobiološke agregate. U procesu sa aktivnim muljem mikrobiološki agregati stohastički se kreću disperznim tokom u svim pravcima i zato se mikrobiološki agregati imaju formu nepravilnih oblika.

6.2.11. Inhibicija aerobne granulacije

Yang et al. (2003) su ispitivali inhibicione efekte slobodnog amonijaka na granulaciju u SBR-u sa acetatom kao jedinim izvorom ugljenika. Aerobne granule formiraju se samo kad je koncentracija slobodnog amonijaka manja od $23,5 \text{ mg L}^{-1}$ i nitrifikacija je potpuno inhibirana pri koncentraciji slobodnog amonijaka većoj od 10 mg L^{-1} . Specifična brzina potrošnje kiseonika heterotrofnim i nitrifikacionim bakterijama je smanjena s faktorom 2,5 i 5,0 kada koncentracija amonijaka poraste od 2,5 do $39,6 \text{ mg N L}^{-1}$. Visoka koncentracija slobodnog amonijaka rezultuje u znatnom opadanju ćelijskog hidrofobiciteta i sprečava produkciju ekstracelularnih polisaharida. Promene u hidrofobicitetu i produkciji polisaharida su verovatno odgovorne za kvarenje aerobne granulacije pri visokim koncentracijama amonijaka (Yang et al., 2003) jer slobodni amonijak može ometati formiranje aerobnih granula inhibicijom metabolizma mikroorganizama.

6.2.12. Posevni mulj

Karakteristike posevnog mulja jako utiču na formiranje i karakteristike aerobnih granula. Važan faktor za određivanje kvaliteta posevnog mulja za aeo-

bnju granulaciju uključuje makroskopske karakteristike, taloživost, osobine površine (velika površinska hidrofobnost i mala gustina površinskog opterećenja) i mikrobiološku aktivnost. Malo informacija ima o ulozi posevnog mulja na aerobnu granulaciju.

6.2.13. Konfiguracija reaktora

U gotovo svim saopštenim radovima aerobne granule formiraju se u kolonama sa uzlaznim tokom. Konfiguracija reaktora ima uticaj na tok vode i mikrobiološke agregate u reaktoru (Beum et al., 1999; Liu i Tay, 2002). Kolone sa uzlaznim tokom otpadne vode i reaktori sa potpunim mešanjem imaju vrlo različito ponašanje u odnosu na interakciju između toka i mikrobioloških agregata. Vazduh ili tečnost sa uzlaznim tokom u koloni reaktora stvaraju relativno homogen cirkulacioni tok i mikrobiološki agregati su stalno pod hidrauličkim striženjem. Cirkulacioni tok prisiljava mikrobiološke agregate da imaju granularan izgled koji ima minimalnu površinu slobodne energije. U bazenima sa aktivnim muljem mikrobiološki agregati stohastički se kreću disperznim tokom u svim pravcima. U takvim uslovima stvaraju se samo pahuljičaste flokule. Zato reaktori sa granularnim muljem moraju imati visok odnos visine i prečnika.

6.3. Karakteristike aerobnih granula

U odnosu na konvencionalni aktivni mulj, aerobni granularni mulj ima sledeće karakteristike:

1. gusta i jaka mikrobiološka struktura,
2. pravilan gladak izgled,
3. vidi se kao poseban entitet u tečnosti pri mešanju i taloženju,
4. odlično se taloži i lako zadržava u sistemu,
5. podnosi veliku izlaznu brzinu,
6. omogućuje veliko organsko opterećenje,
7. manje je ranjiv nego aktivni mulj na toksičnost hemikalija i teških metala,
8. odlična taloživost aerobnih granula omogućuje separaciju tretiranog efluenta od granularnog mulja.

6.3.1. Morfologija

Mikroskopska posmatranja pokazuje da se aerobni granularni mulj jako razlikuje od flokulisanog. Izgled granula je sferičan sa jasnim granicama. Veličina granula je važan parametar u karakterizaciji aerobne granulacije. Srednji prečnik aerobnih granula varira od 0,2 do 5 mm. To je uglavnom zbog ravnoteže između rasta i abrazivnog delovanja usled jake snage hidrodinamičkog smicanja u reaktoru (Liu et al., 2003).

6.3.2. Taloženje

Aerobni mulj se dobro taloži što je bitan usov za funkcionisanje celog sistema. Indeks mulja aerobnih granula može biti manji od 50 ml g^{-1} što je znatno manje nego kod aktivnog mulja i to predstavlja veli-

ku prednost u tehnološkom i materijalnom smislu. Brzina taloženja granularnog mulja je 30-70 m h⁻¹, što je mnogo više nego kod aktivnog mulja (8-10 m h⁻¹). Velika brzina taloženja aerobnih granula omogućuje primenu velikog hidrauličkog opterećenja bez ispiranja i gubitka biomase (Tay et al., 2001). Zato aerobna granulacija može zadržavati biomasu u reaktoru na taj način se poboljšavaju performanse i stabilnost procesa. Visoka koncentracija zadržane biomase obezbeđuje brzu degradaciju polutanata i kompaktnost reaktora.

6.3.3. Gustina i jačina

Specifična težina aerobnih granula je 1.004 – 1.065 g L⁻¹ (Tay et al., 2001). Granule sa većom jačinom podnose veću abraziju i smicanje. Fizička jačina izražena kao koeficijent integriteta (tj. odnos između mase granule iz sistema i granule koja je 5 minuta bila u mešaču sa 200 obrta na min, izraženo u %) veća je od 95% za aerobne granule koje su rasle na glukozu i acetatu. Fizička jačina aerobnih i anaerobnih granula je slična. Anaerobne granule su manje veličine i teže da budu kompaktnije u odnosu na veće aerobne granule.

6.3.4. Hidrofobicitet površine ćelija

Hidrofobicitet ćelijske površine je važna za ćelijsku samoimobilizaciju i procese pričvršćivanja (Kos et al., 2003). Uloga površinskog hidrofobiciteta nije jasna u formiranju aerobnih granula. Hidrofobicitet granularnog mulja je skoro dvostruko veći nego kod konvencionalnog ulja. Što je jača snaga smicanja veći je i hidrofobicitet ćelijske površine.

6.3.5. Specifična brzina korišćenja kiseonika

Mikrobiološka aktivnost se karakteriše specifičnom brzinom potrošnje kiseonika. Vrlo veliki raspon vrednosti saopšten je za ovaj parametar. Specifična brzina potrošnje kiseonika raste sa povećanjem specifične snage smicanja. Jasno je da povećanje snage smicanja stimuliše respiracionu aktivnost mikroorganizama na vrlo specifičan način. (Tay et al., 2002).

Biohemijske reakcije udružene s bakterijskim metabolizmom pokazuju približno linearan odnos između korišćenja kiseonika i produkcije CO₂, tj. relativno manje ćelijske mase se proizvodi pri velikom korišćenju kiseonika pošto je metabolizam više ili manje supstrata preveo u CO₂. Mikrobiološka aktivnost, predstavljena sa specifičnom brzinom potrošnje kiseonika, obrnuto je proporcionalna hidrauličkom pritisku izraženim kao vreme taloženja (Qin et al., 2004). Kraće vreme taloženja stimuliše respiracionu aktivnost ovih bakterija. Ovo podrazumeva da mikroorganizmi nastoje da regulišu energiju metabolizma u odgovoru na promenu hidrauličkog pritiska.

