# Određivanje trihalometana u podzemnoj vodi

**Romić, Tomislav**

**Master's thesis / Diplomski rad**

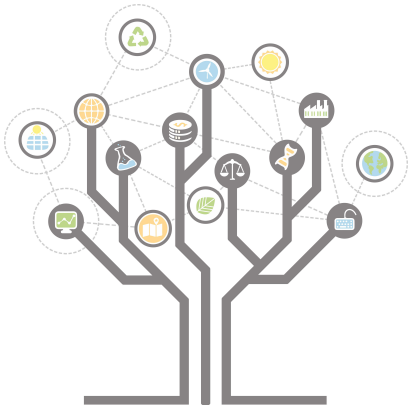
**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:349784

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations








S V E U Č I L I Š T E  U  Z A G R E B U
G E O T E H N I Č K I  F A K U L T E T

**TOMISLAV ROMIĆ**

# ODREĐIVANJE TRIHALOMETANA U PODZEMNOJ VODI

**DIPLOMSKI RAD**

**VARAŽDIN, 2019.**

**S V E U Č I L I Š T E  U  Z A G R E B U**
**G E O T E H N I Č K I  F A K U L T E T**

**DIPLOMSKI RAD**

# ODREĐIVANJE TRIHALOMETANA U PODZEMNOJ VODI

**KANDIDAT**:
TOMISLAV ROMIĆ

**MENTOR**:
izv.prof. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

**KOMENTOR**:
izv.prof. NIKOLA SAKAČ

**VARAŽDIN, 2019.**

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

# ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: TOMISLAV ROMIĆ

Matični broj: 211 - 2017./2018.

Smjer: UPRAVLJANJE VODAMA

**NASLOV DIPLOMSKOG RADA:**

ODREĐIVANJE TRIHALOMETANA U PODZEMNOJ VODI

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Opći dio
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak
6. Literatura

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 01.04.2019. Rok predaje: 04.07.2019.

| Mentor: | Drugi mentor/komentor: | Predsjednik Odbora za nastavu: |
|---|---|---|
| Izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić | Izv.prof.dr.sc. Nikola Sakač | Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović |

REPUBLIKA HRVATSKA
GEOTEHNIČKI FAKULTET
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
VARAŽDIN

# IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

**ODREĐIVANJE TRIHALOMETANA U PODZEMNOJ VODI**

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv. prof. Anite Ptiček Siročić** i komentorstvom **izv. prof. Nikole Sakača**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 04.07.2019.

Tomislav Romić

(Ime i prezime)

_____

(Vlastoručni potpis)

*Zahvaljujem mentorici izv.prof. Aniti Ptiček Siročić i komentoru izv. prof. Nikoli Sakač na pomoći koju su mi pružili tijekom izrade ovoga rada.*

*Zahvaljujem i mag. chem. Tei Ranogajec na strpljenju tijekom izrade eksperimentalnog dijela u Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije.*

*Također, zahvaljujem Zavodu za javno zdravstvo Varaždinske županije i Hrvatskim vodama na ustupljenim podacima.*

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

# SAŽETAK

Zdravstveno ispravna voda za ljudsku potrošnju je voda dobrih organoleptičkih osobina (bez boje, mutnoće i mirisa), bez prisustva tvari u koncentracijama koje bi mogle štetno djelovati na ljudski organizam (kemijski ispravna voda) i bez uzročnika bolesti koje se prenose vodom (mikrobiološki ispravna voda). Opskrba stanovništva zdravstveno ispravnom vodom složen je zadatak koji ovisi o mnogo faktora, a prvenstveno su to kvaliteta i čistoća vode u prirodi zahvaćene za vodoopskrbu, način pročišćavanja i dezinfekcije vode te sanitarno-tehnički i higijenski uvjeti vodoopskrbnih objekata i razvodne mreže vodoopskrbnog sustava. Dezinfekcija je najvažnija faza u pripremi vode za piće jer predstavlja posljednju prepreku u prenošenju bolesti putem vode kao npr. bakterijskih i virusnih infekcija. Najčešće dezinfekcijsko sredstvo koje se danas koristi je klor. U procesu kloriranja, klor može reagirati s prirodno prisutnim organskim tvarima u vodi stvarajući pritom širok spektar nusprodukata dezinfekcije među kojima su i trihalometani. Prema tome, prisutnost trihalometana u sirovoj vodi se ne očekuje, osim u blizini izvora onečišćenja, ali se očekuje u kloriranoj vodi. Trihalometani su lako hlapljivi halogenirani ugljikovodici, a nastaju kada halogeni atomi zamjenjuju tri od četiri atoma vodika na molekuli metana. Pojam trihalometani koristi se samo za one spojeve koji sadrže ili klor ili brom, jer su oni najčešće detektirani u kloriranoj vodi, a najčešći spojevi iz ove grupe su: kloroform, bromdiklormetan, dibromklormetan te bromoform. Istražena su njihova toksična, karcinogena i gentoksična svojstva, a negativna djelovanja trihalometana očituju se na centralnom živčanom sustavu, funkcijama jetre i bubrega. Za određivanje koncentracija trihalometana u uzorcima vode s vodocrpilišta Bartolovec u Varaždinskoj županiji, prije i poslije dezinfekcije klorom, korištena je metoda plinske kromatografije, a rezultati su pokazali da u periodu od tri godine, ni na jednoj lokaciji, koncentracije trihalometana nisu bile iznad dozvoljene vrijednosti od 100 µg/L te da je voda zdravstveno ispravna i udovoljava svim važećim propisima.

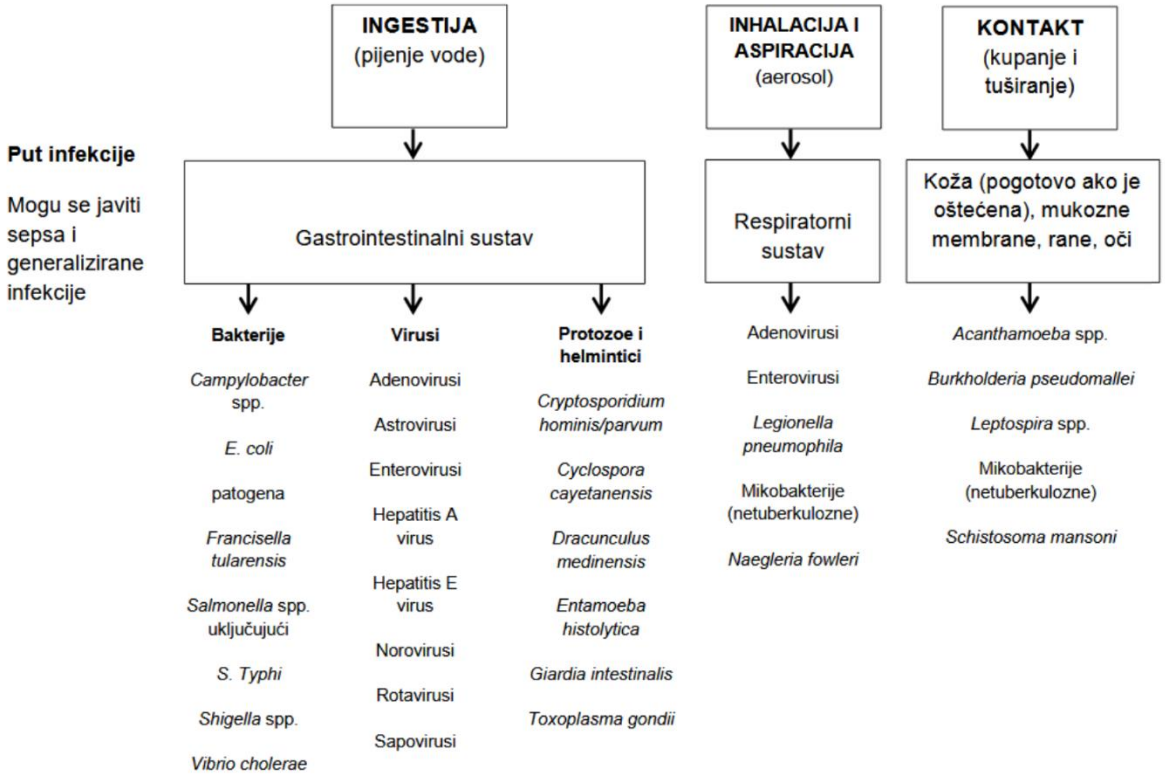
**Ključne riječi:** trihalometani, kloroform, bromdiklormetan, dibromklormetan, bromoform, plinska kromatografija

# SADRŽAJ

1. **UVOD** ..... 1
2. **OPĆI DIO** ..... 4
2.1. Organski spojevi ..... 6
2.1.1. Alkani ..... 6
2.1.2. Alkeni ..... 7
2.1.3. Alkini ..... 7
2.1.4. Cikloalkani ..... 7
2.1.5. Cikloalkeni ..... 8
2.2. Trihalometani ..... 8
2.2.1. Svojstva trihalometana ..... 10
2.2.2. Utjecaj trihalometana na ljudsko zdravlje ..... 15
2.2.3. Zakonska regulativa ..... 16
2.2.4. Metoda karakterizacije trihalometana ..... 18
3. **EKSPERIMENTALNI DIO** ..... 23
3.1. Opis lokacija ..... 23
3.2. Uzorkovanje ..... 26
3.3. Metoda karakterizacije ..... 29
3.3.1. Validacija ..... 30
3.3.2. Određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika metodom plinske kromatografije ..... 32
4. **REZULTATI I RASPRAVA** ..... 36
4.1. Koncentracija ukupnih trihalometana u uzorcima ..... 39
4.1.1. Koncentracija kloroforma u uzorcima ..... 41
4.1.2. Koncentracija bromdiklormetana u uzorcima ..... 44
4.1.3. Koncentracija dibromklormetana u uzorcima ..... 46
4.1.4. Koncentracija bromoforma u uzorcima ..... 48
5. **ZAKLJUČAK** ..... 51
6. **LITERATURA** ..... 52

# 1. UVOD

Priprema vode za ljudsku potrošnju vrlo je bitna zbog osiguravanja njene zdravstvene ispravnosti s ciljem zaštite ljudskog zdravlja od nepovoljnih utjecaja bilo kojeg onečišćenja vode [1]. Vodoopskrbnim sustavom se sirova voda, koja uvijek sadrži otopljene ili suspendirane tvari iz okoline kroz koju prolazi, nakon zahvaćanja iz izvora dovodi na sustav za kondicioniranje gdje joj se poboljšava kakvoća i provodi dezinfekcija te se nakon toga distribuira potrošačima. Dezinfekcija vode postupak je uništavanja patogenih bakterija, koliformnih bakterija te redukcija ukupnog broja svih živih bakterija do broja dozvoljenog standardima s ciljem sprječavanja prenošenja bolesti putem vode. Načini prijenosa patogena prikazani su na *slici 1*.




***Slika 1.*** *Način prenošenja patogena na čovjeka putem vode [2]*

Dezinfekcija je dakle najvažnija faza u pripremi vode za piće jer predstavlja posljednju prepreku u prenošenju bakterijskih i virusnih infekcija. Najčešća dezinfekcijska sredstva koja se danas koriste su klor, kloramini, klor dioksid i ozon. Klor je najčešće upotrebljavan (u obliku natrij ili kalcij hipoklorita), zbog relativno niske cijene i dobroga dezinfekcijskoga djelovanja.

Kod dezinfekcije vode određena količina dezinfekcijskog sredstva troši se na oksidaciju organske tvari prisutne u vodi, oksidaciju željeza i mangana (prisutni u nekim vodama) te na reakciju sa spojevima s dušikom (amonijak). U obzir treba uzeti da čak i ista voda, ali u različitim prilikama (prije ili poslije oborina) ili različitim godišnjim dobima ne troši jednaku količinu klora [3]. Ako se u vodi pojavi višak klora nakon obavljene dezinfekcije i uspostavljene ravnoteže, znači da je dezinfekcija uspješno obavljena. Taj višak naziva se slobodni rezidualni klor (SRK) čija koncentracija u vodi za ljudsku potrošnji treba biti do 0,5 mg/l. Rezidualni klor osigurava kvalitetu vode kroz distribucijsku mrežu odnosno zaštitu potrošača zbog mogućih onečišćenja uzrokovanih uglavnom zbog starih i neadekvatnih cijevi te u slučaju da bakterijski zagađivači kasnije dobiju pristup opskrbi.

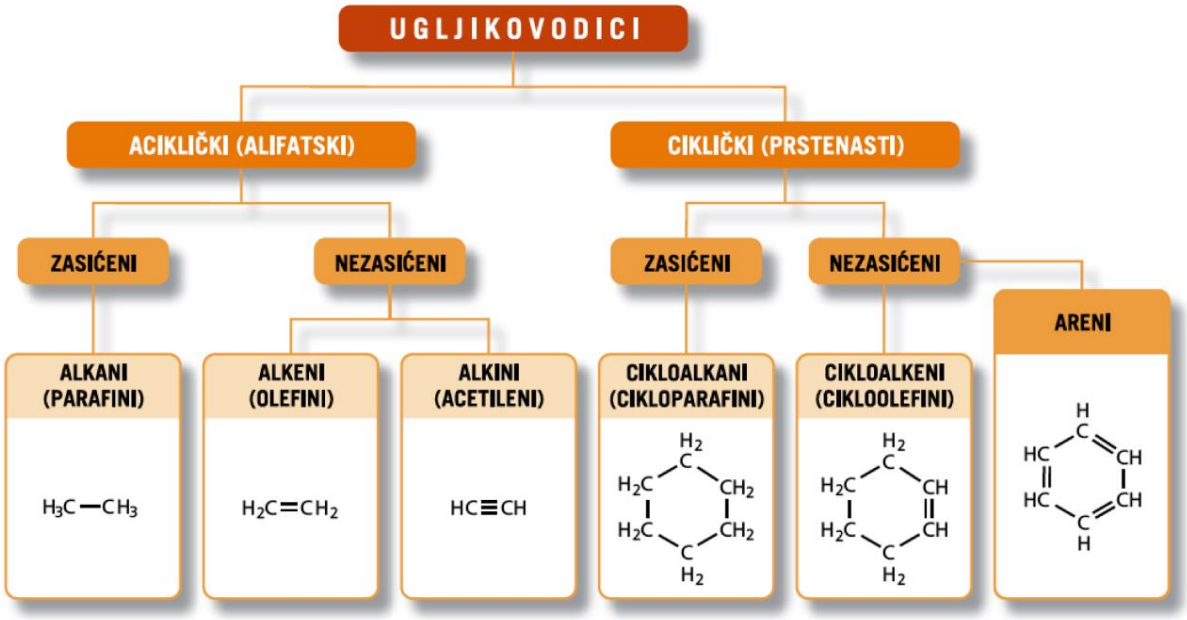
Međutim, dokazano je da kloriranje pitke vode doprinosi stvaranju širokog spektra nusprodukata dezinfekcije (*DBP - disinfection byproducts*). Iako je više od 600 DBP-a dosad evidentirano u znanstvenoj literaturi, samo za njih manje od stotinu provedena su ispitivanja kvantitativne pojavnosti i utjecaja na zdravlje. U procesu kloriranja, klor može reagirati s prirodno prisutnim organskim tvarima (*NOM - natural organic matter*) u vodi koje su složena smjesa organskih spojeva različitog molekulskog sastava i veličine, a javljaju se u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. Rezultat su u velikoj mjeri, raspadanja biljnog materijala (kopnene i vodene biljke) i različitih bioloških aktivnosti koje uključuju metaboličke aktivnosti algi, praživotinja (protozoa) i mikroorganizama kao i izlučevine od riba i drugih vodenih organizama. Sastoje se od hidrofobnih i hidrofilnih komponenti među kojima najveći dio otpada na hidrofobne kiseline, tj. huminske tvari (huminske i fulvinske kiseline) koje pak čine oko 50 % otopljenog organskog ugljika.

Reakcijom klora s organskom tvari u vodi nastaju trihalometani, klorirani fenoli, haloketoni, halooctena kiselina i haloacetonitrili. Koja će koncentracija nastati ovisi o vrsti i koncentraciji prirodne organske tvari, koncentraciji bromidnih iona u vodi, formi i dozi klora, pH i temperaturi. Kod primjene kloramina nastaju značajno manje količine nusprodukata dezinfekcije jer se on puno sporije hidrolizira, a nedostatak je povećan udio cijanogen klorida, s obzirom na kloriranje. Klor dioksid efikasniji je dezinfi cijens i oksidans od klora. Pozitivna svojstva primjene su manji nastanak trihalometana, halooctene kiseline i kloro-fenola, a negativne su nastanak drugih DBP-ova i laka redukcija do klora pomoću željeza, mangana i organskih tvari prisutnih u vodi. Može se, također, i oksidirati do klorata sa slobodnim klorom, koji se dodaje kao sekundarni dezinficijens. Primjenom ozona koji je najjači biocid od oksidirajućih tvari, mogu nastati formaldehid, acetaldehid i neke organske kiseline u manjim

koncentracijama. Ozon ne tvori halo-spojeve, ali može oksidirati bromide, koji su prirodno prisutni u vodi, do broma, koji, potom, može tvoriti halo-spojeve. Osim same pitke vode, izvori nusprodukata dezinfekcije su i svi proizvodi koji se proizvode od takve vode [4]. Spoznaja o nastanku nusprodukata dezinfekcije proširila je zabrinutost od mogućih štetnih učinaka na zdravlje što je dovelo i do povećane istraživačke aktivnosti uglavnom usmjerene na moguće toksične učinke, osobito kancerogenost i mutagenost. Cilj ovog rada bio je odrediti koncentracije trihalometana prije i nakon postupka dezinfekcije klorom u vodama na vodocrpilištu Bartolovec u Varaždinskoj županiji.