6.3.6. Čuvanje stabilnosti

Gubitak stabilnosti i aktivnosti granula kad nisu u prisustvu organskih biorazgradljivih materija povezana je s temperaturom čuvanja. Visoka temperatura pri čuvanju u odsustvu eksternog supstrata prouzrokuje endogenu respiraciju i brzu dezintegraciju granula.

Zhu i Wilander (2003) su utvrdili da posle 7 nedelja držanja aerobnih granula na ambijentalnoj temperaturi mikrobiološka aktivnost se povraća posle jedne nedelje u prisustvu hranljivog supstrata.

Ng (2002) je ispitivao efekat različitih načina čuvanja (vodovoda voda, fiziološki rastvori, hranljivi rastvori) na stabilnost i aktivnost aerobnih granula stokiranih 8 nedelja na 4°C. Svi načini stokaže posle 8 nedelja oštetili su granule i pH je opao zbog ćelijske hidrolize. Deo granula je dezintegrisan. Brzina poremećaja aerobnih granula za vreme čuvanja je u korelaciji sa sadržajem volatilnih čvrstih materija u granulama. Kao zaključak se može konstatovati da gubitak aktivnosti granula i strukturnog integriteta za vreme čuvanja zavisi od temperature, trajanja, čuvanja, medijuma u kom je čuvan i karakteristika granula.

Upoređeno s svežim granulama, jačina čuvanih granula je opala za 7-8% za granule koje su hranjene glukozom i acetatom posle 4 meseca čuvanja na 4°C (Tay et al., 2002). Veličina aerobnih granula čuvanih u vodovodnoj vodi i fiziološkom rastvoru smanjila se za 34% i 22%, respektivno i na kraju ekspozicije od 8 nedelja. Boja granula se menja. Granule stokirane u fosfatnom pufernom rastvoru imale su najmanju promenu boje. Promene boje su se desile usled anaerobnog metabolizma granula. Zhu i Wilander (2003) navode da su čuvali granule 7 nedelja bez gubitka integriteta i metaboličkog potencijala i to bez dodavanja supstrata i kiseonika. Metabolična aktivnost stokiranih granula brzo se povraća ako se dodaje hrana i uz prisustvo kiseonika.

LITERATURA

- Agrawal, L.K., Ohashi, Y Mochida, E.Okui, H., Ueki, Y., Herada, H. And Ohashi, A. (1997). Treatment of raw sewage in a temperature climate using a UASB reactor and the hanging sponge cubes process. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 433-400.
- Alves, M., Cavalerio, A.J., Ferreira, E.C., Amaral, A.L., da Mota M., Viver, H., Pons, M.N. (2000). Characterisation by image analysis of anaerobic sludge under shock conditions. *Water Science and Technology*, 41, 207-214.
- Angenent, L.T., Banik, G.C., Sung, S. (2001). Anaerobic mi-grating blanker reactor treatment of low-strength wastewater at low temperature. *Water Environment Research*, 73, 567-574.
- Anonim, (1997) Anaerobic trends, 8th International Conference on Anaerobic Digestion, Sendai, Japan, august 1997.

- Arbeli, Z., Brenner, A., Abeliovich, A. (2006). Treatment of high-strength dairy wastewater in an anaerobic wastewater in an deep reservoir. *Water Research*, 40, 3653-3659.
- Austermann-Haun, U. And Rosenwinkel, K.H. (1997). Two examples of anaerobic pretreatment of wastewater in the beverage industry. *Water Science and Technology*, 36, 2-3. 311-319.
- Austermann-Haun, U., Seyfried, C.F. and Rosenwinkel, K.-H. (1997). UASB – reactor in the fruit juice industry. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 407-414.
- Austermann-Haun, U., Lange, R., Seyfried, C.F., Rosenwinkel, K.-H. (1998) Upgrading an anaerobic/aerobic wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, 37, 9, 243-250.
- Banik, G.C. and Dague, R.R. (1997). ASBR treatment of low strength industrial wastewater at psychrophilic temperatures. *Water Science and Technology*, 36,2 – 3,337-334.
- Banik, G.C., Ellis, T.G. and Dague, R.D. (1997). Structure and methanogenic activity of granules from an ASBR treating dilute wastewater at low temperatures. *Water Science and Technology*, 36,6-7, 149-156.
- Bastone, D.J. Landelli, J. Webb, R.I., Blackall, L.L., Keller, J. (2002). The influence of calcium on granular sludge in full scale UASB treating paper mill wastewater. *Water Science and Technology*, 45, 10, 187-193.
- De Beer, D. (1990). Microelectrode studie in biofilms and sediments, Ph. D. thesis. Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, The Netherland.
- Binot, B.A. Bol, T., Naveau, E.J., Nyns, E.J. (1983). Biomethanation by immobilized fluidized cells, *Water Science and Technology*, 15. (citirano prema Lettinga i Hulshoff Pol, 2002).
- Bitton, G. (1999). *Wastewater microbiology*. New York, Wiley. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Bogte, J.J., Breure, A.M., van Andel, J.G., Lettinga, G. (1993). Anaerobic treatment of domestic wastewater in small scale UASB reactors. *Water Science and Technology*, 27,9, 75-82.
- Cha, G.C. and Noike, T. (1997). Effect of rapid temperature change and HRT anaerobic acidogenesis. *Water Science and Technology*, 36,6-7, 247-253.
- Chang, F.Y., Lin, C.Y. (2006). Calcium effect on fermentative hydrogen production in an anaerobic upflow sludge blanket. *Water Science and Technology*, 54,9, 105-112.
- Chemicharo, C.A.L. and Machado, R.M.G. (1998) Feasibility of the UASB – AF system for domestic sewage treatment in developing countries. *Water Science and Technology*, 38,8-9, 325-332.
- Chuang, HP, Ohashi, A., Imashi, H., Tandukar, H. (2007). Effective nitrification to nitrite by down-flow hanging sponge reactor under limited oxygen condition. *Water Research*, 41, 295-302.
- Collivignarelli, C., Urbini, G., Farneti, A., Bassetti, A., Barbarelli, U. (1990). Anaerobic-aerobic treatment of municipal wastewaters with full-scale upflow anaerobic sludge blanket and attached biofilm reactors. *Water Science and Technology* 22, 1/ 2, 475-482.
- Concalves, R.F., de Araujo, V.L., Chemicharo, C.A.L. (1998). Association of a UASB reactor and submerged aerated biofilter for domestic sewage treatment. *Water Science and Technology*, 38,8-9, 189-195.
- Connaughton, S., Collins, G., O'Flaherty, V. (2006). Psychrophilic and mesophilic anaerobic digestion of brewery effluent. A comparative study. *Water Research*, 40, 2503-2510.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, 22, 12, 2000, L327/1 – L327/59.
- Droste, R.L., Kennedy, K.J., Lu, J., Lenntj, M. (1998). Removal of chlorinated phenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Science and Technology* 38,8-9, 359-367.
- Eiroa, M. Kennes, M.C. Veiga, M.C. (2004). Formaldehyde and urea removal in a denitrifying granular sludge blanket reactor. *Water Research*, 38, 2495-3502.
- Elmitwalli, T.A., Zandvort, M.H., Zeeman, G., Bruning, H. And Lettinga, G. (1999). Low temperature treatment of domestic sewage in upflow anaerobic sludge blanket and anaerobic hybrid reactor. *Water Science and Technology*, 39,5, 177-185.
- Elmitwalli, T., Feng, Y., Behreende, J. Otterpohl, R. (2006). Anaerobic digestion potential for ecological and decentralised sanitation in urban areas. *Water Science and Technology*, 53,9, 45-54.
- Fang, H.H.P., Lau, I.W.C. (1996) Start-up the thermophilic (55°C) UASB reactors using different mesophilic seed sludge. *Water Science and Technology*, 34, 445-452.
- Fang, H.H.P. and Zhou, G-M. (1997). Anaerobic degradation of benzoate and crezol isomers in sulfatrich wastewater. *Water Science and Technology*, 36,6-7, 7-14.
- Foresti, E. (2002). Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives. *Water Science and Technology*, 45, 10, 181-186.
- Frankin, R. (2001). Full-scale experiences with anaerobic treatment of industrial wastewater. *Water Science and Technology*, 44, 8, 1-6.
- Franko, a., Gresia, G., Rosi, E., Lema, J.M. (2002), Influence of pulsation on start-up of UASB reactors. *Water Science and Technology*, 45, 10, 163-168.
- El-gohary, F.A. and Nasr, F.A. (1999). Cost-effective pre-treatment of wastewater. *Water Science and Technology*, 39,5, 97-103.
- Grangrekar, M.M., Asolkar, s.R. Joshi, S.G. (2005). Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation. *Water Research*, 39, 1123-1133.
- Gulmez, B., Ozturk, I., Alp, K., Arikan, O.A. (1998). Common anaerobic treatability of pharmaceutical and yeast industry wastewater. *Water Science and Technology*, 38, 4-5, 37,44.
- Hadjivassillis, I. Gajdos, S. Vanco, d. Nicolaou, M. (1997). Treatment of wastewater from the potato and snack manufacturing industry. *Water Science and Technology* 36,2-3, 329-335.
- habets, L. And Driessen, W. (2007). Anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents – status quo and new developments. *Water Science and Technology* 55,6, 223-230.
- Haridas. A., Suresh, S., Chitra, K.R., Manital, V.B. (2005). The Buoyant Filter Bioreactor: a highrate anaerobic reactor for complex wastewater – process dynamics with dairy effluent. *Water Research*, 39, 993-1004.
- Hien, P.G., Oanh, L.T.K., Viet, N.T. Lettinga, G. (1999). Closed wastewater system in the tapioca industry in Vietnam. *Water Science and Technology*, 39,5, 89-96.
- Huang, J.S. Shou, H.H., Ohara, R. (2006) Consecutive reaction kinetics involving a layered structure of the granule in UASB reactors. *Water Research*, 49, 2947-2957.

- Hulshoff Pol, L.W., De Zeeuw, W.J., Velzeboer, C.T.M., Lettinga, G. (1983). Granulation in UASB reactors. *Water Science and Technology* 15, 8/9, 291-304.
- Hulshoff Pol, L.W. (1989). The phenomenon of granulation of anaerobic sludge. Doctoral thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, the Netherlands.
- Hulshoff Pol, L.W., de Castro Lopez, P.L.N., Lens, P.L.N., Lettinga, G. (2002). Anaerobic sludge granulation – mechanisms and structure (part 1). Granulation and auto-immobilisation processes in wastewater treatment. Paper of the Farewell Seminar of Dr. Ir. Look Hulshoff Pol, June 28, 2002, Wageningen, The Netherlands.
- Imai, T., Ukita, M., Liu, J., Sekine, M., Nakanish, H., Fakagawa, M. (1997). Advanced start up of UASB reactor by adding of water absorbing polymer. *Water Science and Technology*, 36,6-7, 399-406.
- Inizam, M., Fraval, a., Cigana, H. Meinhold, M. (2005). Aerobic granulation in sequencing batch reactor (SBR) for industrial wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 52, 10-11, 335-343.
- Jang, A.M. Yoon, Y-H, Kim, I.S., Kim, K-S, Bishop, P.L. (2003). Characterization and evaluation of aerobic granules in sequencing batch reactor. *Biotechnology*, 105, 71-82.
- Jianrong, Z., Jicui, H. And Xiasheng, G. (1997). The bacterial numeration and an observation of a new syntrophic associatin for granular sludge. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 133-140.
- Kalyuzhnyl, S.V., Gladchenko, M.A., Starostina, Y.A., Shcherbakov, S.S., Korthout, D. Hight rate anaerobic treatment as a key step of purification of baker's yeast wastewater. Manufacture of alcohol and liqueur and vodka products, N3, 20-23 (citirano prema Kalyuzhnyl, et al., 2005)
- Kalyuzhnyl, S., Gladchenko, M., Starostina, E., Shcherbakov, S., Versprile, B. (2005). Integrated biological (anaerobic-aerobic) and physico-chemical treatment of bacer's yeast wastewater. *Water Science and Technology*, 52, 10-11, 273-280.
- Karim, K. Gupta, S.K. (2006). Effect shock and mixed nitrophenolic loading on the performance of UASB reactor. *Water Research*, 40, 935-942.
- Kassam, Z.A., Yerushalmi, L., Guiot, S.R. (2003). A market study on the anaerobic wastewater treatment systems. *Water Science and Technology*, 1432, 179-192.
- Kato, M.T., Field, J.A. and Lettinga, G. (1997). The anaerobic treatment of low strenght wastewater in UASB and AGSB reactors, *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 375-382.
- Kim. M. And Speece, R.E. (2002). Aerobic waste activadet sludge (WAS) for start-up seed of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Reserach*, 36, 3860-3866.
- Kos. B., Suskovic, S. Simpraga, M. Frece, J., Matosic, S. (2003). Adhesion and aggregation ability of probiotic strain *Lactobacillue acidopholis* M92. *Journal Applied Microbiology* 94, 981-987.
- De Kreuk, M.K., Pronk, M. Van Loosdrecht, M.C.M. (2005). Formation aerobic granules and conversion procesess in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures *Water Research*, 39, 4476-4484.
- Lens, P.N.L, Klijn, R., van Lier, J.B., Lettinga, G. (2003). Effect of specific gas loading rate on thermophilic (55°C) acidifyng (pH 6) and sulfat ereducing granular sludge reactors. *Water Research*, 37, 1033-1047.
- Leitao, R.C. Santaellia, S.T. van haandel, A.C., Zeeman, G., Lettinga, G. (2006). The effects of hydraulic and organic shock loads on the robustnees of upflow anaerobic sludge blanket reactor treating sewage. *Water Science and Technology*, 54, 2, 49-55.
- Lettinga, G.Pette, K.Ch., Vletter, R., Wind E. (1977). Anaerobic treatment of sugar beet wastewater at pilot scale, H₂O, 10, 526-529.
- Lettinga, G., van Lelsen, A.F.M. Hobma, S.W. De Zeeuw, W., Klapwijk, A. (1980). Use of upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 699-734.
- Lettinga, G., de Man, A., van der Last, A.R.M., Wiegant, W., van Knippenberg, K., Frijns, J., van Buuren, J.C.L. (1993). Anaerobic treatment of domestic sewage and wastewater. *Water Science and Technology*, 27, 9, 67-73.
- Lettinga, G., (1997). Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8°C. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 247-253.
- Lettinga., G. And L.W. Hulshoff Pol, L.W. (2002). The sludge-granulation phenomenon – its augmentation, manipulation and challenges (part 2). Papers of the Farewell Seminar of Dr. Ir. Look Hulshoff Pol, June 28, 2002, Wageningen, The Netherland, 27-40.
- Lettinga, G.A. (2006). A good environmental for all thtough conceptual, technological and social innovations, *Water Science and Technology*, 54, 2, 1-9.
- Li, X.Y., Yuan, Y. (2002) Collision frequencies of microbial aggregate with small particles by diferential sedimentation, *Environmental Science Technology*, 36, 387-393.
- Van Lier, J.B., Rebac, S., Lens, P., Van Bijnen, F., Oude Elferink, S.J.W.H., Stams, A.J.M. Lettinga, G. (1997). Anerobic treatment of partly acidified wastewatr n a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8°C. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 317-324.
- Li, X.Y., Yuan, Y. (2002). Collision frequencies of microbial aggregate with small particles by differential sedimentation, *Environmental Science Technology*, 36, 387-393.
- Lin, K.C., Yang, Z., Technical review on the UASB process, *Int. J. Environ.Stud.*, 39, 203-222 (citirano prema Liu i Tay, (2004).
- Lin, C-Y, Chen, C-C. (1999). Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granules. *Water Research*, 33, 2, 409-416. (citirano prema Ghangrekar et al., 2005).
- Liu, Y., Tay, J-H. (2002) The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. *Water Research*, 36, 1653-1665.
- Liu, W-T, Chang, O-C, Fang, H.H.P. (2002). Characterization of microbial community in granular sludge treating brewery wastewater. *Water Research*, 36, 1767-1775.
- Liu, Y. Yang, SF., Liu, QS, Tay, JH. (2003). The role of cell hydrophobicity in the formation of anaerobic sludge blanker reactor. *Curr.Microbiol.*, 46. 270-274. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Liu QS, Tay JH, Liu Y. (2003). Substrate concentration-independent aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. *Environ, Technol*, 24, 1235-1243. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Liu, Y., Tay, J-H. (2004). State of the art biogranulation technology form wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22, 533-563.