# 2. OPĆI DIO

Organske tvari su vrsta kemijskih spojeva koji sadrže jedan ili više ugljikovih atoma [5]. Dio kemije koji istražuje ugljikove spojeve, nazvane organska kemija, zapravo je kemija ugljikovih spojeva. Svaki ugljikov atom uvijek stvara 4 veze sa susjednim atomima u spoju, a međusobno se mogu povezivati jednostrukom, dvostrukom i trostrukom kovalentnom vezom. Ta su svojstva ugljika omogućila stvaranje milijuna različitih spojeva ugljika s vodikom te ugljika s vodikom i kisikom, dušikom, sumporom i halogenim elementima [6]. Ugljikovodici su najjednostavniji organski spojevi ugljikovih i vodikovih atoma te sadrže samo ta dva elementa. Oni se mogu smatrati matičnim tvarima svih organskih spojeva, jer se za svaki organski spoj može zamisliti da je nastao od nekog ugljikovodika zamjenom nekih vodikovih ili ugljikovih atoma drugim elementima. Svrstavaju se u homologne skupine, u kojima pojedini članovi imaju različit broj ugljikovih atoma, ali zajedničku opću formulu, istu osnovnu građu i vrlo slična kemijska svojstva. Tako se razlikuju lančasti ugljikovodici *(alifatski)* - zasićeni (alkani ili parafini), nezasićeni (alkeni ili olefini te alkini ili acetileni) i prstenasti (ciklički), koji mogu biti *aliciklički* (također zasićeni i nezasićeni, a po svojstvima vrlo slični alifatskima) i *aromatski* (areni, s posebnim svojstvima) [7], a čija podjela je prikazana na *slici 2*.




***Slika 2.*** *Podjela ugljikovodika [8]*

Ugljikovodici koji sadrže do četiri ugljikova atoma pri normalnim ili standardnim uvjetima ($p_0 = 10^5$ Pa i $T_0 = 273.15$ K (0 °C)) su plinovi, a povećanjem broja ugljikovih atoma pojavljuju se prvo kao lako pokretljive, zatim kao uljaste kapljevine te konačno kao krutine. Potpunim izgaranjem ugljikovodika nastaju ugljikov dioksid i voda. Prikaz molekule ugljikovodika moguć je na nekoliko načina (molekula etana uzeta je kao primjer):

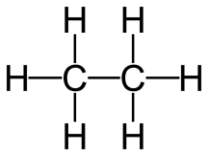
- **molekulskom formulom –** pokazuje broj i vrstu atoma u molekuli, ali ne daje podatke o tome kako su atomi međusobno povezani

$$C_2H_6$$

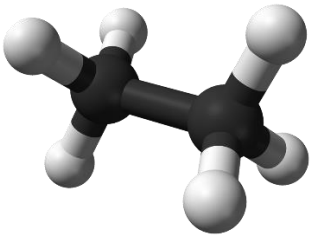
- **sažetom strukturnom formulom –** prikazuje redoslijed međusobnog vezanja ugljikovih atoma

$$CH_3\text{-}CH_3$$

- **strukturnom formulom –** s valentnim crticama pokazuje kako su atomi u molekuli međusobno povezani (2D struktura)



- **modelom –** pokazuje prostorni razmještaj atoma u molekuli (3D struktura)



U prirodi se ugljikovodici nalaze u nafti, prirodnom plinu, uljnim škriljevcima, međutim, osim u fosilnim gorivima, prisutni su u drveću i biljkama npr. u obliku pigmenata karotenoida raširenih u prirodi, posebno u tamnozelenome lisnatom povrću te u žutonarančastome voću i povrću. Ugljikovodike je moguće dobiti sintetski i vrlo su važni kao sastojci pogonskih goriva (benzina, dizelskih goriva, bioplina, kerozina), loživog ulja, ukapljenoga naftnog plina, petroleja, otapala i dr. te kao ključne petrokemijske sirovine (u sintezi bojila, lijekova, polimernih materijala, umjetnih vlakana itd.). Ugljikovodici su čest uzrok onečišćenja, a posebno su štetni aromatski i klorirani ugljikovodici.

## 2.1. Organski spojevi

U organskim spojevima ugljikovi atomi međusobno mogu ostvarivati jednostruke, dvostruke i trostruke kovalentne veze. Ako su između ugljikovih atoma sve veze jednostruke, spojevi će pripadati zasićenim ugljikovodicima. Spojevi s barem jednom dvostrukom ili trostrukom vezom između ugljikovih atoma pripadaju nezasićenim ugljikovodicima. Ako su u strukturi molekule atomi ugljika vezani u lance riječ je o acikličkim ugljikovodicima, a ako su atomi ugljika povezani u prsten riječ je o cikličkim ugljikovodicima.

### 2.1.1. Alkani

Alkani su organski spojevi koji sadrže samo jednostruke ugljik-ugljik veze i nemaju druge funkcionalne skupine, dakle spadaju u grupu zasićenih acikličkih ugljikovodika. Najjednostavniji akan, metan, $CH_4$, sadrži samo jedan atom ugljika na koji su kovalentno vezana četiri atoma vodika. Svaki se alkan od prethodnog razlikuje za jedan atom ugljika i dva atoma vodika tj. za jednu metilensku skupinu ($-CH_2$) pa je stoga moguće sastav ugljikovodika alkana prikazati općom molekulskom formulom:

$$C_nH_{2n+2}$$

pri čemu $n$ označava broj atoma ugljika u molekuli. Kod imenovanja alkana koristi se nastavak **-*an***. Poredani u pravilan redoslijed prema broju ugljikovih atoma, alkani čine homologni niz. Prva su četiri člana homolognoga niza (metan, etan, propan i butan) plinovi, alkani s 5 do 15 ugljikovih atoma tekućine, a viši su alkani u čvrstom stanju. Alkani su netopljivi u vodi i slabo reaktivni, ali lako gore. U prirodi se nalaze u prirodnom plinu i nafti. Upotrebljavaju se kao goriva za loženje, motorna goriva, maziva, otapala i intenzivno se koriste u organskoj kemiji; premda je uloga čistih alkana (kao što je heksan) uglavnom delegirana otapalima.

Reakcije u kojima se jedan atom ili skupina atoma u molekuli zamjenjuje (supstituira) drugim atomom ili skupinom atoma zovu se reakcije supstitucije. Kemijski spojevi izvedeni iz alkana zamjenom najmanje jednoga vodikova atoma atomima halogena (F, Cl, Br, I) općenito se nazivaju alkil-halogenidi ili halogenalkani**.** Trihalometani pripadaju u tu skupinu. Mnogi su halogenalkani otrovi za jetru pa se sve više izbjegavaju i zabranjuju u proizvodnji lakova, boja, otapala, narkotičnih sredstava i sredstava u kemijskim čistionicama. Freoni (fluorovi i klorovi derivati metana i etana) sve manje se upotrebljavaju kao prijenosnici topline u hladnjacima, jer

razaraju Zemljin ozonski sloj. Mnogi kloralkani, uključujući kloroform ($CHCl_3$) iskazuju kumulativnu toksičnost i karcinogenost [9].

### 2.1.2. Alkeni

Alkeni su nezasićeni aciklički ugljikovodici koji sadrže jednu ili više dvostrukih ugljik-ugljik veza u građi svoje molekule, koja je najreaktivniji dio molekule tj. predstavlja funkcijsku skupinu. Alkeni su nezasićeni ugljikovodici jer sadrže manje vodikovih atoma od alkana s istim brojem atoma ugljika. Najjednostavniji alken, etilen ili eten $H_2C = CH_2$ prvi je član u homolognom nizu alkena, a sastavljen je od dvaju atoma ugljika. Opća molekulska formula alkena glasi:

$$C_nH_{2n}$$

Kod imenovanja alkena koristi se nastavak *-en*. U prirodi se nalaze u nafti i prirodnom plinu. Zbog prisutnosti dvostruke veze alkeni su vrlo reaktivni, lako adiraju druge elemente i spojeve, lako oksidiraju i podložni su polimerizaciji pa se upotrebljavaju kao sirovine za dobivanje niza kemijskih spojeva i proizvoda.

### 2.1.3. Alkini

Alkini su nezasićeni aciklički ugljikovodici koji sadrže trostruku ugljik-ugljik vezu koja je najreaktivniji dio molekule, odnosno predstavlja funkcijsku skupinu. Prvi član u homolognom nizu alkina ima dva ugljikova atoma u svojemu sastavu *acetilen* ili *etin,* HC ≡ CH. Opća molekulska formula alkina s jednom trostrukom vezom jest

$$C_nH_{2n-2}$$

Kod imenovanja alkina koristi se nastavak *-in.* Zbog trostruke kovalentne veze alkini su jače nezasićeni od alkena i još reaktivniji te su za njih karakteristične adicijske reakcije na trostruku kovalentnu vezu.

### 2.1.4. Cikloalkani

Cikloalkani su zasićeni ugljikovodici s tri i više atoma ugljika prstenasto povezanih jednostrukom kovalentnom vezom. Ime nekog cikloalkana dobiva se, kao i ime alkana, uporabom korijena kojim se označava broj ugljikovih atoma u prstenu, s time što se ispred

korijena stavlja prefiks *ciklo* –. Najjednostavniji cikloalkan ima u svojem sastavu tri ugljikova atoma i to je ciklopropan kojim započinje homologni niz, a opća formula cikloalkana jest:

$$C_nH_{2n}$$

### 2.1.5. Cikloalkeni

Cikloalkeni su za razliku od cikloalkana nezasićeni ugljikovodici, dakle sastoje se od tri ili više ugljikovih atoma vezanih zajedno s najmanje jednom dvostrukom vezom ugljik-ugljik i međusobno tvore strukturalni prsten. Najmanji cikloalken je ciklopropen, što znači da ima samo 3 ugljikova atoma i jednu dvostruku vezu. Prema tome, opća formula cikloalkena je [5 - 9]:

$$C_nH_{2n-2}$$

## 2.2. Trihalometani

Trihalometani (THM) su halogenirani ugljikovodici te pripadaju skupini lako hlapivih organskih spojeva (VOC - *volatile organic compound*) [10]. Značajka VOC-a je imaju visoki tlak para na uobičajenoj sobnoj temperaturi kao rezultat niske točke vrelišta, zbog čega lako dolazi do njihovog isparavanja ili sublimacije što je osobina poznata kao volatilnost. Hlapivi halogenirani ugljikovodici otkriveni su u prirodnoj vodi, otpadnoj vodi te u vodi za piće ili kao onečišćivači iz tvari koje se koriste u proizvodnim procesima ili kao nenamjerni rezultat procesa dezinfekcije. Prema tome, prisutnost trihalometana u sirovoj vodi se ne očekuje, osim u blizini izvora onečišćenja, ali se očekuje u kloriranoj vodi. Klasificirani su kao nusproizvodi dezinfekcije (DBP od eng. *disinfection by products*) tj. formiraju se tijekom kloriranja vode, kada klor reagira s organskim tvarima (nosioc $CH_4$) koje se javljaju u vodi. Organske tvari od kojih nastaju trihalometani nazivaju se prekursori trihalometana. Prekursori mogu dospijeti u sirovu vodu iz npr. industrijskih otpadnih voda, a isto tako mogu biti prisutni kao prirodna onečišćenja najčešće u obliku huminskih tvari. Huminske tvari su negativno nabijene makromolekule te u svom sastavu, osim huminskih kiselina, sadrže još fulvinske i himetomelanske kiseline. Huminske kiseline potječu od organskih materijala koje se prirodno nalaze u tlu, a karakterizira ih topljivost u lužinama i netopljivost u kiselinama. Analogno huminskim kiselinama, fulvinske kiseline su također važan sastojak huminskih tvari, ali s

drugačijim fizikalnim svojstvima, odnosno topljive su i u kiselinama i u bazama. Glavna huminska tvar ako je prisutna u vodi, posjeduje cikličku strukturu te je sklona prirodnoj kiselosti. Njezino formiranje i struktura ovise o mnogo kompleksnih biosintetskih, biodegradacijskih i enzimskih reakcija [11]. Količina trihalometana koja će nastati ovisi od količini prekursora, primjenjenoj količini klora za dezinfekciju i dužini kontakta vode i klora (duži kontakt znači i veće stvaranje trihalometana) [12]. Količina trihalometana također raste sve dok se klor ili prekorsur ne iscrpi, a reakcija traje kontinuirano. Ranije navedeni prekursuri trihalometana ne reagiraju s klorom samo u trenutku dodavanja navedenog elementa u procesu dezinfekcije, nego obostrano reagiraju i s rezidualnim klorom pa je zbog rezidualnog klora količina trihalometana veća na mjestu potrošnje nego na mjestu pripreme vode. Kod nastanka trihalometana halogeni atomi zamjenjuju tri od četiri atoma vodika na molekuli metana ($CH_4$) [13]. Njihova opća formula je $CHX_3$, gdje X može biti bilo koji halogen ili kombinacija halogena [12]. Halogeni elementi su kemijski elementi 17. skupine periodnog sustava: fluor (F), klor (Cl), brom (Br), jod (I). Vrlo su reaktivni i imaju izrazita oksidacijska svojstva. Međutim, općenito govoreći, pojam trihalometani koristi se samo za one spojeve koji sadrže ili klor ili brom, jer su oni najčešće detektirani u kloriranoj vodi. U *tablici 1.* prikazani su najčešći spojevi iz grupe trihalometana.

***Tablica 1**. Spojevi iz grupe trihalometana*

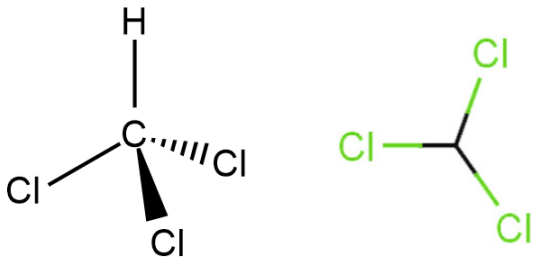
| Kemijska formula | IUPAC naziv | CAS broj | Ostali nazivi |
|---|---|---|---|
| $CHCl_3$ | Triklormetan | 67-66-3 | Kloroform |
| $CHBrCl_2$ | Bromdiklormetan | 75-27-4 | BDCM |
| $CHClBr_2$ | Dibromklormetan | 124-48-1 | DBCM |
| $CHBr_3$ | Tribrommetan | 75-25-2 | Bromoform |

Dominantni spoj je kloroform jer se ostala tri spoja s bromom formiraju samo uz povećani sadržaj bromida, kojeg općenito u slatkim prirodnim vodama nema u velikim količinama. Uz prisutnost bromida nastaju bromirani THM-ovi dok se koncentracija kloroforma proporcionalno smanjuje. Bromirani trihalometani nastaju kada hipokloritna kiselina (HOCl) oksidira bromidni ion koji je prisutan u vodi, čime nastaje hipobromna kiselina (HOBr) koja naknadno reagira s organskim tvarima kako bi formirala bromirane DBP. Sumnja se da su bromirani trihalometani mnogo jači karcinogeni i mutageni od njihovih analoga koji sadrže klorid. Jodirani THM-i također su identificirani u kloriranoj pitkoj vodi, međutim, oni nisu zakonski regulirani iako mogu biti otrovniji i od bromiranih i kloriranih spojeva [10]. Četiri

ovdje razmatrana spoja su tekućine na sobnoj temperaturi, međutim, izrazito su nestabilni s tlakom pare na 20 °C u rasponu od 0,66 kPa za bromoform do 21,1 kPa za kloroform. Slabo su topljivi u vodi, s topljivošću manjom od 1 mg/ml na 25 °C. Pretpostavlja se da se većina THM-a prisutnih u vodi naposljetku prenosi u zrak kao rezultat njihove volatilnosti. Izloženost npr. kloroformu do povišenih koncentracija može se desiti tijekom tuširanja kloriranom vodom iz slavine. Opća populacija dakle može biti izložena trihalometanima na više načina i to: konzumiranjem klorirane vode za piće, raznoraznih pića i prehrambenih proizvoda (npr. Coca-Cola i druga gazirana pića, flaširana voda pripremljena od klorirane vode iz vodoopskrbe [14]); inhalacijom prilikom kupanja ili tuširanja ili dermalnim kontaktom s kloriranom vodom.