- Liu, Y-Q, Tay, J-H. (2006). Variable aeration in sequencing batch reactor with aerobic granular sludge. *Journal of Biotechnology*. U štampi.
- Machdar, I., Harada, H., Ohashi, A., Sekiguchi, Y., Okui, H. And Ueki, K. (1997). A novel and cost-effective sewage treatment system consisting of UASB pre-treatment and aerobic post-treatment units for developing countries. *Water Science and Technology*, 36, 12, 189-197.
- El-Mamouni, R. Laduc, R.Guiot, S.R. (1998). Influence of synthetic and natural polymers on the anaerobic granulation process. *Water Science and Technology*, 38, 8-9, 341-347.
- Mendez-Paz, Omil, F., Lema, J.M. (2005). Anaerobic of azo dye Acide Orange 7 under bed-batch continuous condition. *Water Research*, 9, 993-1004.
- Miranda, L.A.S. Henriques, J.A.S., Monteggia, L.O. (2006). Performans of UASB and DAEB reactors in the anaerobic digestion of synthetic wastewater containing sodium oleate and stearate. *Water Science and Technology*, 54, 2, 127-133.
- Mashima, K. Nakamura, M. (1991). Self-immobilization of aerobic activated sludge – a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment. *Water Science and Technology*, 23, 981-990.
- Mu, Y, Yu, H-Q, Wang, G. (2006). Permeabilities of anaerobic CH₄-producing granules. *Water Research* 40, 1811-1815.
- Naidas, H., Capela, I., Arroja, L., Duarte, A. (2005). Optimum cycle time for intermittent UASB reactors treating dairy wastewater. *Water Research*, 39, 1511-1518.
- Naidas, H., Capela, I., Arroja, J. (2006). Intermittent vs continuous operation of upflow anaerobic sludge bed reactors for dairy wastewater and related microbial change. *Water Science and Technology*, 54, 2, 49-55.
- Ng. P.H. (2002). Storage stability of aerobic granules cultivated in aerobic granular sludge blanket reactor. Final year report of Bachelor of Engineering 2002. Singapore Nanyang Technological University, 2002. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Noyola, A., Moreno, G. (1994). Granular production from raw waste activated sludge. *Water Science and Technology* 30, 12, 339-346.
- Park, J.E., Kim, J.O., Lee, W.B., Lee, S.T., Lee, J.J. (1997). UASB performance in presence of algae and synthetic media. *Water Science and Technology*, 36, 12, 125-133.
- Park, K.Y., Kim, D.Y., Chung, T.H. (2005). Granulation in a upflow anaerobic sequencing batch reactor treating disintegrated waste activated sludge. *Water Science and Technology*, 52, 12, 105-111.
- Peng, D., Bernet, N. Delgenes, JP, Molleta, R. (1999). Aerobic granular sludge – case report. *Water Research*, 33, 890-893. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Pereboom, J.H.F. (1997). Strength characterisation of microbial granules. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 141-148.
- Pereira, M.A., Mota, M., Alves, M.M. (2002). Operation of anaerobic filter and an EGSB reactor for the treatment of an oleic-based effluent: influence of inoculum quality. *Process Biochemistry*, 37, 1025-1031.
- Polito-Braga, C.M., von Sperling, M., Braga A.R., Pena, R.T. (2002). Real time combined UASB – activated sludge wastewater treatment configuration. *Water Science and Technology*, 45, 279-287.
- Qin, L., Tay, JH, Liu, Y. (2004). Selection pressure is a driving force of aerobic granulation in sequencing batch reactors. *Process Biochem*, 39, 579-584.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., Field, J. (1997). Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 65-72.
- Rebac, S., Ruskova, J., Gerbens, S., van Lier, J.B., Stams, A.J.M., Lettinga, G. (1995). High-rate anaerobic treatment of wastewater under psychrophilic condition. *Journal Ferment. Bioeng.* 80, 25, 373-382.
- Rebac, S., Visser, A., Gerbens, S., van Lier, J.B. Stams, A.J.M., Lettinga, G. (1996). The effect of sulfate on propionate i butyrate degradation in a psychrophilic anaerobic expanded granular sludge bed (EGSB) reactor. *Environ. Technol.* 17, 997-1005.
- Rebac, S., Lier, J.B. van, Janssen, M.G.J., Dekers, F., Swinkels, K.T., Lettinga, G., (1997). High rate scale EGSB system under psychrophilic conditions. *J.Chem. Tech. Biotechnol.* 68, 135-146. (citirano u Elmitwall et al. 1999).
- Rebac, S. (1998). Psychrophilic Anaerobic Treatment of low Strength Wastewater. Ph. D.Thesis. Wageningen Agricultural University. The Netherlands.
- Schellinkhout, A. (1993). UASB technology for sewage treatment: experience with a full scale plant and its applicability in Egypt. *Water Science and Technology*, 27, 9, 173-180.
- Schmidt, J.E. i Ahring, B.K. (1996). Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotech. Bioeng.*, 49, 3, 229-246. (citirano prema Hulshoff Pol, 1989).
- Schwarzenbeck, N., Erley, R., Wilderer, P.A. (2003). Growth of aerobic granular sludge in a SBR – system treating wastewater rich in particulate matter. 5th International conference on biofilm system, 14-19 September, Cape Town, South Africa (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Scully, C., Collins, G. O'Flaherty, V. (2006). Anaerobic biological treatment of phenol at 9,5-15°C in an expanded granular bed (EGSB) – based bioreactor. *Water Research*, 40, 3737-3744.
- She, Z. Zheng, X, Yang, B., Jin, C., Gao, M. (2006). Granule development and performance in sucrose fed anaerobic baffled reactors *Jour. Biotech.*, 122, 198-208.
- Souza, C.L. Silva, S.Q., Aquino, S.F., Chemicharo, C.A.L. (2006). Production and characterisation of scume and its role in odour control in UASB reactor treating domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 54, 9, 201-208.
- Von Sperling, M., de Andrada, J.G.B. (2006). Simple wastewater treatment (UASB reactor, shallow polishing ponds, coarse filter) allowing compliance with different reuse criteria. *Water Science and Technology*, 54, 11-12, 199-205.
- McSwain, B.S., Irvine, R.L., Wilderal, P.A. (2003). The effect of intermittent feeding on aerobic granule structure. 5th International Conference on Biofilm Systems by International Water Association. South Africa Cappe Town (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Syutsubo, K., Harada, H., Ohashi, A. (1998). Granulation and sludge retainment during start-up of a thermophilic, UASB reactor. *Water Science and Technology*, 38, 8-9, 349-357.
- Tandukar, M., Uemura, S., Ohasi, A., Harada, H. (2006). Combining UASB and “fourth generation” down flow hading sponge reactor for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 53, 3, 209-218.

- Tawfik, A., El-Gohary, F., Ohashy, A., Harada, H. (2006). The influence of physic-chemical and biological factors on the removal of faecal coliform through down-flow hanging sponge (DHS) system treating UASB reactor. *Water Research*, 40, 1877-1883.
- Tay, JH, Liu, QS, Liu, Y. (2001). Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor. *J. Appl. Microbiol.*, 91, 168-175, (citirano prema Liu i Tay, 2004)
- Tay, JH., Liu, QS, Liu, Y. (2001). The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules. *Lett. Appl. Microbiol.* 33, 222-226. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Tay, JH, Liu QS, Liu Y. (2002). Characteristics of aerobic granular grown on glucose and acetate in sequential aerobic sludge blanket reactor. *Environ. Technol*, 23, 931-936. (citirano prema Liu i Tay, 2004).
- Tawari, M.K., Guha, S., Harendranath, C.S. Tripathi, S. (2005). Enhanced granulation by natural ionic polymer additives in UASB reactor treating low strength wastewater. *Water Research*, 39, 3, 801-810.
- Tawfik, A., El-Gohary, F., Ohashi, A., Harada, H. (2006). The influence of physical-chemical and biological factors on the removal faecal coliform through down-flow hanging sponge (DHS) system treating UASB reactor effluent. *Water Science and Technology*, 40, 1877-1883.
- Tay, JH., Yang SF, Liu, Y. (2002). Aerobic selection pressure-induced nitrifying granulation in sequencing batch reactors. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 59, 332-337.
- Tokutomi, T., Kiyokawa, T., Shibayama, V., Harada, H. Ohashi, A. (2006). Effect of inorganic carbon on nitrate accumulation in aerobic reactor. *Water Science and Technology*, 53, 12, 285-294.
- Tsuneda, S., Ogiwara, M., Ejiri, Y., Hiraya, A., High-rate nitrification using granular sludge, *Water Science and Technology*, 53, 3, 147-154.
- Uamura, S., Takashashi, K., Takahashi, I., Machdar, I., Ohashi, A., harada, H. (2002). Removal of indigenous coliphages and coliforms by a novel sewage treatment system consisting of UASB and DHS units. *Water Science and Technology*, 46, 11, 303-309.
- Uyanik, S., Sallis, P.J. Anderson, G.K. (2002). The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR) Part I: process performance. *Water Research*, 36, 933-943.
- Uyanik, S., Sallis, P.J. Anderson, G.K. (2002). The effect of polymer addition on granulation in an anaerobic baffled reactor (ABR) Part II: Compartmentalization of bacteria population. *Water Research* 36, 944-955.
- Versprille, Ir. A.I. (2002). Granular sludge in full-scale UASB and EGSB reactors: facts and figure. Granulation and auto-immobilisation processes in wastewater treatment. Paper of the Farewell Seminar of Dr. Ir. Look Hulshoff Pol, June 28, 2002. Wageningen, The Netherlands, 27-40.
- Wang, K. (1994). Integrated anaerobic and aerobic treatment of sewage. PhD thesis, Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands.
- Williams, J.C. de los Rezes III. (2006). Microbial community structure of activated sludge during aerobic granulation in an annular gap bioreactor. *Water Science and Technology*, 54, 1, 139-146.
- Wirtz, R.A. Dague, R.R. (1997). Laboratory studies on enhancement of granulation in the anaerobic sequencing batch reactor, *Water Science and Technology*, 36, 4, 279-286.
- Xu, H., Liu, Y. Tay, J-H. (2006). Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge. *Bioresour Technol.* 97, 359-363.
- Yan, Y-G., Tay, J-H. (1997). Controlling granular sludge flotation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 165-173.
- Yoda, M. And Nishimura, S. (1997). Controlling granular sludge flotation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 36, 6-7, 165-173.
- Young, J.C. and Mc Carty, P.L. (1969). The anaerobic filter for waste treatment, *Journal Water Pollution Control Federation*, 41, R 160.
- Yu, H., Tay, J.H., Wilson, F.A. (1997). A sustainable municipal wastewater treatment process for tropical and subtropical regions in developing countries. *Water Science and Technology*, 35, 9, 191-198.
- Yu, H.Q., Fang, H.H.P. (2003). Acidogenesis of gelatine-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, 37, 55-66.
- Yukselen, M.A. (1998). Application of UASB sludge to agricultural lands. *Water Science and Technology*, 37, 8, 153-159.
- Zandvort, M.Z. van Hullebusch, E.D., Gieteling, J. Lens, P.N.L. (2006). Granular sludge in full-scale anaerobic bioreactors: Trace element content and deficiencies. *Enzyme and microbial technology*. (u štampi).
- Van der Zee, F.P., Bisschops IAE., Blanchard, V.V.RHN., Lettinga, G, Field, J.A. (2003). The contribution of biotic abiotic processes during azodye reduction in anaerobic sludge. *Water Research*, 37, 3098-3109.
- Zeeman, G. Sanders, W.T.M. Wang, K.Y., Lwettinga, G. (1997). Anaerobic treatment of complex wastewater and waste activated sludge – Application of an upflow anaerobic solids removal (UASB) reactor for the removal and prehydrolysis of suspended COD. *Water Science and Technology*, 35, 10, 121-128.
- Zeeman, G. And Lettinga, G. (1999). Role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. *Water Science and Technology*, 39, 5, 187-194.
- Zeew, W.J. de (1982). Granulation on animal carrion waste. Report Department of Water Pollution Control. Agricultural University of Wageningen, The Netherlands.
- Zeew, W.J., de (1988). Granular sludge in UASB reactors. In: G. Lettinga, et al (Eds). *Granular Anaerobic Sludge. Microbiology and Technology*. Pudoc, Wageningen, The Netherlands, p.p. 132-145.
- Zheng, Z-M., Yu, H-Q., Liu, S-J., Liu, X-Z, (2005). Formation and instability of aerobic granules under high organic loading condition. *Chemosphere*, in pres.
- Zhu, J., Wilander, P.A. (2003). Effect of extended idle condition on structure and activity of granular activated sludge. *Water Research*, 37, 2013-2018.
- Zoutberg, G.R., de Been, P. (1997). The biobed EGSB (expanded granular sludge bed) system converts shortmings of upflow anaerobic sludge blanket reactor in chemical industry. *Water Science and Technology*, 35, 10, 183-188.

TEHNOGENA TLA – MJERE ANTROPOGENIZACIJE U FUNKCIJI BILJNE PROIZVODNJE

UVOD

Tlo je osnovni prirodni resurs i zajedno sa vodom, zrakom i organizmima sačinjava eko sistem. Tlo je teško obnovljivi odnosno neobnovljivi prirodni resurs. Tlo se koristi multifunkcionalno, gdje se izdvajaju dvije osnovne grupe tj. ekološke i tehničke funkcije. Obje funkcije pretenduju na isti zemljišni prostor (land) i ključni problem je kako harmonizirati njihove odnose.