### 2.2.1. Svojstva trihalometana

#### Kloroform

| | |
|---|---|
| **Kemijska formula:** | $CHCl_3$ |
| **Relat. molekulska masa:** | 119,37 g/mol |
| **Fizički oblik:** | bezbojna tekućina |
| **Miris:** | ugodan slatkast miris |
| **Vrelište:** | 61,2 °C |
| **Talište:** | -63,2 °C |
| **Gustoća (20 °C):** | 1,49 g/cm$^3$ |
| **Tlak para (20 °C):** | 21,1 kPa |
| **Topljivost u vodi (20 °C):** | 8,2 g/L |
| **Topljivost u organskim otapalima:** | miješa se s dietil eterom, acetonom, benzenom, etanolom, izopropanolom, heksanom uljima, ligroinom, ugljikovim tetrakloridom i ugljikovim disulfidom |
| **Strukturna formula:** |  |

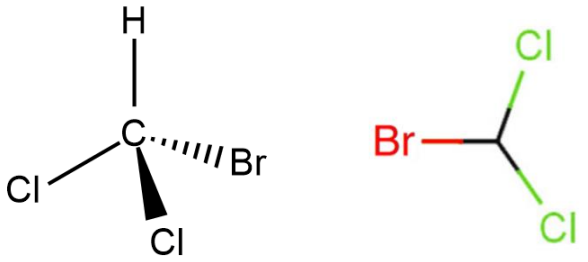
Najčešće koristi u proizvodnji pesticida, drugih kemikalija i kao otapalo. Kemijskom razgradnjom kloroforma mogu nastati spojevi poput fosgena ($COCl_2$) i solne kiseline (HCl). Opća populacija izložena je kloroformu podjednako iz tri izvora, hrane, vode i zraka u zatvorenim prostorima. U organizmu, kloroform se distribuira po cijelom tijelu, a najviše koncentracije postiže u masnom tkivu, jetri, bubrezima, krvi, plućima, bubrezima i živčanom sustavu. Većina kloroforma unesenog oralnim putem nakuplja se i metabolizira u jetri. Biotransformaciju kloroforma metabolizira enzim citokrom P-450 čime nastaje spoj triklormetanol. Gubitkom kloridne kiseline iz triklormetanola nastaje fosgen, reaktivni intermedijer koji pokazuje sklonost vezanja na tkivne proteine što je povezano s oštećenjem i smrti stanica. Drugi štetni produkt nastao razgradnjom kloroforma je diklormetilni radikal koji se veže na tkivne lipide. Kloroform izaziva vrlo slične simptome toksičnosti i kod životinja i ljudi. Jetra i bubrezi su glavni ciljni organi za toksično djelovanje kloroforma. Ovdje glavnu ulogu u oštećenju organa ima već spomenuti reaktivni intermedijer fosgen. Najznačajniji toksični učinak kloroforma je onaj hepatotoksični, posebno na centrolobularni dio jetre. Kloroform se dovodi u vezu sa renalnom tubularnom nekrozom i zatajenjem bubrega kod ljudi. U dokumentu [8] Svjetske zdravstvene organizacije (WHO - *World Health Organization*) se spominje kako je u nekim epidemiološkim studijama dokazana i povezanost između kloroforma i karcinoma mokraćnog mjehura i debelog crijeva, no te studije imale su određene nedostatke zbog kojih se ne mogu smatrati relevantnima te možemo općenito reći kako su dokazi za kancerogenost kloroforma u vodi za piće u ljudi, iako prisutni, neadekvatni [12, 13, 15, 16].

### Bromdiklorometan

| | |
|---|---|
| **Kemijska formula:** | $CHBrCl_2$ |
| **Relat. molekulska masa:** | 163,8 g/mol |
| **Fizički oblik:** | bezbojna tekućina |
| **Miris:** | slatkast miris |
| **Vrelište:** | 90 °C |
| **Talište:** | -57 °C |
| **Gustoća (20 °C):** | 1,9 g/cm$^3$ |
| **Tlak para (20 °C):** | 6,6 kPa |
| **Topljivost u vodi (20 °C):** | 4,5 g/L (vrlo slabo) |

| | |
|---|---|
| **Topljivost u organskim otapalima:** | topljiv u etanolu, etil-eteru, benzenu i acetonu |

**Strukturna formula:**



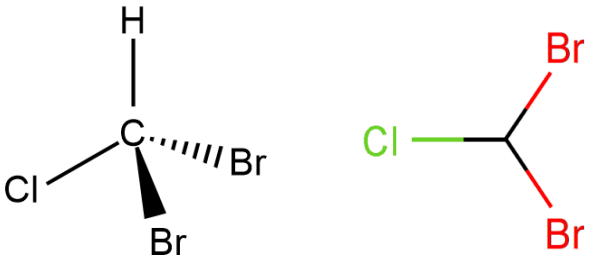

Bromodiklorometan se koristi u sintezi organskih kemikalija i kao reagens u laboratorijskim istraživanjima. Prethodno je korišten kao otapalo za masti, voskove i smole te je također korišten za odvajanje minerala i soli, kao usporivač gorenja i kao sastojak u aparatima za gašenje požara. Većina BDCM prisutnih u okolišu je nusprodukt kloriranja pitke vode. Kao i kloroform, BDCM također prolazi kroz oksidativni i reduktivni metabolizam posredovan P450 i proizvodi fosgen i diklorometil radikal. Laboratorijske studije na životinjama pokazuju da se spoj općenito dobro apsorbira oralnim putem. Kod laboratorijskih životinja, spoj se izlučuje nepromijenjen u izdahnutom zraku ili kao isparljivi metabolit, kao što je ugljični dioksid, a malo BDCM izlučuje se urinom ili izmetom. Nakon akutne i kratkotrajne izloženosti zabilježene su patološke promjene u jetri, bubrezima, nadbubrežnim žlijezdama, plućima i mozgu. Nisu pronađene studije koje opisuju reproduktivnu toksičnost ovog spoja. Povećana učestalost sternebralnih anomalija u fetusa kod štakora opažena je u dozi koja je otrovna za majku što se može pripisati fetalnoj toksičnosti. Kronična oralna primjena BDCM na glodavcima implicira spoj kao karcinogen. Epidemiološke studije ukazuju da postoji povezanost između potrošnje klorirane pitke vode i povećanog rizika od raka; međutim, mnogi trihalometani prisutni su u dezinficiranoj vodi i nije moguće pripisati povećani rizik bilo kojem spoju. IARC je zaključio da postoji dovoljno dokaza o njegovoj karcinogenosti kod pokusnih životinja i neadekvatnim dokazima o njegovoj kancerogenosti kod ljudi te da je svrstan u skupinu 2B. In vitro testovi genotoksičnosti pomoću stanica čovjeka, miša i štakora također pokazuju da ovaj spoj može pokazati genotoksične učinke [12, 13, 17, 18].

## Dibromklorometan (DBCM)

| | |
|---|---|
| **Kemijska formula:** | $CHBr_2Cl$ |
| **Relat. molekulska masa:** | 208,28 g/mol |

| | |
|---|---|
| **Fizički oblik:** | bezbojna do žućkasta tekućina |
| **Miris:** | slatkast miris |
| **Vrelište:** | 120 °C |
| **Talište:** | -20 °C |
| **Gustoća (20 °C):** | 2,45 g/cm$^3$ |
| **Tlak para (20 °C):** | 10,13 kPa |
| **Topljivost u vodi (20 °C):** | 2,7 g/L (vrlo slabo) |
| **Topljivost u organskim otapalima:** | topljiv u etanolu, eteru, acetonu |

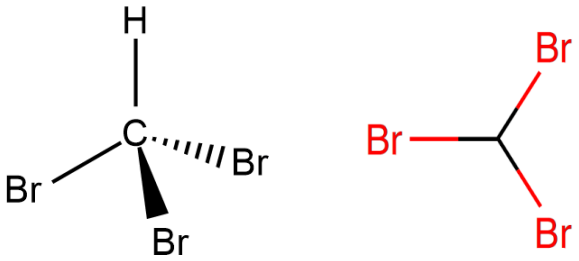
**Strukturna formula:**




Dibromoklorometan je korišten u prošlosti za izradu drugih kemikalija kao što su tekućine za gašenje požara, potisne tvari za raspršivanje, tekućine u hladnjaku i pesticide. Danas mu je uporaba ograničena i koristi se samo kao laboratorijski reagens i kao takav se sada proizvodi u vrlo malim količinama. Također, male količine DBCM-a proizvedene su prirodno od algi u oceanu. Lako se apsorbira kroz gastrointestinalni trakt i također se može apsorbirati kroz kožu i respiratorni trakt. Nakon apsorpcije, raspodjeljuje se po cijelom tijelu. Uzorak raspodjele i eliminacije vrlo je sličan onome koji je primijećen kod BDCM, ali je najmanje istražen trihalometan. Pretpostavlja se da se metabolizam odvija putem istih puteva biotransformacije kao što je opisano za BDCM te se očekuje da oksidativni metabolizam DBCM daje bromklorkarbonil umjesto fosgena, a reduktivna dehalogenacija bi proizvela bromoklorometil radikal. Kratkoročne i dugoročne laboratorijske studije na životinjama upućuju na to da je jetra ključni ciljni organ toksičnosti DBCM. U jetri se vide masne promjene, a pri dovoljnoj dozi nekroza. Prijavljeno je da DBCM uzrokuje oštećenje bubrega kod miševa. Nekoliko studija sugerira pozitivnu povezanost između potrošnje klorirane pitke vode koja sadrži nusproizvode dezinfekcije i učestalosti raka debelog crijeva, rektuma i mjehura; međutim, prisutnost nekoliko trihalometana u kloriranoj vodi sprječava procjenu karcinogenosti jednog spoja, kao što je DBCM, u ovom mediju. Zbog neadekvatnih dokaza o kancerogenosti kod ljudi i ograničenih dokaza o karcinogenosti kod laboratorijskih životinja, ovaj spoj je dodijeljen skupini 3 (ne može

se klasificirati kao karcinogen za ljude) od strane IARC-a. Postojeće epidemiološke studije ishoda trudnoće žena izloženih trihalometanima u vodi za piće nisu dovoljne za uspostavljanje uzročnog odnosa između DBCM i reproduktivne i/ili razvojne toksičnosti. Ispitivanja na životinjama ukazuju da visoka izloženost dozi može smanjiti plodnost i može biti toksična za fetus koji se razvija, ali podaci nisu dovoljni za čvrste zaključke. DBCM pokazuje pozitivne rezultate za genotoksičnost u in vitro i in vivo analizama [12, 13, 19, 20].

### Bromoform

| | |
|---|---|
| **Kemijska formula:** | CHBr3 |
| **Relat. molekulska masa:** | 252,73 g/mol |
| **Fizički oblik:** | bezbojna tekućina |
| **Miris:** | slatkast, po kloroformu |
| **Vrelište:** | 149,1 °C |
| **Talište:** | 8,7 °C |
| **Gustoća (20 °C):** | 2,88 g/cm$^3$ |
| **Tlak para (20 °C):** | 0,66 kPa |
| **Topljivost u vodi (20 °C):** | 3,0 g/L (vrlo slaba) |
| **Topljivost u organskim otapalima:** | miješa se s benzenom, alkoholom, etanolom |
| **Strukturna formula:** |  |



Upotrebljava se u farmaceutskoj industriji te kao otapalo za masti, ulja i voskove te za proizvodnju kemijskih sredstava otpornih prema vatri itd. Više se ne koristi kao sedativ za djecu s hripavcem (magareći kašalj). Iako mehanizam toksičnosti bromoforma nije u potpunosti shvaćen, strukturna sličnost s kloroformom, koja je opsežno istražena, sugerira da su mehanizmi toksičnosti slični tj. da se najvjerojatnije pretvara u tribrommetanol pomoću citokroma P-450, koji se zatim razgrađuje na dibromkarbonil koji je izrazito reaktivan.

Dibromkarbonil može reagirati s glutationom čime nastaju ugljični dioksid i bromid te ugljčni monoksid u manjim količinama. Apsorpcija bromoforma u organizam odvija se kroz: udisanje, apsorpciju kroz kožu, dodir s očima, gutanje. Akumulira se u krvi i tkivima s visokim sadržajem lipida. Djeluje nadražujuće na oči, kožu, sluznice nosa, grla i dišnih putova. Ispitivanja na životinjama pokazuju da je jetra kritični ciljni organ toksičnosti bromoforma, pri čemu izloženost rezultira nakupljanjem masnoća u jetri, oticanju i nekrozom pri višim razinama izloženosti. U dozama većim od onih koje uzrokuju oštećenje jetre, prijavljeni su štetni učinci na bubreg. Bromoform također uzrokuje depresiju središnjeg živčanog sustava, uzrokujući pospanost i narkozu. Smatra se potencijalnim uzročnikom karcinoma kod ljudi, a kod laboratorijskih životinja takvo djelovanje je dokazano. Epidemiološke studije su istraživale učinke izlaganja bromoformu u pitkoj vodi na ishod trudnoće, međutim, rezultati takvih istraživanja su nedorečeni jer su liječeni subjekti izloženi mješavini THM-a, a bilo koji učinak ne može se pripisati jednom spoju. Istraživanja na životinjama pokazuju da bromoform ne uzrokuje histološko oštećenje reproduktivnih organa, ali da visoka razina izloženosti može smanjiti plodnost te da može biti otrovan za fetus, ali podaci su neuvjerljivi. Akutni i kronični učinci tog spoja nisu još potpuno razjašnjeni, a in vitro i in vivo testovima genotoksičnosti dobiveni su i pozitivni i negativni rezultati [12, 13, 21, 22].

### 2.2.2. Utjecaj trihalometana na ljudsko zdravlje

Većinu dezinfekcijskih nusprodukata, pa tako i trihalometane, Agencija Svjetske zdravstvene organizacije IARC (International Agency on Research on Cancer – Međunarodna agencija za istraživanje raka) je već svrstala po skupinama prikazanim u *tablici 2*. IARC procjenuje opasnost određenih agenasa koji mogu biti karcinogeni za ljude preko sazivanja komisije nezavisnih stručnjaka koji pregledavaju dokaze i potom glasuju za kategorizaciju u jednu od kategorija. Svaka je klasifikacija temeljena na shemi za klasifikaciju koja se sastoji od dokaza iz epidemioloških studija, istraživanja na životinjama i drugih istraživanja. Postoji određeni zadani odnos između rezultata procjene dokaza i u tablici navedenih skupina, no komisija stručnjaka može ponekad zaobići zadana pravila odabiranjem više ili niže kategorije, ako cjelokupni dokazi upućuju da je to potrebno [23].

***Tablica 2.*** *Skupine po IARC klasifikaciji karcinogenosti [23]*

| | | |
|---|---|---|
| Skupina 1 | Karcinogeni za ljude | Ima dovoljno dokaza da supstanca izaziva rak kod čovjeka |
| Skupina 2A | Vjerojatno karcinogeni za ljude | Ograničeni dokazi za karcinogenost kod ljudi te dovoljno dokaza o karcinogenosti kod laboratorijskih životinja |
| Skupina 2B | Moguće karcinogeni za ljude | Ograničeni dokazi za karcinogenost kod ljudi i ograničeni dokazi o karcinogenosti u laboratorijskih životinja |
| Skupina 3 | Ne mogu se klasificirati | Nedovoljno dokaza za karcinogenost kod ljudi i nedovoljno ili ograničeno dokaza o karcinogenosti kod laboratorijskih životinja |
| Skupina 4 | Vjerojatno nisu karcinogeni za ljude | Ima dokaza o nekarcerogenosti i za ljude i za laboratorijske životinje |

U skupinu mogućih karcinogena (B2) spadaju kloroform, bromodiklormetan, dok su bromoform i dibromklormetan klasificirani u skupinu 3 (tj. ne klasificiraju se kao kancerogeni za ljude). Istražena su njihova toksična, karcinogena i gentoksična svojstva. Utvrđeno je da klorati, koji mogu nastati kod dezinfekcije s klor dioksidom, prouzročuju hemolitičku anemiju kod niskih koncentracija, a kod viših mogu rezultirati povećanjem methemoglobina. Neki su se trihalometani pokazali genotoksičnima na Amesovome testu, a kasnije i karcinogeni na eksperimentalnim životinjama (svi su bili karcinogeni za štakore, ali ne i za miševe). Povezuju se s karcinomima urinalnoga trakta, želuca, crijeva, jetre i bubrega. Također je epidemiološkim studijima pokazano da DBP-ovi upućuju na moguću razvojnu toksičnost (više su stope pobačaja i defekta neuralne cijevi kod trudnica s višim unosom DBP-a putem klorirane vode). Svi navedeni zdravstveni rizici DBP-ova u vodi još su uvijek manji, s obzirom na zdravstvene rizike potrošnje ne-dezinficirane vode, pa se zato još toleriraju, iako je trend zamjene starih metoda dezinfekcije novima, koje stvarjau manje DBP-a ili ih uopće ne stvaraju [4, 12, 13].

### 2.2.3. Zakonska regulativa

U cilju zaštite javnog zdravlja od mogućih karcinogenih učinaka, Agencija za zaštitu okoliša SAD-a (EPA) i Europska unija utvrdile su maksimalno dopuštenu koncentraciju onečišćivača (MDK) za ukupnu koncentraciju četiriju THM-a. U smjernicama za kvalitetu pitke vode,

Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) također je postavila vrijednosti za svaki od THM-a u vodi za piće i predlaže jednadžbu za uspostavljanje standarda za koncentraciju ukupnih trihalometana. Kod ove jednadžbe potrebno je uzeti u obzir pojedinačne koncentracije (C) dobijene analizom i odgovarajuće preporučene vrijednosti iz smjernica (GV) prema izrazu:

$$\frac{C_{bromoform}}{GV_{bromoform}} + \frac{C_{DBCM}}{GV_{DBCM}} + \frac{C_{BDCM}}{GV_{BDCM}} + \frac{C_{kloroform}}{GV_{kloroform}} \leq 1$$

te utvrditi da li pojedinačne koncentracije zadovoljavaju propisanu ukupnu koncentraciju [2]. GV - preporučene vrijednosti iz smjernica:

- Kloroform: 0.3 mg/l (300 µg/l)
- Bromoform: 0.1 mg/l (100 µg/l)
- Dibromklormetan (DBCM): 0.1 mg/l (100 µg/l)
- Bromdiklormetan (BDCM): 0.06 mg/l (60 µg/l)

Ovdje treba napomenuti da su koncentracije u Direktivi EU i u Pravilniku RH znatno manje nego u preporučene koncentracije Svjetske zdravstvene organizacije.