Osnovna funkcija tla je proizvodnja biljaka, gdje se one ukorjenjuju, nalaze hranjive materije, vodu i zrak. Osim toga tlo je i stanište velikog broja organizama od kojih neki provode i cijeli svoj život u tlu, a neki samo jedan dio. U tlu se vrše i procesi transformacije organskih i mineralnih materija, gdje se odigravaju procesi oksidacije, redukcije, mineralizacije i drugi procesi.

Tla se međutim koriste i za druge namjene izvan sfere ekoloških funkcija tj. sa aspekta njihove tehničke primjene. Tu dolaze mnogobrojni potrošači, kao što su: naselja, putevi, eksploatacija raznih sirovina (ugalj, boksit, željezna ruda i dr.) zatim za odlaganje raznog otpada (komunalni, industrijski, medicinski i dr.). Usljed korištenja tla sa aspekta njegovih tehničkih funkcija svake godine na prostoru Bosne i Her-

cegovine se gubi cca 3.000 ha. U cijelom svijetu ti gubici iznose 7 miliona ha.

Kao posljedica korištenja tla i zemljišnog prostora dolazi do uništavanja velikih zemljišnih površina, gdje je došlo do stvaranja tehničkih pustinja. Ovakvim korištenjem zemljišta došlo je i dolazi do smanjenja obradivih površina odnosno do smanjenja poljoprivredne proizvodnje.

U ovom radu postavili smo kao osnovne ciljeve sljedeće:

- kakvi se procesi odigravaju na tlu u uslovima korištenja tla u funkciji tehničkog korištenja,
- šta su to tehnogena tla i tehnogeni supstrati,
- kojim mjerama osposobiti oštećena tla za njihovo osposobljavanje za ekološke funkcije,*

1. KOJI PROCESI DOVODE DO OŠTEĆENJA I UNIŠTENJA TLA

Procesi koji dovode do raznih vidova oštećenja tla mogu se izdvojiti u 4 osnovne grupe i to:

- biološka kontaminacija tla odnosno infekcija

* u radu se koriste kao sinonimi tlo i zemljište (eng. Soil)

- hemijska kontaminacija tla
- antropogena degradacija tla
- fizička destrukcija tla.

Navodimo njihove osnovne karakteristike:

- **biološka infekcija** tla nastaje pod uticajem kontaminacije tla sa raznim patogenim organizmima. To se naročito dešava u uslovima odlaganja komunalnog otpada (smeća) kada se mjerama rekultivacije ona prevode u obradive površine.
- **hemijska kontaminacija** tla je posljedica unošenja u tlo raznih mineralnih i organskih materija kao što su. (teški metali, pesticidi, radionuklidi gdje oboljevaju i tlo a time i biljke koje se uzgajaju na tim površinama,
- **Antropogena degradacija** tla je rezultat neracionalnog korištenja tla, gdje dolazi do kvarenja strukture, zbijenosti tla, erozionih procesa, klizišta, smanjenja organske materije, smanjenja vodopropusnosti, pogoršanje kapaciteta za zrak i dr.
- **Fizička destrukcija** tla predstavlja najteži vid oštećenja tla gdje ono potpuno gubi svoju primarnu funkciju tj. ekološku. U ovim procesima tlo se isključuje iz proizvodnje ili trajno ili privremeno.

2. ŠTA SU TEHNOGENA TLA I TEHNOGENI SUPSTRATI?

2.1. Tehnogeno tlo

Kao posljedica korištenja tla za tehničke funkcije došlo je do raznih vidova oštećenja tla. ova ošte-



Slika 2: Gacko – Deponija krovinskog (jalovinskog) materijala koji je odložen po poljoprivrednim površinama, što dovodi do daljih oštećenja tla

Foto H. Resulović

ćenja tla su dovela do njihovog fizičkog uništavanja. U okviru ove grupe oštećenja naročito su značajna kod eksploatacije raznih mineralnih sirovina. U tom procesu došlo je do uništavanja proizvodnog zemljišnog pokrivača, kao i do akumulacije raznog otpada kao što su: krovinski (jalovinski), komunalni, industrijski, medicinski, farmaceutski, metalni i dr. Njihovo odlaganje se vrši na poljoprivrednim površinama i na taj način ih isključuje iz korištenja za biljnu proizvodnju. Ovi otpadni materijali u velikoj mjeri zavise od



Slika 1: Tuzla – Djurdjevik – površinska eksploatacija uglja dovodi do stvaranja dubokih i širokih kratera

Foto H. Resulović

svojtava, jer oni služe kao tzv. tehnogeni supstrati. Prema tome ova tehnogena tla nastaju na raznim tehnogenim supstratima od kojih će zavisiti i stvaranje tehnogenih zemljišta.

Na ovim površinama došlo je do nakon izvodjenja odgovarajućih mjera tj. njihovog osposobljavanja za njihovu poljoprivrednu proizvodnju. Tu se formira veći broj novih zemljišta koja su izdvojena u klasifikaciji kao tehnogena tla. U tabeli 1. navodimo tipove u tehnogenoj klasi.

Tabela 1. Klasa tehnogenih tala

Tip tla
1. Deposol – odloženi krovinski (jalovinski) materijal
2. rekultisol – označava rekultivirani deposol
3. cinerosol – tla nastala na pepelu i šljaci
4. crvenkasti tehnosol formira se na crvenom mulju iz aluminijske industrije
5. garbisol – tla na komunalnom otpadu (smeće)
6. pirosol – tla nastala procesima gorenja (požarišta)
7. nekorosol – tla na grobljima
8. urbisol – tla na urbanim prostorima
9. tehnogeni kolumvijum – kod eksploatacije pijeska, šljunka, kamena (kamenolom)
10. tlo u zatvorenim prostorima (staklenici, plastenici)

Kao što se vidi u ovoj klasi je izdvojeno 10 posebnih tehnogenih tala.

Tehnogena tla prema tome mogla bi se označiti kao tla koja nastaju na raznim vrstama otpadnog materijala. Od svojstava ovog tzv. tehnogenog materijala zavisit će i način njihovog privodjenja poljoprivrednoj proizvodnji.

2.2. Važniji tehnogeni supstrati

Prema načinu porijekla i po načinu stvaranja tehnogenih supstrati se mogu podijeliti u nekoliko grupa. One mogu biti:

- izmiješani prirodni geološki supstrati,
- tehnogeni ili vještački supstrati,
- mješoviti prirodni i industrijski supstrati.

Prirodni geološki supstrati mogu biti ili čisti prirodni, ili pak mješoviti prirodni. Čisti supstrati su oni gdje je prisutan samo jedan prirodni geološki supstrat. Češće su prisutni mješoviti prirodni supstrati kada dolazi do miješanja raznih geoloških slojeva koji mogu da se razlikuju po hemijskim svojstvima.

Tehnogeni ili vještački supstrati su oni kada učestvuju različiti materijali u stvaranju ovih supstrata kao što su:

- industrijski, komunalni, i drugi otpad.

Mješoviti prirodni i industrijski supstrati čine mješavinu prirodnih i industrijskih materijala. Ovaj način je posebno prisutan kod odlaganja krovinskog materijala a preko njega nanošenje sloja prirodnog tla.

Kao poseban značaj u stvaranju ovih novih tzv. tehnogenih zemljišta važno je poznavanje svojstava tehnogenih supstrata. Ovi se supstrati dijelom ili potpuno uključuju u proces stvaranja novih pedosistematskih jedinica. U sljedećoj tabeli navodimo neke važnije tehnogene supstrate kao njihovu pogodnost za rekultivaciju.