### Zakon o vodi za ljudsku potrošnju Republike Hrvatske

Na temelju *Zakona o vodi za ljudsku potrošnju (»Narodne novine« broj 56/13, 64/15 i 104/17)* [1] izdan je službeni dokument *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (»Narodne novine« broj 125/2017)* [24] od strane Ministarstva zdravstva Republike Hrvatske kojim se, u *Članku 1.* propisuju:

- mikrobiološki i kemijski parametri zdravstvene ispravnosti, indikatorski parametri i parametri radioaktivnih tvari u vodi za ljudsku potrošnju
- parametri, vrijednosti parametara, vrste i opseg analiza uzoraka te učestalost uzimanja uzoraka vode za ljudsku potrošnju za provedbu monitoringa vode za ljudsku potrošnju te za provedbu monitoringa radioaktivnih tvari
- učestalost uzimanja uzoraka vode za ljudsku potrošnju u sklopu sustava samokontrole subjekata u poslovanju s hranom i kod ostalih objekata od javnozdravstvenog interesa
- metode i mjesta uzorkovanja

- metode laboratorijskog ispitivanja vode za ljudsku potrošnju
- vrste i opseg analiza te broj potrebnih uzoraka vode za ljudsku potrošnju u svrhu ispitivanja njezine zdravstvene ispravnosti u građevinama prije izdavanja uporabne dozvole
- monitoring vode za ljudsku potrošnju i način provedbe procjene rizika u provedbi programa monitoringa vode za ljudsku potrošnju
- sadržaj i način odobravanja planova sigurnosti vode za ljudsku potrošnju
- način vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnosti javne vodoopskrbe.

Odredbe ovoga *Pravilnika* po *Članku 3.* obvezne su primjenjivati pravne osobe koje isporučuju vodu za ljudsku potrošnju, pravne i fizičke osobe koje koriste vodu za ljudsku potrošnju pri proizvodnji ili pripremi hrane ili predmeta opće uporabe (izuzev onih kod kojih se u proizvodnji ne koristi voda za ljudsku potrošnju), pravne osobe koje stavljaju na tržište vodu u bocama ili drugoj ambalaži, laboratoriji koji provode ispitivanje vode za ljudsku potrošnju, službeni laboratoriji i stručni tehnički servisi koji provode monitoring i ispitivanje vode za ljudsku potrošnju u svrhu službenih kontrola te ovlaštene osobe koje provode službene kontrole. Voda za ljudsku potrošnju je sva voda koja je u svojem izvornom stanju ili nakon obrade namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge potrebe u domaćinstvu bez obzira na njeno podrijetlo. Zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra ona voda kojoj su *Prilogom I. Članka 4.* kemijski parametri zdravstvene ispravnosti prema *Tablici 3.* ovog Pravilnika, maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) za trihalometane – ukupno = 100 µg/L uz napomenu da vodoopskrbni sustav mora nastojati postići nižu vrijednost trihalometana (THM) bez štete po učinkovitost dezinfekcije. Specificirani spojevi su: kloroform, bromoform, dibromklormetan, bromdiklormetan [1, 24].

### 2.2.4. Metoda karakterizacije trihalometana

Kromatografija je tehnika koja služi za odjeljivanje, identifikaciju i kvantitativno određivanje kemijskih sastojaka, prisutnih u složenim smjesama, u kojoj se sastojci smjese odjeljuju ovisno o brzinama kojima ih pokretna (mobilna) faza nosi kroz nepokretnu (stacionarnu) fazu. Stacionarna faza može biti krutina ili tekućina, a pokretna faza tekućina ili plin. Komponente uzorka moraju biti topljive u pokretnoj fazi, ali isto tako moraju na neki način djelovati s

nepokretnom fazom: otapati se, adsorbirati ili kemijski reagirati [25]. To za poslijedicu ima različitu raspodjelu komponenti između dvije faze što je temelj za njihovo kromatografsko odvajanje. Prema obliku kromatografske podloge kromatografske tehnike mogu se podijeliti na:

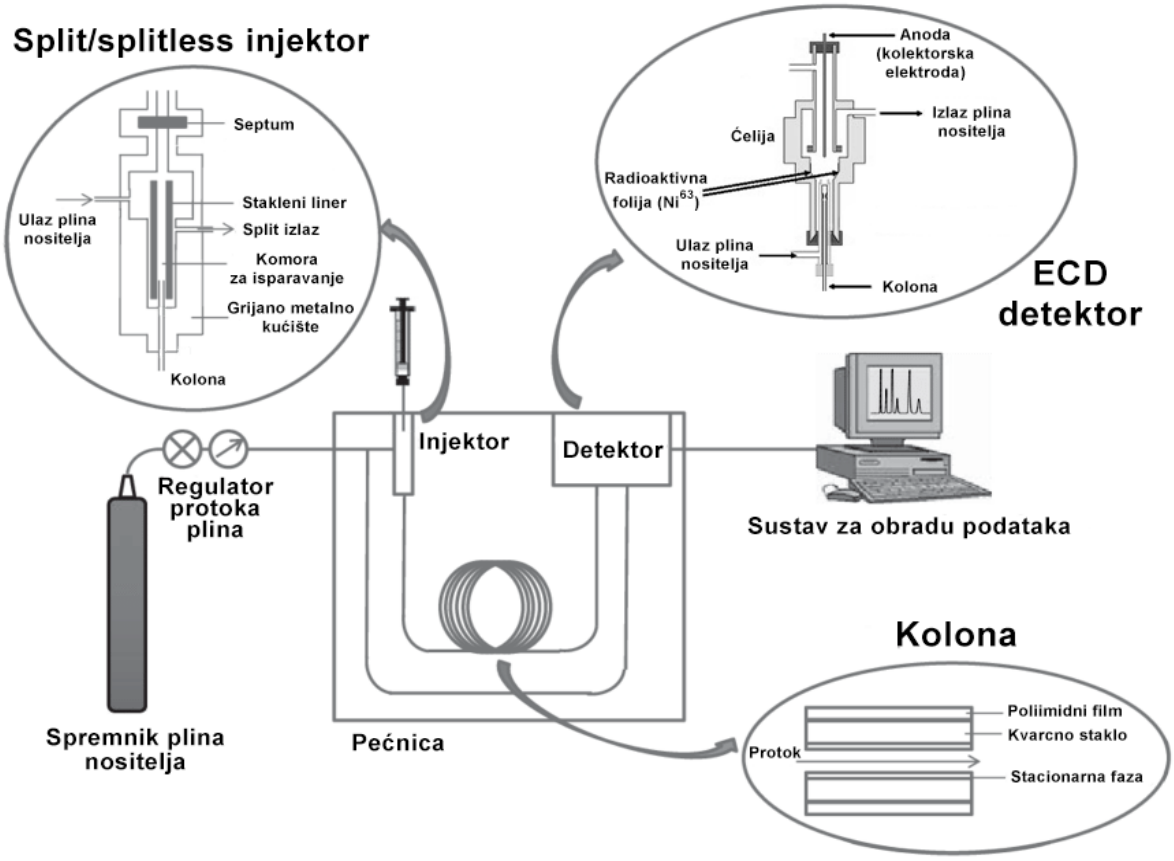
- plošnu kromatografiju - nepokretna faza je kromatografski papir ili sloj sorbensa nanesen na čvrst nosač
- kolonsku kromatografiju - nepokretna faza popunjava svu unutrašnjost stupca ili je nanesena samo duž njegove unutrašnje stijenke

a prema tipovima mobilnih i stacionarnih faza na:

- plinsku kromatografiju (GC) - pokretna faza je plin
- tekućinsku kromatografiju (LC, HPLC) - pokretna faza je tekućina
- fluidnu kromatografiju u superkritičnim uvjetima (SFC) - pokretna faza je fluid iznad svoje kritične temperature i tlaka

Za određivanje trihalometana korištena je statička *Head-space* (analiza para iznad uzorka) metoda plinske kromatografije. *Head-space* tehnika primarni je i vrlo često korišten postupak za određivanje hlapljivih organskih spojeva. Omogućuje plinskokromatografsku analizu sastojaka bez uporabe otapala budući da se ne injektira tekući uzorak već pare iznad uzorka. Navedena tehnika definira se kao ekstrakcija plinovite faze, a uključuje raspodjelu analita između nehlapljive tekuće ili čvrste faze te plinovite faze iznad tekućine ili krutine. To je, dakle, separacijska tehnika kojom se lakohlapljive sastavnice mogu izdvojiti iz složenog matriksa [26]. Nakon toga se spomenute sastavnice injektiraju na kolonu plinskog kromatografa gdje se vrši analiza što je takozvano statičko *head-space* uzorkovanje. Plinsko kromatografski sustavi razlikuju se po tipu plina nositelja, sustavu injektiranja, kolonama i detektorima. U ovom slučaju korišten je plinski kromatograf sa ECD detektorom (slika 3.) koji se sastoji od:

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




***Slika 3.*** *Shematski prikaz plinskog kromatografa sa ECD detektorom*

**2) Uređaja za unošenje uzorka (*injektor)*** - predstavlja ulazni dio kolone, a najčešće se koristi *split/splitless* injektor kod kojeg se uzorak uvodi u zagrijanu komoru pomoću igle kroz septum. Toplina pomaže isparavanje uzorka matriksa. Plin nosilac nakon toga prenosi cijeli uzorak (*splitless*) ili dio uzorka (*split*) na kolonu. U *split* načinu rada, dio smjese uzorak/plin nosilac se ispušta kroz split izlaz. *Split* injektiranje se preferira prilikom rada s uzorcima s visokom koncentracijom analita (>0.1 %) dok je *splitless* injektiranje najpogodnije za analizu spojeva u tragovima (<0.01 %). U *splitless* načinu, *split* ventil se otvara nakon predodređenog broja injektiranja kako bi se očistile zaostale teže komponente koje bi inače kontaminirale sistem [27].

**3) Kromatografske kolone smještene u termostatiranoj pećnici** - cijev određene duljine obložena odgovarajućim medijem tj. stacionarnom fazom. Uzorak u plinovitom stanju nošen strujom mobilne faze putuje kroz kolonu do njene stacionarne faze te dolazi do međusobne interakcije stacionarne faze i uzorka. Svaka komponenta uzorka se različitom brzinom (afinitetom) vezuje za stacionarnu fazu pa će one koje najbrže stupaju u interakciju sa stacionarnom fazi izaći iz kolone prve (eluirati će se najbrže), i obrnuto. Eluiranje je proces u

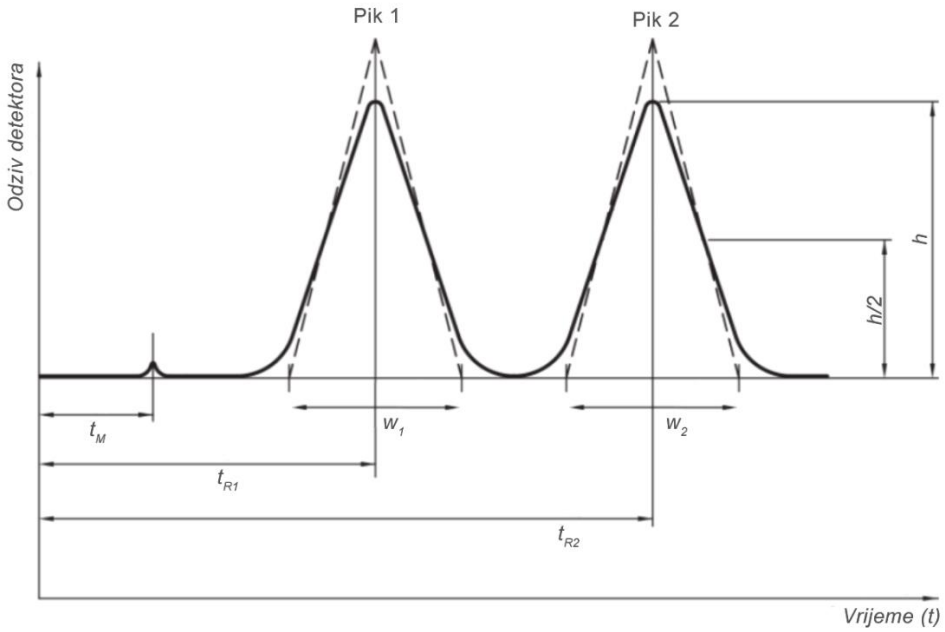
kojemu mobilna faza ispire analizirane sastojke sa stacionarne faze. Eluacija svakog spoja u različito vrijeme poznata je kao vrijeme retencije spoja. Kolona može biti izrađena od različitih materijala poput metala, plastike, stakla ili kvarca. Duljina kolone važan je faktor za postizanje dobrog odvajanja komponenti (dulja kolona – bolje odvajanje). Temperatura kolone mora biti niža od vrelišta stacionarne faze i vrelišta komponenti uzorka, međutim dovoljno visoka da komponente smjese mogu isparavati nakon otapanja u stacionarnoj fazi. Previsoka temperatura uzrokuje isparavanje svih komponenti smjese pa ne dolazi do uspostavljanja ravnoteže i uspješnog odvajanja.

**4) Detektora koji utvrđuje određenu komponentu u struji plina** - Detektor s hvatanjem elektrona (ECD) koji koristi izvor radioaktivnih beta čestica (elektrona) za mjerenje broja zarobljenih elektrona. ECD se upotrebljava za detekciju molekula koje sadrže elemente visoke elektronegativnosti i funkcionalne skupine poput halogena, karbonila, nitrila, nitro skupina i organometale. Plin nosilac prolazi između dvije elektrode smještene na kraju kolone. Uz anodu (negativnu elektrodu) nalazi se radioaktivna folija ($Ni^{63}$). Radioaktivna folija emitira beta česticu (elektron) koja se sudara i ionizira plin nosilac i stvara konstantnu struju između dviju elektroda. Prolaskom organskih molekula s elektronegativnim funkcionalnim skupinama dolazi do zahvata elektrona što uzrokuje smanjenje struje između elektoda, a to se bilježi kao promjena u izlaznom signalu detektora koji je veći, što je koncentracija komponente veća [27].

**5) Sustava za obradu podataka –** računalni program zatim signal prikazuje kromatogramom. Kromatogram je grafički prikaz odziva detektora (funkcija koncentracije analita) u ovisnosti o vremenu ili o volumenu eluiranja tj. na njemu vidimo karakteristične pikove, koji predstavljaju signal koji se stvara kad se komponenta eluira s kolone i uđe u detektor. Svakoj komponenti odgovara točno određeni pik na vremenskom dijagramu izlaznog signala. Na x-osi se nalazi retencijsko vrijeme, a na y-osi je intenzitet signala koji je proporcionalan koncentraciji određene tvari što je prikazano na *slici 4.* Kromatografske analize dijele se na:

- **kvalitativnu analizu (identifikacija sastojaka)** - podatci o zadržavanju sastojaka smjese u kromatografskoj koloni osnovni su podaci za kvalitativnu interpretaciju kromatograma. Retencijsko vrijeme spoja ($t_R$) dobije se mjerenjem vremena od ubacivanja uzorka do maksimuma krivulje sastojka, a mrtvo vrijeme ($t_M$) je vrijeme potrebno da tvar koju kolonane zadržava stigne u detektor.
- **kvantitativnu analizu (količina sastojaka)** - visina krivulje eluiranja i površina ispod nje razmjerni su količini sastojka smjese. Visina krivulje ($h$) udaljenost je od osnovne

linije do vrha krivulje, a širina (*w)* je udaljenost između sjecišta osnovne linije i tangenata povučenih u točkama infleksije [25].

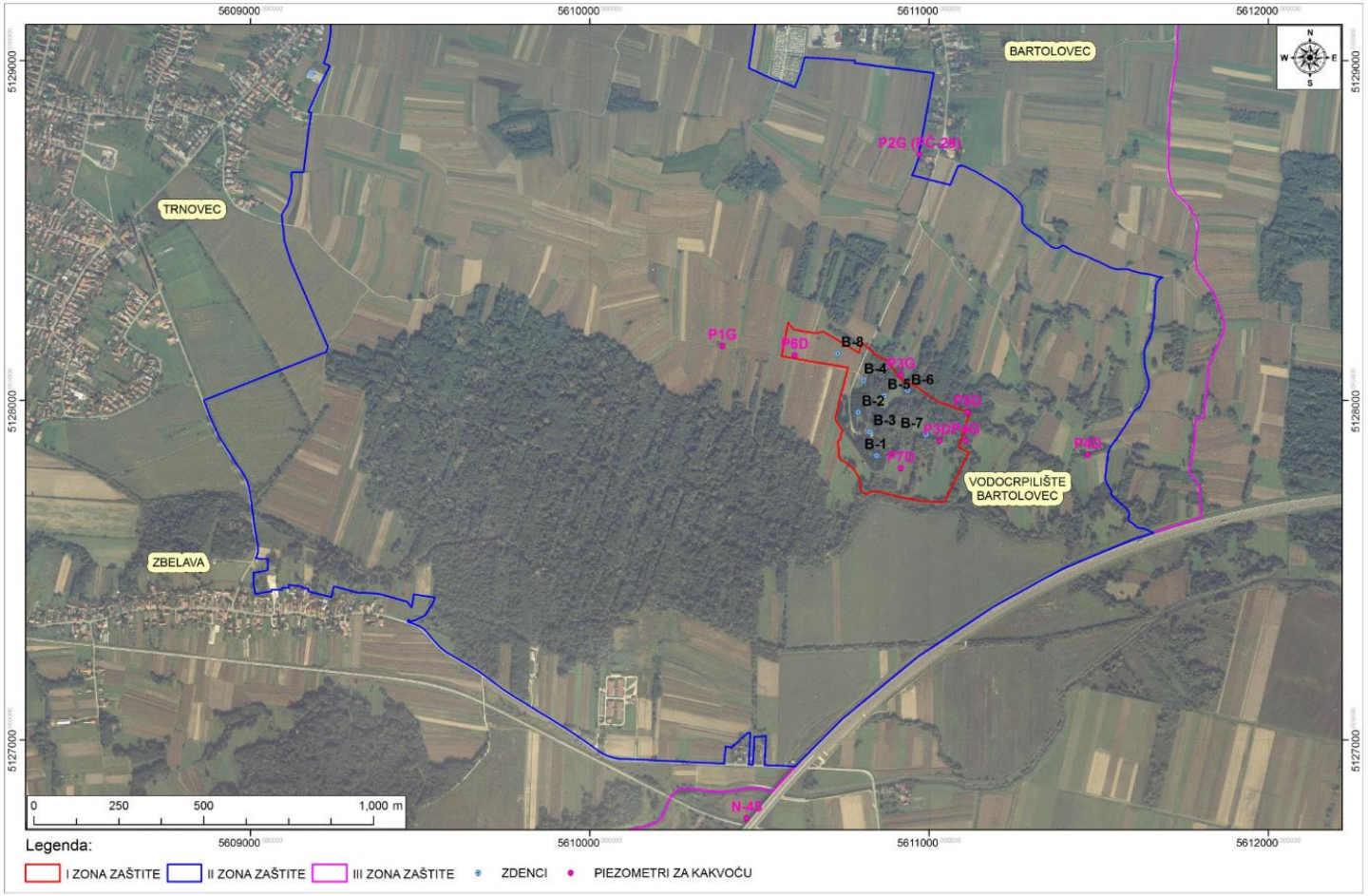



***Slika 4.*** *Karakteristična svojstva kromatografske krivulje*

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. Opis lokacija

Vodocrpilište Bartolovec (*slika 5, 6, 7*) dio je Varaždinskog vodonosnika kojega čine čine pleistocenske naslage te aluvijalni nanos Drave i pritoka tvoreći zajedno jedinstveni hidraulički vodonosni sloj. Varaždinski vodonosnik izdužen je paralelno toku rijeke Drave, a debljina mu raste idući od zapada prema istoku [28]. Na lokaciji vodocrpilišta Bartolovec postoje 2 vodonosna sloja. Gornji vodonosni sloj debljine je 53 m, a sastoji se od praha, gline i pijeska. Donji ima debljinu 46 m te se sastoji od pjeskovitih i glinovitih lapora. Razdvaja ih glinovito-siltoviti proslojak debljine oko 5 m, no opravdana je pretpostavka da taj proslojak ne sprečava u potpunosti hidrauličku vezu gornjeg i donjeg sloja na cijelom prostoru vodonosnika [29]. Temperature podzemnih voda varaždinskog područja nalaze se u intervalu od 9 °C do 14 °C. Niže vrijednosti temperature podzemnih voda zabilježene su u hladnijim mjesecima, a više u toplijim mjesecima. Izmjerene pH vrijednosti podzemnih voda nalaze se u intervalu od 6,79 do 7,94. Stoga se može reći da su podzemne vode slabo kisele, neutralne do slabo alkalne. Zdenci i piezometri koji zahvaćaju dublji dio varaždinskog vodonosnika (drugi vodonosni sloj) imaju niže vrijednosti elektrolitičke vodljivosti (EC), a zdenci i piezometri koji zahvaćaju plići dio varaždinskog vodonosnika (prvi vodonosni sloj) imaju više vrijednosti EC. Ovakva raspodjela vrijednosti EC u vodama je posljedica postojanja znatno više otopljenih tvari (nitrata, kalcija, sulfata i klorida) u vodama prvog vodonosnog sloja nego u vodama drugog vodonosnog sloja. Više otopljenih tvari (nitrata, kalcija, sulfata i klorida) u vodama prvog vodonosnika je posljedica ispiranja nesaturirane zone koja je pod velikim antropogenim utjecajem. Utjecaj ispiranja nesaturirane zone na drugi vodonosni sloj je smanjen zahvaljujući prvom vodonosniku i postojanju glinovito-siltovitog proslojka između prvog i drugog vodonosnog sloja. Podzemne vode varaždinskog područja su dobro do slabo zasićene kisikom. Niski sadržaj kisika u vodama zdenaca i piezometara je posljedica trošenja kisika na oksidaciju organske tvari i amonija. Općenito, sadržaj kisika u podzemnim vodama tijekom godine varira [30].




***Slika 5.*** *Vodocrpilište Bartolovec s označenim zonama zaštite, zdencima i piezometrima [28]*



***Slika 6.*** *Vodocrpilište Bartolovec*



***Slika 7.*** *Vodocrpilište Bartolovec*

Vodocrpilište se sastoji od devet zdenaca, kapaciteta crpljenja vode od oko 600 l/s. Zdenci B-1, B-2, B-5, i B-7 zahvaćaju gornji vodonosni sloj dok zdenci B-3, B-4, B-6 i B-8 zahvaćaju donji vodonosni sloj koji se nalazi na dubinama od oko 55 do 100 m [28]. Zdenac B6 bio je van funkcije zbog onečišćenja, ali nakon spajanja zdenca na filter s aktivnim ugljenom ponovo je vraćen u funkciju, a voda iz zdenca B6 se nakon filtriranja prikuplja u sabirnu komoru (*slika 8*).



***Slika 8.*** *Sabirna komora spojena na filtar s aktivnim ugljenom*

Na području vodocrpilišta nalazi se i 10 piezometara od kojih oni koji zahvaćaju donji vodonosni sloj u nazivu nose oznaku D dok oni koji zahvaćaju gornji vodonosni sloj u nazivu nose oznaku G. Tri su zone zaštite vodocrpilišta Bartolovec:

- I. ZONA –zona strogog režima zaštite i nadzora (vlasništvo je Varkom-a i ograđeno)
- II. ZONA –zona strogog ograničenja i nadzora (prostire se do linije od koje podzemnoj vodi treba 50 dana do zdenaca vodocrpilišta)
- III. ZONA –zona ograničenja i nadzora (prostire se do linije od koje podzemnoj vodi treba 50 dana do zdenaca vodocrpilišta)

## 3.2. Uzorkovanje

Za određivanje koncentracije trihalometana u vodama na području vodocrpilišta Bartolovec u Varaždinskoj županiji, uzeti su uzorci

- vode iz piezometara: P3D, P4D, P5D i zdenca B6 koji su karakterizirani kao sirova voda iz zdenaca
- vode iz: sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan koji su karakterizirani kao voda za piće (javni vodovod).

Kod uzorkovanja je vrlo važno uzeti  reprezentativan uzorak odnosno uzorci moraju odražavati in-situ uvjete podzemnih voda tj. da na zadovoljavajući način reflektiraju fizikalna i kemijska svojstva podzemne vode.

Uzorci su spremljeni u tamne boce (Winklerice) od 100 mL prikazane na *slici 9*. Winklerice je prije uzorkovanja potrebno prvo isprati s kromsumpornom kiselinom i nakon toga dobro isprati s ultra čistom destiliranom vodom. Potom ih je potrebno staviti u sušionik kako bi se dobro osušile. Ukoliko se priprema ambalaže radi dan prije uzorkovanja, Winklerice je potrebno začepiti čepom kako ne bi došlo do kontaminacije. Kako bi se smanjila kontaminacija tijekom transporta ili skladištenja, potrebno je zatvoriti posude i zaštiti vrat boce pomoću npr. aluminijske folije.



***Slika 9.*** *Označeni uzorci u tamnim Winklericama*

Uzorke je potrebno uzorkovati na način da se Winkelarice prvo nekoliko puta isperu sa uzorkom koji se uzorkuje. Potom je Winklericu potrebno potopiti u vodu napuniti do kraja i staviti čep kako bi višak vode izašao što znači da ne smije ostati slobodnog prostora u boci.

Na taj se način izbjegava gubitak lakohlapljivih komponenata iz uzoraka vode. Upotreba plastičnih boca treba se izbjegavati jer može doći do gubitka ili pak kontaminacije uzoraka. Ako postoji reakcija između slobodnih halogena i organske tvari koja dovodi do nastanka trihalometana, reakcija se može izbjeći na način da se boce koje se koriste za uzorkovanje, prije samog postupka uzorkovanja isperu s natrijevim tiosulfatom. Količina natrijeva tiosulfata koja se dodaje u uzorak nema određenu vrijednost, ali bi ona ipak trebala biti dovoljna da izreagira s klorom koji je prisutan u uzorku.

Ukoliko se uzorkovanje provodi na slavini potrebno je ispustiti dovoljnu količinu vode kako bi se uklonile nečistoće koje mogu dovesti do kontaminacije (*slika 10*). Ako se pak provodi na

piezometru potrebno ga je prvo pročistiti kako bi se iz njega uklonila stacionarna voda, a piezometar ponovo napunio svježom vodom iz vodonosnika i dobio reprezentativan uzorak. Paralelno s pročišćavanjem piezometra kondicionira se oprema za uzorkovanje vodom iz vodonosnika. Da bi se dobro pročistio piezometar, mora biti poznata količina vode u njemu i jasan kriterij za određivanje kada je ponovno napunjen vodom iz vodonosnika. Prema propisima potrebno je ukloniti tri do pet volumena prije uzimanja uzorka.



***Slika 10.*** *Uzimanje uzoraka*

Neposredno nakon uzorkovanja posudu s uzorkom treba jasno obilježiti vodootpornim flomasterom jedinstvenim radnim brojem (i, ako je potrebno, slovima abecede – ako se radi o dva ili više terena u istom danu) kako bi se u laboratoriju uzorci mogli nedvosmisleno identificirati. Isti broj pridružuje se uzorku i uzorku na zapisniku o uzorkovanju. Tijekom uzorkovanja potrebno je na zapisnik o uzorkovanju zabilježiti pojedinosti i napomene koje će omogućiti ispravno tumačenje dobivenih podataka (datum i vrijeme uzorkovanja, ime osobe koja je uzela uzorak, vremenske uvjete itd.).

Označene uzorke potrebno je dostaviti u laboratorij, a transportiraju se u spremnicima za uzorkovanje u transportnim hladnjacima (temperaturu je moguće snižavati i uz pomoć smrznutih umetaka). Spremnici s uzorcima trebaju biti dobro zaštićeni i začepljeni kako za vrijeme transporta ne bi došlo do gubitka, pogoršanja sastojaka uzoraka ili razbijanja spremnika. Za vrijeme transporta uzorci trebaju biti zaštićeni od svijetla te se transportirati na što je moguće nižoj temperaturi, a analiza bi se trebala provesti tijekom dana. Ukoliko je skladištenje uzorka neizbježno, uzorke je potrebno ohladiti na temperaturu odprilike od 4 °C i provesti analizu tijekom sljedećih 48 h.

## 3.3. Metoda karakterizacije

Određivanje trihalometana  provedeno je metodom plinske kromatografije na instrumentu Trace 1300 sa Split/Splitless inletom te TriPlus RSH autosamplerom (*slika 11*) prema normi „Kakvoća vode – Određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika – Metode plinske kromatografije (ISO 10301:1997; EN ISO 10301:1997)“.



***Slika 11.*** *Kromatograf Trace 1300*

Razdvajanje analita se odvijalo na koloni Rtx-502.2 (Fused silica, Crossbond® faza, difenil/dimetil polisiloksan faza) dimenzija 60 m x 0,25 mm, debljine filma 1,4 µm, koja je stabilna do 270 °C (*Slika 12.*). Kao plin nosilac korišten je helij pod tlakom od 200 kPa. Temperatura injektora iznosi 230 °C, a za detekciju analita se koristi ECD detektor s temperaturom detektora od 250 °C. Razdvajanje analita provodi se primjenom temperaturnog programa kako bi se postiglo optimalno razlučivanje analita u što kraćem vremenu analize. Korišten je gradijentni temperaturni program uz početnu temperaturu kolone 35 °C tijekom dvije minute. Nakon toga se temperatura povećava za 1 °C svake minute do 70 °C što predstavlja *temperaturni program 1* nakon kojeg se temperatura povećava za 4 °C svake minute do 150 °C (*temperaturni program 2*). U *temperaturnom programu* 3 se temperatura povećavala za 2 °C svake minute do konačnih 190 °C. Dobiveni kromatogrami obrađivani su računalnim programom Chromeleon 7.2 SR4.



***Slika 12.*** *Kolona Rtx-502.2 smještena u termostatiranoj pećnici*

### 3.3.1. Validacija

Kako bi se odredila koncentracija lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika odnosno trihalometana plinskom kromatografijom, potrebno je provesti validaciju i to prema validacijskim parametrima (linearnost, preciznost, točnost, granica detekcije i granica kvantifikacije). Validacija metode je potrebna kako bi se potvrdila prikladnost analitičke metode te da bi se dobili kvalitativni i/ili kvantitativni rezultati s prihvatljivom razinom nesigurnosti.

#### Linearnost

Kako bi se provjerila linearnost potrebno je odrediti kalibracijsku krivulju. Kalibracijska krivulja predstavlja odnos analitičkog signala i koncentracije standarda, a može se koristiti za dobivanje koncentracije analita u realnim uzorcima. Kalibracija se provodi upotrebom standarda kojemu su poznate vrijednosti koncentracije i mjerenjem odziva instrumenta.

Za svaku komponentu pripremljene su sljedeće koncentracije miješanog stanadarda lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika: 1 µg/l, 3 µg/l, 5 µg/l, 7 µg/l i 10 µg/l.

Svaka otopina injektirana je u plinski kromatograf kako bi se dobila površina pika svake pojedine komponente. Za svaku komponentu grafički se prikaže ovisnost površine pikova u odnosu na odgovarajuću koncentraciju te se dobije jednadžba kalibracijskog pravca, odsječak na osi ordinata i koeficijent korelacije.

### Preciznost

Preciznost se definira kao slaganje između niza mjerenja izvedenih iz istog homogenog uzorka pod propisanim uvjetima.

- ***Ponovljivost pripreme standarda -*** provedena je na način da je pripremljeno 5 otopina standarda lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koncentracije 1 µg/l. Pripremljene otopine provedene su kroz čitav postupak kako propisuje metoda (poglavlje 3.3.2.2.) te su izmjerene površine pikovaa, odnosno koncentracija na temelju kalibracijske krivulje (5 puta). Iz dobivenih rezultata izračunata je srednja koncentracija $x_{sr}$, standardna devijacija $s$ i relativno standardno odstupanje *RSD (%)*.
- ***Ponovljivost mjerenja realnog uzorka*** **–** pripremljeno je pet uzoraka vode za ljudsku potrošnju, površinske, podzemne, bazenske i otpadne vode te su izmjerene površine pikova, odnosno koncentracija na temelju kalibracijske krivulje (5 puta). Temeljem dobivenih rezultata izračunata je srednja koncentracija $x_{sr}$, standardna devijacija $s$, i relativno standardno odstupanje *RSD (%)*.

### Točnost

Točnost metode se definira kao podudarnost između srednje vrijednosti dobivene iz velikog broja rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti. Pripremljene su tri otopine miješanog standarda za određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika u tri koncentracijska područja: 4 µg/l, 6 µg/l i 8 µg/l. Svim otopinama su izmjerene površine pikova, odnosno koncentracija na temelju kalibracijske krivulje. Iz dobivenih rezultata izračunata je srednja koncentracija $x_{sr}$, apsolutna pogreška; $E$, relativna pogreška; $E_r$ i faktor iskorištenja; $R_f$

### Granica detekcije i kvantifikacije

Pripremljen je miješani standard za određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koncentracije 1 µg/l. Otopini je izmjerena površina pika odnosno koncentracija (5 puta). Iz dobivenih rezultata izračunata je srednja koncentracija $x_{sr}$, standardna devijacija $s$, relativno standardno odstupanje *RSD (%),* granica detekcije *LOD* i granica kvantifikacije, *LOQ* za svaku pojedinu komponentu u miješanom standardu.

- *LOD* se definira kao najmanja količina analita u uzorku koja se može detektirati, a izražava se u jedinicama u kojima je izražen i analit
- *LOQ* je najmanja količina analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću točnost i preciznost, a izražava se u jedinicama u kojima je izražen i analit [31]

### 3.3.2. Određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika metodom plinske kromatografije

Metoda plinske kromatografije je izrazito pogodna za analizu uzoraka voda za ljudsku potrošnju, podzemne i bazenske vode.