Tabela 2. Pogodnost pojedinih tehnogenih supstrata za rekultivaciju

Porijeklo	Supstrat	Pogodnost za rekultivaciju	Tip rekultivacije
1. različiti prirodni geološki supstrati: karbonatni, dolomitni i silikatni	1. les i lesoliki supstrati, pijesci, laporovito ilovasti supstrati.	1. pogodni	1. direktna
2. građevinski otpad	2. šut, cigla, malter	2. srednje pogodni	2. direktna
3. komunalni otpad	3. smeće	3. malo pogodni	3. indirektna
4. industrijski otpad	4. pepeo i šljaka, crveni mulj	4. nepogodni	4. indirektna
5. ostale vrste otpada	5. metalni otpad, ambalažni, medicinski, farmaceutski, radioaktivni	5. vrlo nepogodni	5. indirektna

Iz navedenih tabela se vidi da su za direktnu rekultivaciju pogodni samo prve dvije grupe otpada.

Prije privodjenja antropogenizaciji oštećenih zemljišnih površina kao *conditio sine qua non* potrebno je ispitivanje svojstava otpadnog materijala. U analizi svojstava kao naročito značajna svojstva dolaze:

- osnovna svojstva
- specifična svojstva

U **osnovna** svojstva dolaze: reakcija, sadržaj CaCO_3 , sadržaj fosfora i kalija, aluminijska, prisustvo sumpora, kapacitet adsorpcije, te teksturna svojstva i sadržaj skeleta.

U **specifična** svojstva dolaze: sadržaj teških metala, radioaktivnost, te prisustvo parazita.

U ova istraživanja treba uključiti i analize onih materijala koji će se koristiti za nastiranje na površinu raznog otpada. U tom pravcu je posebno važno istražiti teksturni sastav, prisustvo skeleta. Glinoviti supstrati su vrlo nepovoljni, kao i izrazito pjeskovite kao materijal za nastiranje jer mogu dovesti u nakna-



Slika 3: Gacko – Draželjevo. Odloženi pepeo iz Termoelektrane dovodi do oštećenja tla i vegetacije

Foto H. Resulović



Slika 4: Sarajevo – Buća Potok. Odlaganje komunalnog otpada po poljoprivrednim površinama dovodi do oštećenja tla, gdje su mogući i procesi biološke kontaminacije

Foto H. Resulović

dnim fazama do razvoja erozionih procesa kao i do stagnacije površinskih voda.

3. MJERE ANTROPOGENIZACIJE TEHNOGENIH TALA

Pod **antropogenizacijom** se podrazumijeva skup različitih mjera kojima se oštećene površine prevode u obradive. U užem smislu ove mjere se nazivaju kao rekultivacija.

U okviru antropogenizacije koriste se sljedeće mjere:

- tehničke mjere
- Agrotehničke mjere
- Biološke mjere

Tehničke mjere – predstavljaju osnovne mjere na uređenju ovih oštećenih zemljišnih površina. Tu dolaze zatrpavanje kratera nastalih eksploatacijom raznih sirovina, te nivelacija površina i davanjem odgovarajućeg pada sagrađi ne veći od 3%, nastiranje (po potrebi) posebnog sloja na odloženi otpadni materijal.

Tabela 3. Primjena rekultivacionih mjera u procesu antropogenizacije

Naziv mjere	Sadržaj
1. tehničke mjere	1. zatrpavanje kratera - nastiranje posebnog sloja - niveliranje površine (pad < 3%) - obodni kanali za slivne vode
2. agrotehničke mjere	2. unošenje organske materije (stajnjak, kompost, siderati) - kalcizacija (po potrebi) - unošenje NPK – gnojiva tj. meliorativnih doza - rastresanje novostvorenog površinskog sloja
3. biološke mjere	3. uoravanje siderata - sjetve djetelinsko-travnih smjesa, naročito povoljna raž sa ozimom grahoricom - korištenje ostalih kultura: lucerka, travno.djetelinske smjese, - žitarice - voćarske kulture - šumske kulture



Slika 5: Zenica – Sondažom kod geoloških istraživanja može se ustanoviti redosljed različitih slojeva, što je važno kod izvodjenja rekultivacije

Foto H. Resulović



Slika 6: Igman – Sarajevo: Skidanje travnog pokrivača dovodi do ubrzanog razvoja erozionih procesa

Foto H. Resulović

Agrotehničke mjere – uključuju unošenje organske materije (stajnjak, kompost, siderati), zatim, mineralni NPK – gnojiva (meliorativne doze) kalcijacija (po potrebi), rastresanje površinskog sloja;

Biotehničke mjere – izbor kultura u prvom periodu rekultivacije. Uoravanje siderata. Sjetva raznih

kultura, u prvim fazama naročito su pogodne djetelinsko-travne smjese. Tu naročito su korisne raž sa ozimom grahorisom, uljana repica i dr.

Nakon sporvodjenja ovih mjera ove površine se mogu koristiti za njihovo redovno korištenje.



Slika 7: Sarajevo – Hadžići: prilikom eksploatacije kamena (kamenolomi) dolazi do akumulacije velikih količina i veoma krupnog materijala .

Ovdje se mora koristiti indirektna rekultivacija

Foto H. Resulović



Slika 8: Tuzla – Djurdjevik : kod direktne rekultivacije na laporovitom materijalu relativno brzo dolazi do stvaranja humusnog tehnosola

Foto H. Resulović



Slika 9: Vlasenica – Na rekultivisanim površinama krovinskog materijala formiranog kod eksploatacije boksita došlo je do povoljnog razvoja trava primjenom direktne rekultivacije

Foto H. Resulović

ZAKLJUČCI

U radu su razmatrane mogućnosti antropogenizacija krovinskih i otpadnih materijala i njihovo privođenje za korištenje za biljnu proizvodnju. Ovo pitanje je posebno značajno sa tog aspekta što se na području BiH godišnje uništava cca 3.000 ha već je akumulirano fond ovih oštećenih površina je više od 50.000 ha i on se stalno uvećava. Posebno se konstatuje da u cilju što uspješnije izvođenja antropogenizacije (rekultivacije) treba voditi računa o svojstvi-

ma materijala gdje se izvode ove mjere. Važno je da se u sklopu ovog problema posebno obrati pažnja na još neke mjere, kao što su:

- ustanoviti površine na kojima je došlo do oštećenja tla, tj. izraditi kartu oštećenja u krupnom mjerilu 1:10.000 i 1:25.000,
- intenzivirati radove na rekultivaciji oštećenih zemljišnih površina, uspostaviti monitoring za praćenje novonastalih oštećenja, ne samo kvantitativno nego i kvalitetno tj. prema bonitetu
- ustanoviti monitoring na praćenje zdravstvenog stanja novonastalih tehnogenih zemljišta
- izraditi karte kontaminacije zemljišta,
- istražiti područja sa aktivnom i potencijalnom vodnom erozijom,
- donijeti jedinstveni Zakon o zaštiti tla, gdje će biti uključene poljoprivredne i šumske površine,
- kontinuirano pratiti gubitke tla i to ne samo kvantitativno nego i kvalitativno tj. po bonitetnim kategorijama,
- pooštriti propise vezane za promjenu namjene korištenja zemljišta

Korištena literatura

1. Birkas, Marta (2004): Impacts of soil tillage and land use on soil properties. Pollution processes in agri-environment. A new approach, Budapest
2. Blum, W. (2006): The future of soil science. A new approach
3. Varally L. (2004): Degradation processes of soil: A global overview agro-environment. A new approach. Budapest.
4. Lehman A. (2006): Technosol and other proposals on urban soils for . Agrophysics, Stuttgart.
5. Resulović, H., Čustović, H. Čengić, I. (2008): Sistematika tla/zemljišta: Geneza, svojstva pčodnost. Univerzitet Sarajevo.
6. Schcheffer-Schaschtabel (2002): Lehrbuch der Bodencunde. Spectrum, Germany.