#### Laboratorijski pribor

- staklene viale sa ugrađenim septama koje su presvučene s poli(tetrafluoretilenom), PTFE
- klješta za zatvaranje čepova
- klješta za otvaranje čepova
- odmjerne tikvice volumena 100 mL
- odmjerne trbušaste pipete volumena 10 mL, 20 mL i 50 mL
- klipna pipeta s nastavkom 1000 µL
- čaša volumena 100 mL i 500 mL

#### Princip metode

Stakleno posuđe (Winklerice, pipete, staklene bočice za injektiranje) koje se koristi prije upotrebe potrebno je dobro oprati s kromsumpornom kiselinom, isprati s ultra čistom destiliranom vodom i osušiti. Uzorkovani uzorak potrebno je dobro homogenizirati. U staklene viale s ugrađenim septama na čepovima, koje su presvučene sa PTFE-om, pomoću automatske trbušaste pipete odpipetirano je 5 mL realnog uzorka ili standardne otopine odgovarajuće koncentracije. Čepove je potrebno dobro zatvoriti pomoću kliješta za zatvaranje (*Crimper*). Cijeli postupak prikazan je na *slikama 13, 14, 15 i 16*. Tako pripremljeni uzorci spremni su za injektiranje na plinskom kromatogrfu kako bi se provela analiza, odnosno dobila koncentracija lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika. Kromatografska analiza plinovitih faza u ravnoteži u uzorcima određena je korištenjem ECD detektora.


(a)

(b)

***Slika 13. (a)*** *Pranje viale kromsumpornom kiselinom,* ***(b)*** *Ispiranje viale ultračistom demineraliziranom vodom*


(a)

(b)

***Slika 14. (a)*** *Sušenje viala,* ***(b)*** *Automatska pipeta i čepovi sa septama*


(a)

(b)

***Slika 15. (a)*** *Pipetiranje realnog uzorka iz Winklerice,* ***(b)*** *Pipetiranje realnog uzorka u vialu*


(a)


(b)

***Slika 16. (a)*** *Čepljenje viale čepovima s ugrađenom septom,* ***(b)*** *Viala s uzorkom spremna za injektiranje na plinskom kromatografu*

## Kemikalije

Standard za određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika:

- Trihalometanes Standard solution – 4 components (EPA 501) 100µg/mL each of: Bromodichloromethane [CAS:75-27-4]; Tribromomethane (Bromoform) [CAS:75-25-4]; Dibromochloromethane [CAS:124-48-1]; Chloroform [CAS:67-66-3] in Methanol; CPAchem LOTNo: D59074; Ref.No: F112711; Expiry date: 06.2018.

## Kalibracijska krivulja

Potrebno je pripremiti nekoliko standardnih otopina različitih koncentracija kako bi se odredila kalibracijska krivulja. To se može ostvariti pripremanjem vodenih otopina komponenata koje se analiziraju a čija koncentracija se nalazi u odgovarajućem koncentacijskom području. Otopine potrebne za kalibracijsku krivulju pripremaju se iz standarda lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koncentracije 100 µg/mL.

- Priprema radne otopine

1 mL standarda za određivanje lakohlapivih halogeniranih ugljikovodika koncentracije 100 μg/mL = 100,000 μg/L potrebno je dobro otopiti u tikvici od 10 mL i nadopuniti do oznake ultračistom demineraliziranom vodom. Na taj način se dobivaju standardi koncentracije 1000 μg/L. Nakon toga, 10 mL svake pojedine otopine, koncentracije 1000 μg/L, potrebno je odpipetirati u zajedničku tikvicu od 100 mL i nadopuniti ultračistom demineraliziranom vodom do oznake. Na taj način dobiva se osnovna otopina lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koncentracije 100 μg/L koja sadrži četiri komponente koje su potrebne za konstruiranje baždarne krivulje.

- Priprema standardnih otopina za kalibracijsku krivulju

Standardne otopine za kalibracijsku krivulju pripremaju se iz prethodno pripremljene osnovne otopine lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika koncentracije 100 μg/L. Pipetiranjem odgovarajućih volumena standarda koncentracije 100 μg/L (tablica 3.) dobivaju se standardne otopine koje su potrebne za dobivanje kalibracijske krivulje [32].

***Tablica 3.*** *Volumen standarda koncentracije 100 μg/L potreban za dobivanje standardne otopine*

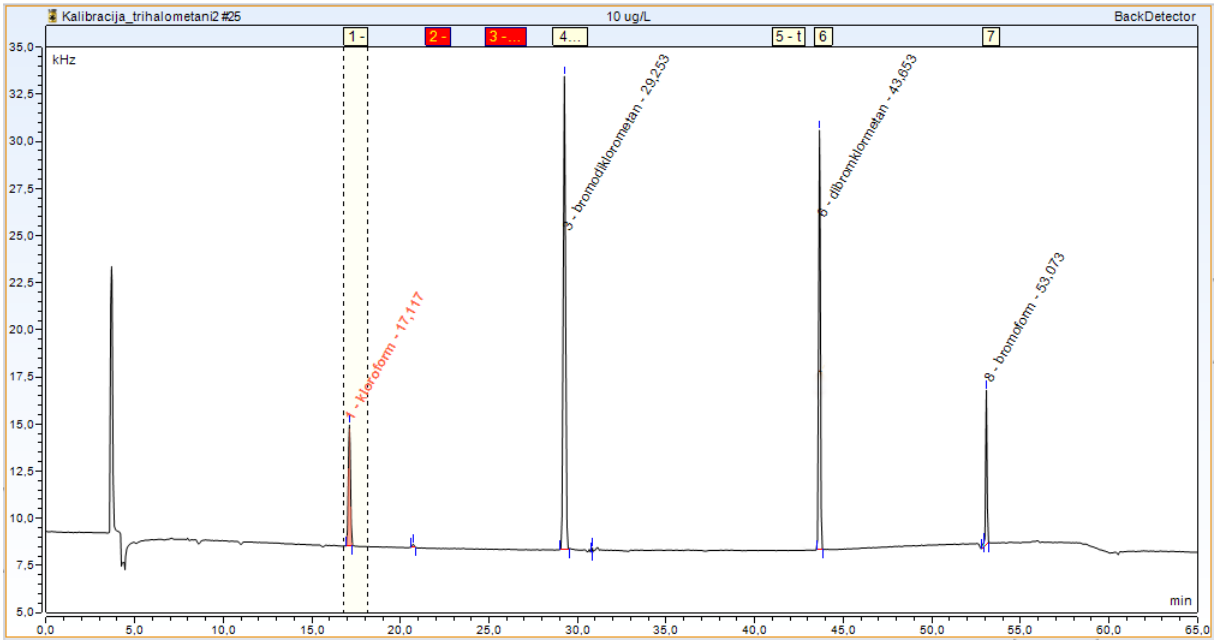
| **Koncentracija standardne otopine μg/L** | **Volumen standarda koncentracije 100 μg/L u tikvici od 100 mL** |
|---|---|
| 1,0 | 1,0 mL |
| 3,0 | 3,0 mL |
| 5,0 | 5,0 mL |
| 7,0 | 7,0 mL |
| 10,0 | 10,0 mL |

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

Pod lakohlapljivim halogeniranim ugljikovodicima podrazumijevaju se fluorirani, klorirani, bromirani i/ili jodirani, uglavnom nearomatični ugljikovodici, s točkama vrenja koje se obično kreću u području od 20 – 220 °C na atmosferskom zraku i veoma slabom topljivošću u vodi. Kako se hlapivi halogenirani ugljikovodici nalaze u prirodnoj, otpadnoj te u vodi za piće ili kao onečišćivači iz tvari koje se koriste u proizvodnim procesima ili kao nenamjerni rezultat procesa dezinfekcije, njihova prisutnost u sirovoj vodi se ne očekuje, osim u blizini izvora onečišćenja, ali se očekuje u kloriranoj vodi.

Kemijske reakcije između klora i organskih tvari prisutnih u vodi su vrlo složene, međutim važan čimbenik su vrsta i koncentracija organske tvari u sirovoj vodi, koncentracija bromidnih iona u vodi, vrijeme reakcije s klorom, temperatura i kloriranje kod određene pH vrijednosti. Koncentracija kloroforma, koji je najčešći trihalometan, općenito je veća u kloriranoj vodi iz površinskih nego iz podzemnih voda, zbog veće prisutnosti organske tvari u površinskoj vodi. Koncentracije kloroforma u kloriranoj vodi u vodoopskrbnim sustavima su otprilike dvostruko veće u ljetnim mjesecima nego u zimskim što je posljedica veće koncentracije organskih tvari, pogotovo veće stope stvaranja dezinfekcijskih nusprodukata u sirovoj vodi za vrijeme toplijeg perioda. Koncentracija se može povećati kod klorirane vode kada voda prelazi iz postrojenja za pročišćavanje vode kroz distribucijski sustav, zbog daljnjeg prisutnosti ostataka klora.

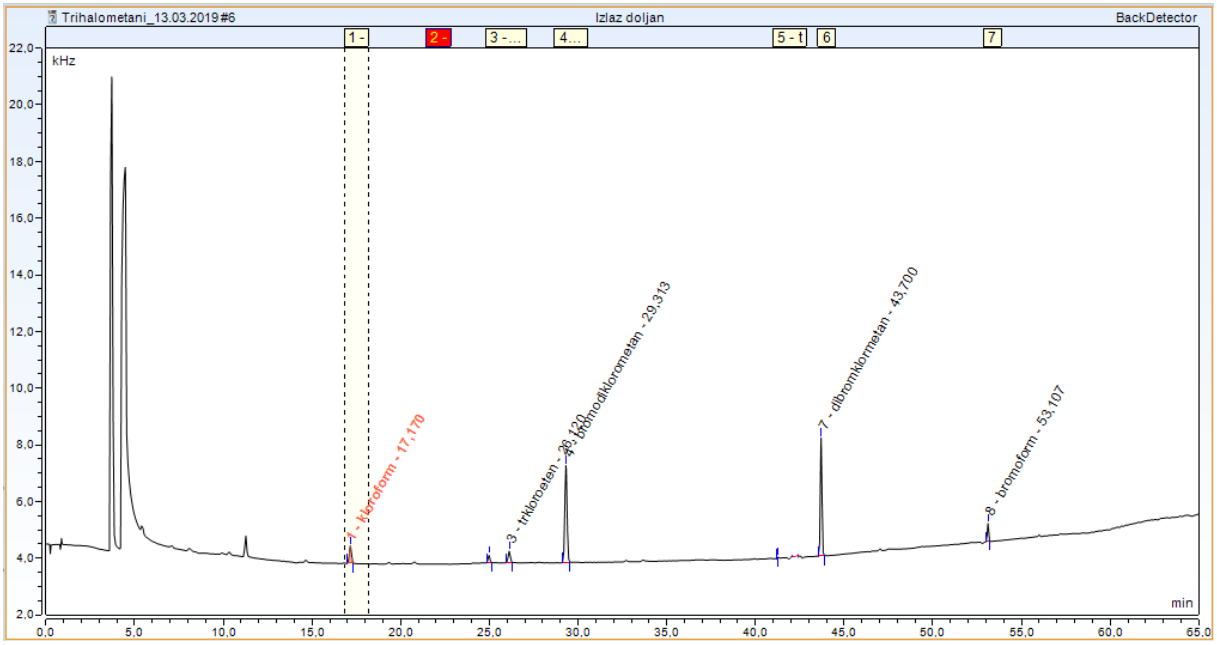
Uzorci uzeti na vodocrpilištu Bartolovec analizirani su metodom plinske kromatografije, a prikazani su samo neki primjeri dobivenih kromatograma: kromatogram standardne otopine koncentracije 100 µg/L s karakterističnim pikovima za svaki od trihalometana *(slika 17)* prema kojima se radi usporedba, kromatogram uzorka s piezometra P3D, *slika 18* te kromatogram uzorka sa izlaza Doljan, *slika 19.*




***Slika 17.*** *Kromatogram standarda koncentracije 100 µg/L*




***Slika 18.*** *Kromatogram uzorka s piezometra P3D (nema prisutnih trihalometana)*




***Slika 19.*** *Kromatogram uzorka s izlaza Doljan (sadrži trihalometane)*

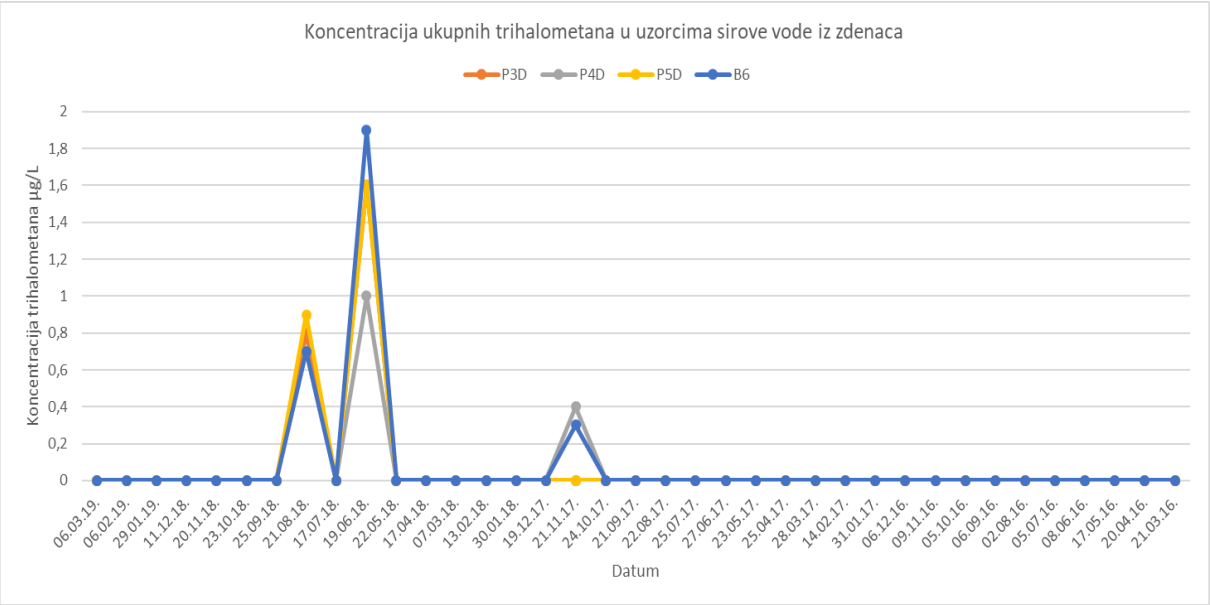
Kvantitavnom analizom kromatograma dobivene su vrijednosti koncentracija za ukupne trihalometane, prikazane u *tablici 4* te vrijednosti koncentracija za svaki od trihalometana pojedinačno i to za: kloroform (*tablica 5*), bromdiklormetan (*tablica 6*), dibromklormetan (*tablica 7*), bromoform (*tablica 8*). Vrijednosti koncentracija kroz tri godine grafički su prikazane vremenskim nizovima i to posebno za uzorke sirove vode (piezometari: P3D, P4D, P5D i zdenca B6), a posebno za uzorke obrađene vode za piće (sabirna komora, izlaz Varaždin, izlaz Ludbreg, izlaz Novakovec, izlaz Tonimir i izlaz Doljan) radi usporedbe koncentracija prije i nakon kloriranja vode. Maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) za ukupne trihalometane iznosi 100 µg/L.

## 4.1. Koncentracija ukupnih trihalometana u uzorcima

Vrijednosti dobivenih koncentracija ukupnih trihalometana iz *tablice 4* grafički su prikazane na *slici 20* za sirovu vodu prije kloriranja te na *slici 21* za vodu nakon provedenog postupka kloriranja.