Slika 10: Vlasenica – Kod eksploatacije boksita i odložena krovina se razlikuje po svojstvima usljed prisustva različitih geoloških slojeva, koji mogu biti i karbonatni i silikatni. Njihovim miješanjem dolazi do stvaranja tehnogenog tla specifičnih svojstava

Foto H. Resulović

UPUTE AUTORIMA

Časopis "Voda i mi" objavljuje stručne članke iz oblasti voda i okoliša, kao i iz drugih oblasti koje se bave vodama, te informacije, izvještaje, zapise, prikaze, komentare, vijesti i zanimljivosti.

U časopisu će se objavljivati članci odnosno tekstovi koji sadrže stručne, korisne, zanimljive i inovativne podatke i informacije obrađene na način da su razumljivi ne samo stručnoj, nego i široj javnosti. Poželjno je da tekstovi budu ilustrirani od strane autora dobrim grafikonima i /ili tabelarnim prikazima, crtežima, skicama i odgovarajućim fotografijama. Autori su obavezni dati kratak opis ispod pomenutih ilustracija.

Ukupna dužina tekstova (uključujući i odgovarajuće ilustracije) ne smije prelaziti šest (6) strana kucanog teksta na računaru u fontu Times New Roman veličine 12 sa standardnim marginama. U dužinu teksta se uračunava i spisak literature koja je obavezni dio teksta. Literatura se ne mora isticati u samom tekstu.

Tekstovi većeg obima se mogu objaviti izuzetno ukoliko Redakcioni odbor ocijeni da su posebno zanimljivi, korisni i kvalitetni.

Svi dostavljeni tekstovi podliježu ocjenjivanju od strane Redakcionog odbora časopisa "Voda i mi".

Pravo je Redakcionog odbora i glavnog urednika časopisa da odrede naslov, podnaslov i međunaslov(e) teksta, ukoliko sam autor(i) to nije učinio na način da isti moraju biti koncizni, informativni i jasno izražavati sadržaj, ali ne sa više od pet (5) riječi.

Izgled teksta: uvod, razrada (sa ili bez međunaslova), zaključak i literatura.

Autori su uz tekst dužni dostaviti o sebi slijedeće podatke: ime i prezime, akademsko obrazovanje, naziv organizacije, institucije i sl. gdje radi ili je povremeno angažovan, naziv radnog mjesta, kontakt telefon, e mail i sl.

Tekstovi se glavnom uredniku dostavljaju putem e-maila ili na CD.

Tekstovi se objavljuju na jednom od službenih jezika u Bosni i Hercegovini (bosanski, hrvatski i srpski). Tekstovi čiji su autori iz Hrvatske i Srbije objavljuju se na jeziku koji koristi autor.

Tekstovi se jezički ne lektorišu, te su autori u cjelosti odgovorni za pravopisnu ispravnost teksta.

Ukoliko je riječ o tekstovima koji su na neki način ranije publikovani (seminari, konferencije, kraći izvještaji i sl.), autor je dužan to naglasiti u fusnoti teksta na prvoj strani.

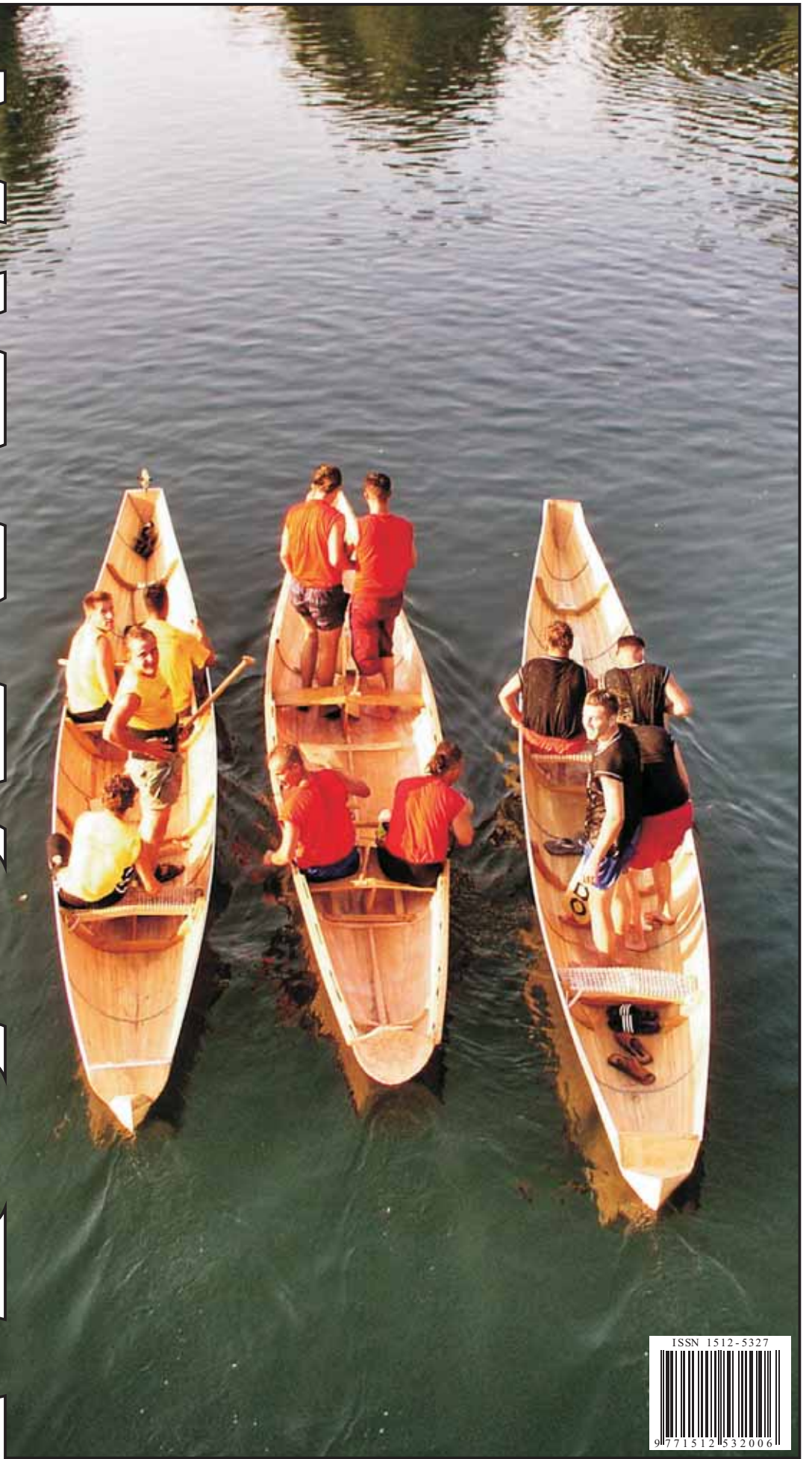


Sve teče i mijenja se (detalj sa r. Vrbas)

Snimio: M. Lončarević



WOODAUM



ISSN 1512-5327



9477151245320064