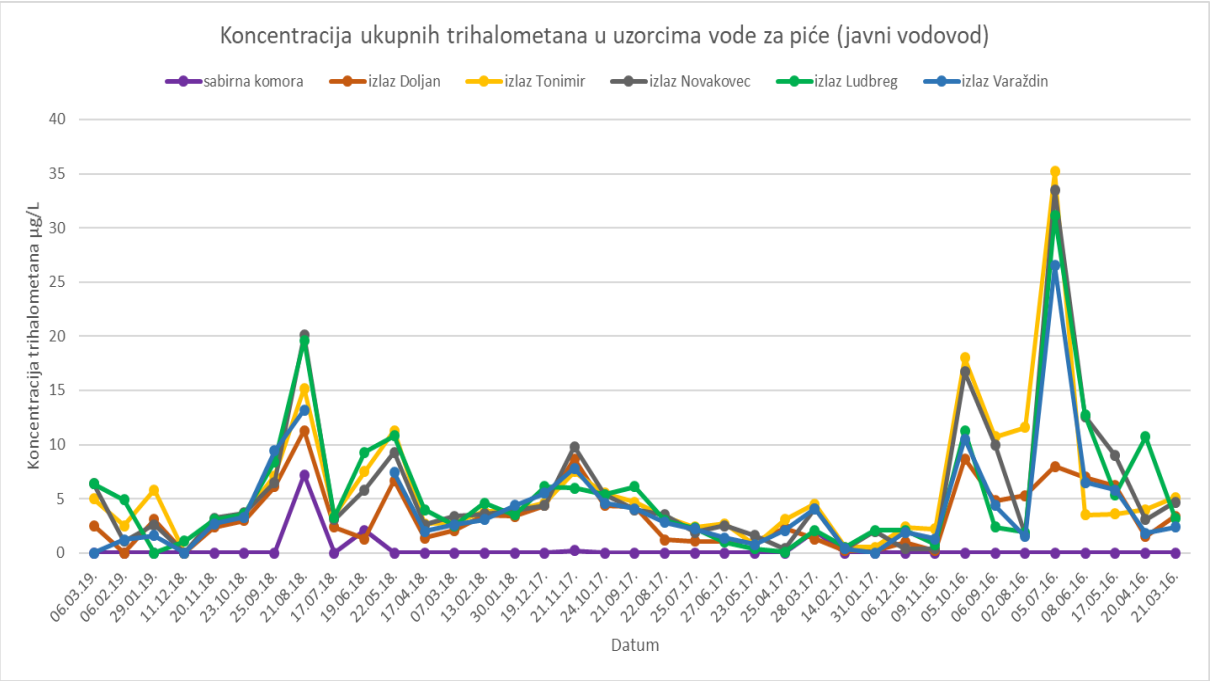
***Tablica 4.*** *Koncentracija ukupnih trihalometana u uzorcima (μg/L)*

| | | Sirova voda | | | | Voda za piće | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Piezometri | | | Zdenac | | Izlazi | | | | |
| Datum | MDK | P3D | P4D | P5D | B6 | sabirna komora | izlaz Doljan | izlaz Tonimir | izlaz Novakovec | izlaz Ludbreg | izlaz Varaždin |
| 06.03.19. | 100 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2,5 | 5 | 6,4 | 6,4 | <1 |
| 06.02.19. | 100 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2,5 | 1,1 | 4,9 | 1,2 |
| 29.01.19. | 100 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 3,1 | 5,8 | 2,6 | <1 | 1,6 |
| 11.12.18. | 100 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,1 | <1 |
| 20.11.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,4 | 3,1 | 3,2 | 3,1 | 2,7 |
| 23.10.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3 | 3,6 | 3,7 | 3,6 | 3,3 |
| 25.09.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 6,1 | 7,1 | 6,5 | 8,4 | 9,4 |
| 21.08.18. | 100 | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 0,7 | 7,2 | 11,3 | 15,2 | 20,1 | 19,6 | 13,2 |
| 17.07.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,4 | 3,5 | 3,1 | 3,3 | |
| 19.06.18. | 100 | 1,6 | 1 | 1,6 | 1,9 | 2,1 | 1,3 | 7,5 | 5,8 | 9,3 | |
| 22.05.18. | 100 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 6,7 | 11,3 | 9,3 | 10,8 | 7,4 |
| 17.04.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,4 | 2,7 | 2,6 | 4 | 2 |
| 07.03.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,1 | 2,8 | 3,4 | 2,5 | 2,6 |
| 13.02.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3,5 | 3,8 | 3,6 | 4,6 | 3,1 |
| 30.01.18. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3,4 | 3,9 | 3,9 | 3,5 | 4,4 |
| 19.12.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 4,4 | 4,6 | 4,4 | 6,1 | 5,5 |
| 21.11.17. | 100 | <0,1 | 0,4 | <0,1 | 0,3 | 0,2 | 8,7 | 7,5 | 9,8 | 6 | 7,8 |
| 24.10.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 4,4 | 5,5 | 5,4 | 5,4 | 4,6 |
| 21.09.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 4,3 | 4,7 | 4 | 6,1 | 4,1 |
| 22.08.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 3,3 | 3,5 | 3 | 2,8 |
| 25.07.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 2,4 | 1,9 | 2,3 | 2,2 |
| 27.06.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 2,7 | 2,5 | 1 | 1,4 |
| 23.05.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 0,7 | 1,6 | 0,4 | 0,8 |
| 25.04.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,3 | 3,1 | 0,4 | 0,1 | 2,1 |
| 28.03.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2 | 1,3 | 4,5 | 4,1 | 2,1 | 4,1 |
| 14.02.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,4 |
| 31.01.17. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,5 | 2 | 2,1 | <0,1 |
| 06.12.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | 2,4 | 0,4 | 2,1 | 1,9 |
| 09.11.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 2,2 | 0,4 | 0,8 | 1,3 |
| 05.10.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 8,7 | 18 | 16,7 | 11,3 | 10,5 |
| 06.09.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 4,8 | 10,7 | 10 | 2,4 | 4,4 |
| 02.08.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 5,3 | 11,6 | 1,7 | 1,9 | 1,5 |
| 05.07.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 8 | 35,2 | 33,5 | 31,1 | 26,5 |
| 08.06.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 7 | 3,5 | 12,6 | 12,7 | 6,5 |
| 17.05.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 6,2 | 3,6 | 9 | 5,4 | 5,8 |
| 20.04.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 4 | 3,1 | 10,7 | 1,8 |
| 21.03.16. | 100 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3,4 | 5,1 | 4,7 | 3,2 | 2,4 |




***Slika 20.*** *Vremenski niz ukupnih trihalometana za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

Iz rezultata (*slika 20*) vidljivo je da su u vodi prisutne vrlo niske koncentracije trihalometana odnosno u pojedinim mjesecima uopće nisu detektirani. Povećanje koncentracije trihalometana u studenom 2017. godine te u lipnju i kolovozu 2018. godine vjerojatno su posljedica antropogenog utjecaja pošto se njihova prisutnost u sirovoj vodi ne očekuje, osim u blizini izvora onečišćenja. U prošlosti je zdenac B6 bio van funkcije s obzirom na evidentirano onečišćenje priljevnog područja vodocrpilišta Bartolovec kloriranim otapalima, a čija je pojavnost prvi puta zabilježena u rujnu 2010. godine. Najznačajnije koncentracije onečišćenja zabilježene su upravo u zdencu B-6 i piezometrima P3D, P4D i P5D koji zahvaćaju donji vodonosni sloj dok su u gornjem vodonosnom sloju zabilježene koncentracije bile niže. Nakon spajanja zdenca na filter s aktivnim ugljenom ponovo je vraćen u funkciju [28]. Iz navedenog se može pretpostaviti da se zbog toga i dalje javljaju određene koncentracije trihalometana u sirovoj vodi u kojoj ih nebi trebalo biti, međutim kako je maksimalno dopuštena koncentracija trihalometana u vodi 100 µg/L, a najviša koncentracija koja se pojavila iznosi 1,9 µg/L.




***Slika 21.*** *Vremenski niz ukupnih trihalometana za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

Na s*lici 21,* koja prikazuje koncentraciju trihalometana uzoraka vode nakon kloriranja, jasno je vidljivo mnogostruko povišenje koncentracija ukupnih trihalometana, u usporedbi s rezultatima uzoraka sirove vode (*slika 20*). Iz usporedbe se može zaključiti da su trihalometani zaista nusprodukti dezinfekcije vode klorom. Maksimalna nastala koncentracija je 35,2 µg/L što je i dalje u dozvoljenim okvirima, a variranje koncentracija trihalometana povezano je s promjenom količine organske tvari prisutne u vodi. Vidljiv je uzlazni trend tijekom ljetnih mjeseci u odnosu na silazni trend tokom zimskih mjeseci. Također bitni parametri koji uvjetuju koja će koncentracija trihalometana nastati uz prisutnost prirodne organske tvari su: koncentracije bromidnih iona prisutnih u malim količinama uslatkim prirodnim vodama zaslužne za nastanak bromiranih trihalometana, forma i doza korištenog klora, pH i temperatura.

### 4.1.1. Koncentracija kloroforma u uzorcima

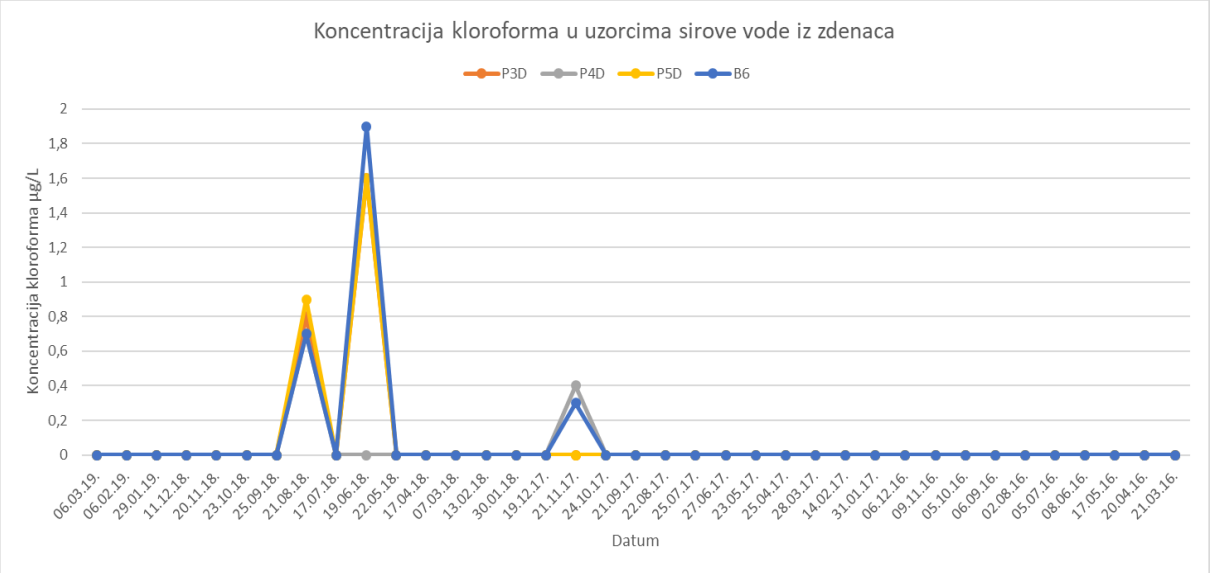
Brojčane vrijednosti koncentracija kloroforma za pojedine ispitivane uzorke prikazane su u *tablici 5.* što je i grafički prikazano vremenskim nizom na *slici 22* za uzorke sirove vode prije dezinfekcije te na *slici 23* za uzorke vode nakon dezinfekcije klorom.

***Tablica 5.*** *Koncentracija kloroforma u uzorcima (μg/L)*

| | Sirova voda | | | | Voda za piće | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Piezometri | | | Zdenac | | Izlazi | | | | |
| Datum | P3D | P4D | P5D | B6 | sabirna komora | izlaz Doljan | izlaz Tonimir | izlaz Novakovec | izlaz Ludbreg | izlaz Varaždin |
| 06.03.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,2 | 1,9 | 1,8 | <1 |
| 06.02.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,5 | |
| 29.01.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,9 | <1 | <1 | <1 |
| 11.12.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 20.11.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 0,6 | 0,4 |
| 23.10.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,8 |
| 25.09.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | | 2,8 | 3,8 | 3,7 | 6,7 | 6,4 |
| 21.08.18. | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 0,7 | 7,2 | 8,5 | 9,8 | 12,7 | 12,8 | 10,2 |
| 17.07.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 19.06.18. | 1,6 | <0,1 | 1,6 | 1,9 | 2,1 | <0,1 | 0,9 | 2 | 2,8 | |
| 22.05.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2,2 | 3,2 | 2,6 | 3,5 | 1,9 |
| 17.04.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 07.03.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 13.02.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 30.01.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 19.12.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 21.11.17. | <0,1 | 0,4 | <0,1 | 0,3 | 0,2 | 2 | 0,9 | 2,3 | 1 | 1,4 |
| 24.10.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 21.09.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 22.08.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 1,3 | 1,5 | 1,3 | 1,5 |
| 25.07.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| 27.06.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 |
| 23.05.17. | <0,1 | 0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 25.04.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,2 | <0,1 | <0,1 | 0,4 |
| 28.03.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2 | 1 | 2,3 | 2,3 | 1,8 | 2,6 |
| 14.02.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 31.01.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,4 | <0,1 |
| 06.12.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| 09.11.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,2 | <0,1 | 0,1 |
| 05.10.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,5 | 4,3 | 3,8 | 3,8 | 2,8 |
| 06.09.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | 1,8 | 1,5 | <0,1 | 0,9 |
| 02.08.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 2,5 | 0,6 | 0,6 | 0,5 |
| 05.07.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 5,7 | 22,1 | 21,5 | 19,7 | 17,8 |
| 08.06.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,5 | 0,8 | 3,4 | 3,2 | 2,2 |
| 17.05.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 1,1 | 2,2 | 1,4 | 1,6 |
| 20.04.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,4 | 2,5 | <0,1 |
| 21.03.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 1,1 | 0,9 | 0,8 | 0,6 |

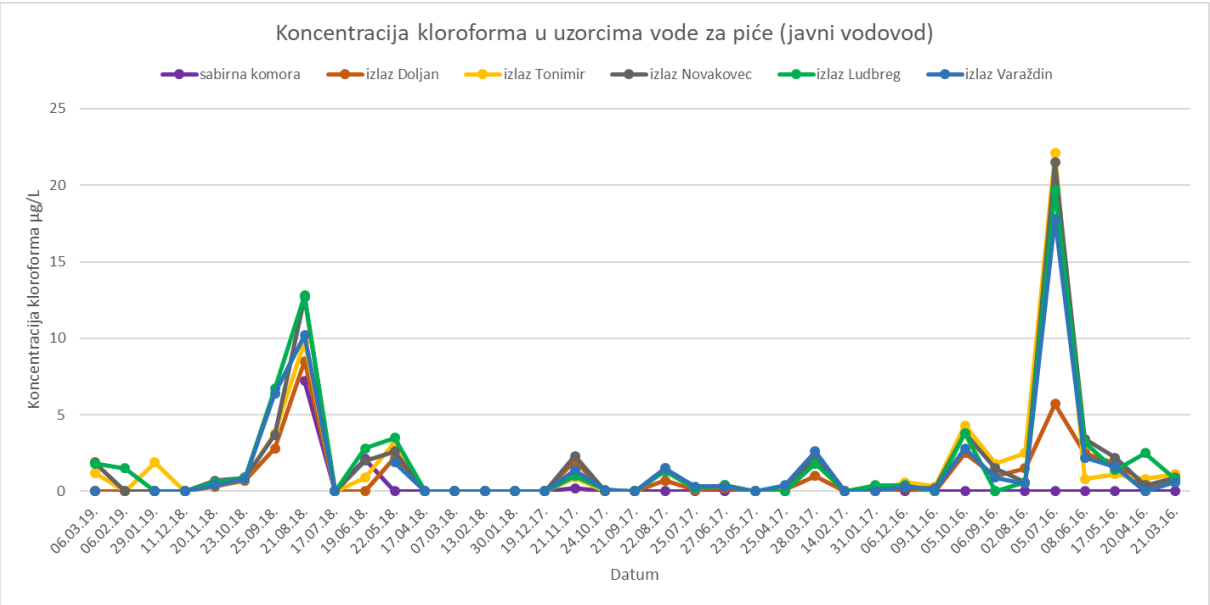
Usporedbom rezultata prikazanih na *slici 22*, koji prikazuju koncentracije kloroforma u uzorcima sirove vode prije postupka kloriranja i rezultata na *slici 20* (koncentracija ukupnih trihalometana), vidljivo je da je upravo kloroform jedini iz grupe trihalometana prisutan u sirovoj vodi. Ovaj zaključak potvrđuje i usporedba rezultata prikazanih na *slikama 22, 24, 26* i *28*, koje prikazuju koncentracije pojedinih trihalometana u uzorcima sirove vode, a čijom sumom se dobiju koncentracije ukupnih trihalometana. Usporedimo li vrijednosti koncentracija kloroforma nakon kloriranja (*slika 23)* s rezultatima prikazanim na *slici 22*, koja prikazuje

koncentracije kloroforma u uzorcima sirove vode prije postupka kloriranja, vidljiva je značajna razlika u koncentracijama kloroforma.




***Slika 22.*** *Vremenski niz kloroforma za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda )*

Može se zaključiti da je kloroform nastao tijekom postupka kloriranja uslijed reakcije klora s organskim tvarima prisutnim u sirovoj vodi. Iako kloroform ne bi trebao biti prisutan u sirovoj vodi, osim u blizini izvora onečišćenja, u pojedinim mjesecima ipak se javljaju niske koncentracije kloroforma, koje su očito posljedica utjecaja antropogenog djelovanja.




***Slika 23.*** *Vremenski niz kloroforma za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

### 4.1.2. Koncentracija bromdiklormetana u uzorcima

Vrijednosti koncentracija bromdiklormetana u ispitivanim uzorcima prikazane su u *tablici 6* te na *slici 24* za sirovu vodu prije kloriranja i na *slici 25* za uzorke vode nakon kloriranja.

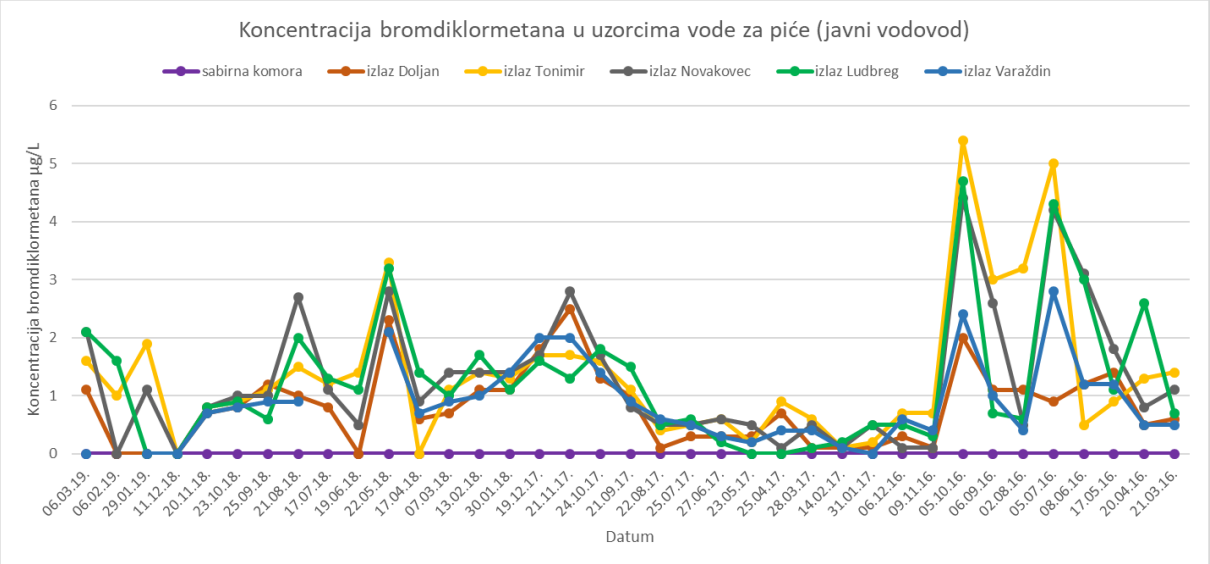
***Tablica 6.*** *Koncentracija bromdiklormetana u uzorcima (µg/L)*

| | Sirova voda | | | | Voda za piće | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Piezometri | | | Zdenac | | Izlazi | | | | |
| Datum | P3D | P4D | P5D | B6 | sabirna komora | izlaz Doljan | izlaz Tonimir | izlaz Novakovec | izlaz Ludbreg | izlaz Varaždin |
| 06.03.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,1 | 1,6 | 2,1 | 2,1 | <1 |
| 06.02.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1 | <1 | 1,6 | |
| 29.01.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1,1 | 1,9 | 1,1 | <1 | <1 |
| 11.12.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 20.11.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 |
| 23.10.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 0,9 | 1 | 0,9 | 0,8 |
| 25.09.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 1,1 | 1 | 0,6 | 0,9 |
| 21.08.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | 1,5 | 2,7 | 2 | 0,9 |
| 17.07.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 1,2 | 1,1 | 1,3 | |
| 19.06.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,4 | 0,5 | 1,1 | |
| 22.05.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2,3 | 3,3 | 2,8 | 3,2 | 2,1 |
| 17.04.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | <1 | 0,9 | 1,4 | 0,7 |
| 07.03.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 1,1 | 1,4 | 1 | 0,9 |
| 13.02.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 1,4 | 1,4 | 1,7 | 1 |
| 30.01.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 1,3 | 1,4 | 1,1 | 1,4 |
| 19.12.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 1,7 | 1,7 | 1,6 | 2 |
| 21.11.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,5 | 1,7 | 2,8 | 1,3 | 2 |
| 24.10.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,3 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 1,4 |
| 21.09.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | 1,1 | 0,8 | 1,5 | 0,9 |
| 22.08.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |
| 25.07.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,5 |
| 27.06.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 0,2 | 0,3 |
| 23.05.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | <0,1 | 0,2 |
| 25.04.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 0,9 | 0,1 | <0,1 | 0,4 |
| 28.03.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,4 |
| 14.02.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| 31.01.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | <0,1 |
| 06.12.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,7 | 0,1 | 0,5 | 0,6 |
| 09.11.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,7 | 0,1 | 0,3 | 0,4 |
| 05.10.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2 | 5,4 | 4,4 | 4,7 | 2,4 |
| 06.09.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 3 | 2,6 | 0,7 | 1 |
| 02.08.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 3,2 | 0,5 | 0,6 | 0,4 |
| 05.07.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,9 | 5 | 4,2 | 4,3 | 2,8 |
| 08.06.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 0,5 | 3,1 | 3 | 1,2 |
| 17.05.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,4 | 0,9 | 1,8 | 1,1 | 1,2 |
| 20.04.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,5 | 1,3 | 0,8 | 2,6 | 0,5 |
| 21.03.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | 1,4 | 1,1 | 0,7 | 0,5 |




***Slika 24.*** *Vremenski niz bromdiklormetana za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

Iz rezultata je vidljivo (*slika 24)* da bromdiklormetan tijekom ispitivanog razdoblja nije prisutan u uzorcima sirove vode, ali nakon provedenog postupka dezinfekcije vode, detektirane su niske koncentracije bromdiklormetana (s*lika 25*). Neznatna odstupanja u vrijednostima koncentracija bromdiklormetana tijekom ispitivanog razdoblja povezana su sa promjenom količine organske tvari prisutne u vodi, ali i koncentracijom prisutnih bromidnih iona u vodi. Koncentracija bromdiklormetana, kao i koncentracija ostalih ispitivanih trihalometana, povećana je tijekom ljetnih mjeseci.



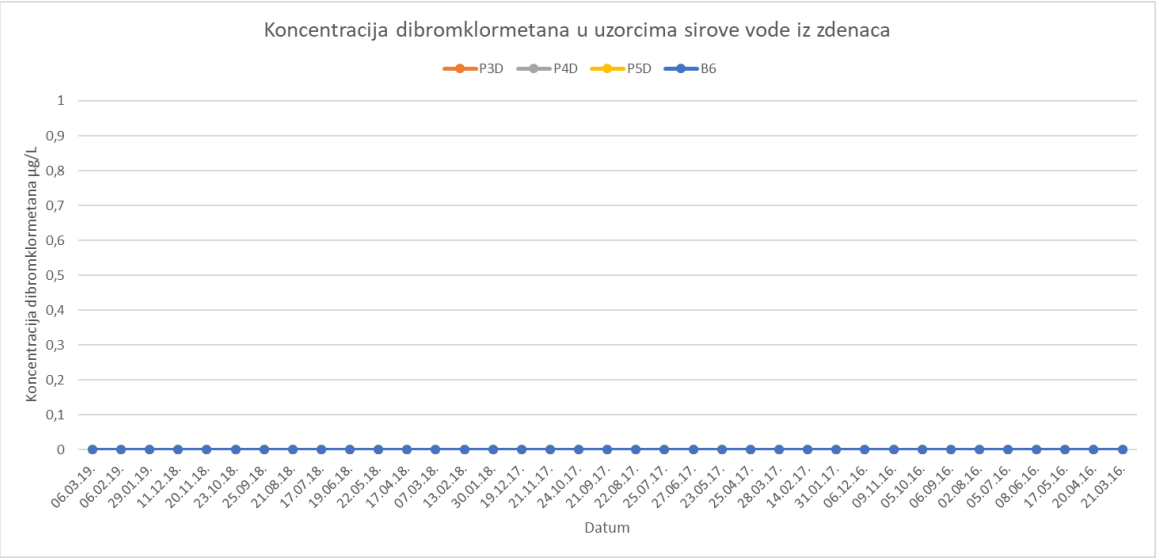

***Slika 25.*** *Vremenski niz bromdiklormetana za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

### 4.1.3. Koncentracija dibromklormetana u uzorcima

Rezultati koncentracija trihalometana, dibromklormetana, prikazani su u *tablici 7* te na *slici 26* za sirovu vodu prije kloriranja i na *slici 27* za vodu nakon provedenog postupka kloriranja.

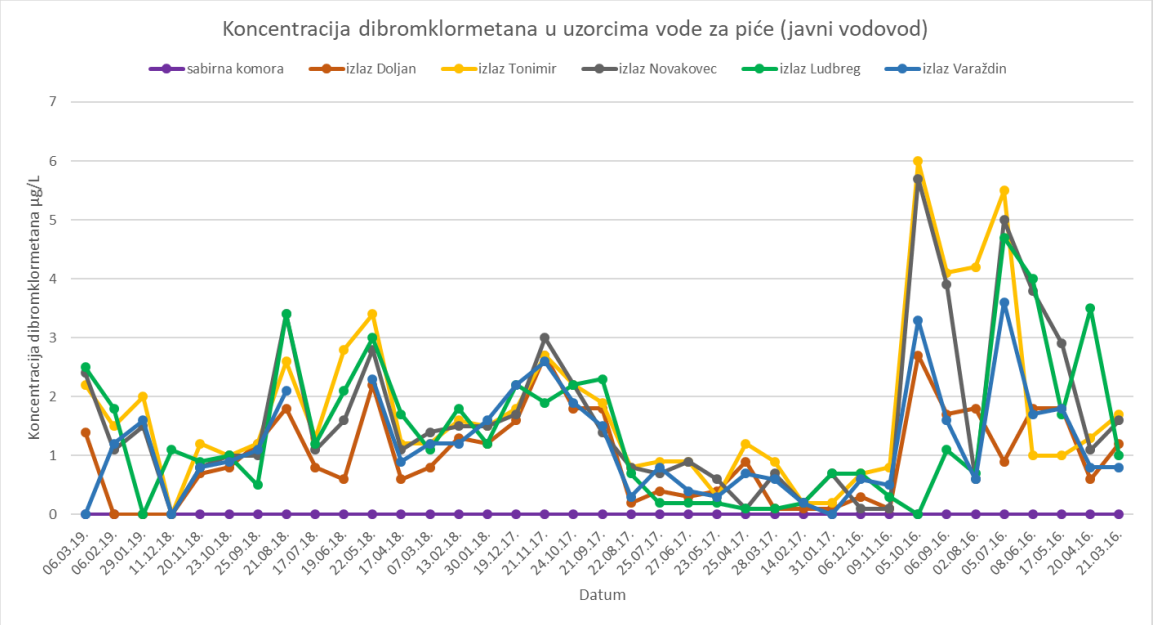
***Tablica 7.*** *Koncentracija dibromklormetana u uzorcima (µg/L)*

| | Sirova voda | | | | Voda za piće | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Piezometri | | | Zdenac | | Izlazi | | | | |
| Datum | P3D | P4D | P5D | B6 | sabirna komora | izlaz Doljan | izlaz Tonimir | izlaz Novakovec | izlaz Ludbreg | izlaz Varaždin |
| 06.03.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,4 | 2,2 | 2,4 | 2,5 | <1 |
| 06.02.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,5 | 1,1 | 1,8 | 1,2 |
| 29.01.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2 | 1,5 | <1 | 1,6 |
| 11.12.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,1 | <1 |
| 20.11.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 1,2 | 0,8 | 0,9 | 0,8 |
| 23.10.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 1 | 1 | 1 | 0,9 |
| 25.09.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 1,2 | 1 | 0,5 | 1,1 |
| 21.08.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 2,6 | 3,4 | 3,4 | 2,1 |
| 17.07.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | |
| 19.06.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | 2,8 | 1,6 | 2,1 | |
| 22.05.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2,2 | 3,4 | 2,8 | 3 | 2,3 |
| 17.04.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | 1,2 | 1,1 | 1,7 | 0,9 |
| 07.03.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 1,2 | 1,4 | 1,1 | 1,2 |
| 13.02.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,3 | 1,6 | 1,5 | 1,8 | 1,2 |
| 30.01.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 1,5 | 1,5 | 1,2 | 1,6 |
| 19.12.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,6 | 1,8 | 1,7 | 2,2 | 2,2 |
| 21.11.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,7 | 2,7 | 3 | 1,9 | 2,6 |
| 24.10.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 1,9 |
| 21.09.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 1,9 | 1,4 | 2,3 | 1,5 |
| 22.08.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,3 |
| 25.07.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,4 | 0,9 | 0,7 | 0,2 | 0,8 |
| 27.06.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,9 | 0,9 | 0,2 | 0,4 |
| 23.05.17. | <0,1 | 0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,2 | 0,3 |
| 25.04.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,9 | 1,2 | 0,1 | 0,1 | 0,7 |
| 28.03.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,9 | 0,7 | 0,1 | 0,6 |
| 14.02.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 31.01.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,7 | 0,7 | <0,1 |
| 06.12.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,7 | 0,1 | 0,7 | 0,6 |
| 09.11.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 0,3 | 0,5 |
| 05.10.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2,7 | 6 | 5,7 | <0,1 | 3,3 |
| 06.09.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,7 | 4,1 | 3,9 | 1,1 | 1,6 |
| 02.08.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 4,2 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| 05.07.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,9 | 5,5 | 5 | 4,7 | 3,6 |
| 08.06.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 1 | 3,8 | 4 | 1,7 |
| 17.05.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,8 | 1 | 2,9 | 1,7 | 1,8 |
| 20.04.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | 1,3 | 1,1 | 3,5 | 0,8 |
| 21.03.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 1,7 | 1,6 | 1 | 0,8 |




***Slika 26.*** *Vremenski niz dibromklormetana za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

Dibromklormetan nije prisutan u sirovoj vodi, *slika 26*, no nakon postupka kloriranja vidljiva je njegova prisutnost u niskim koncentracijama *(slika 27)*, kao i za bromdiklormetan te kloroform.



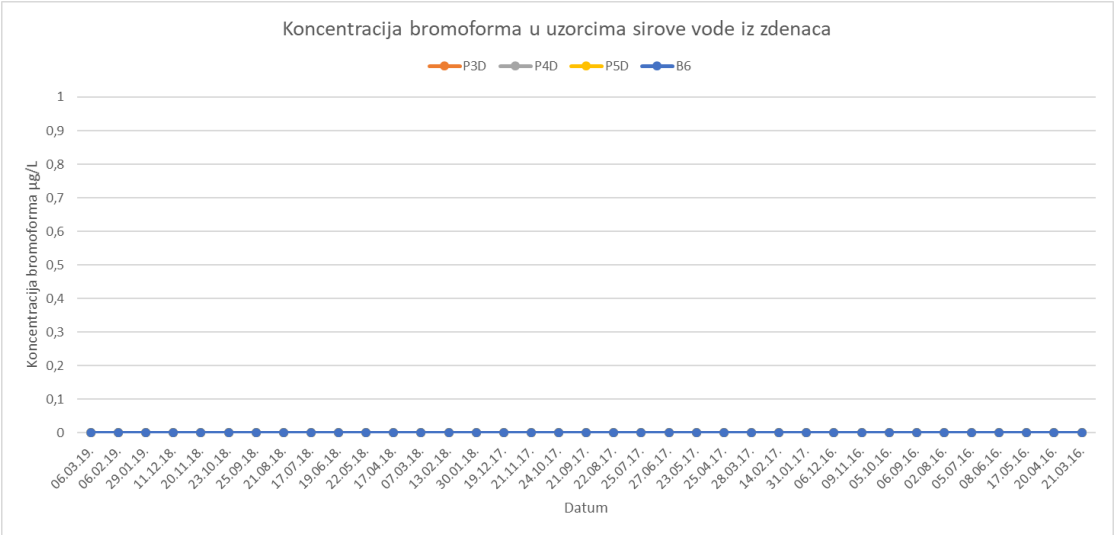

***Slika 27.*** *Vremenski niz dibromklormetana za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

### 4.1.4. Koncentracija bromoforma u uzorcima

Vrijednosti koncentracija bromoforma u ispitivanim uzorcima prikazane su u *tablici 8* te na *slici 28* za sirovu vodu prije kloriranja i na *slici 29* za uzorke vode nakon kloriranja.

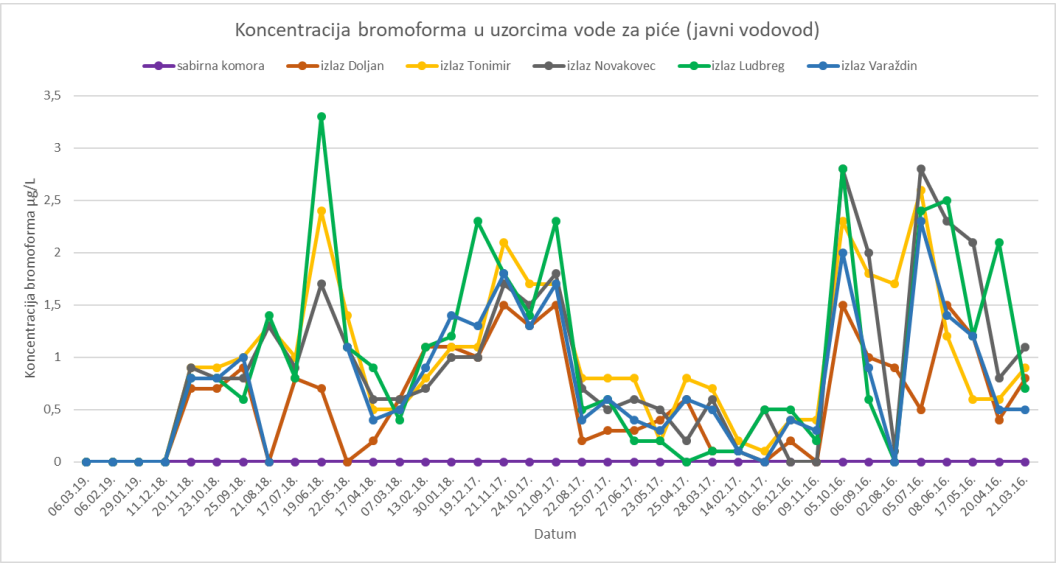
***Tablica 8.*** *Koncentracija bromoforma u uzorcima (µg/L)*

| | Sirova voda | | | | Voda za piće | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Piezometri | | | Zdenac | | Izlazi | | | | |
| Datum | P3D | P4D | P5D | B6 | sabirna komora | izlaz Doljan | izlaz Tonimir | izlaz Novakovec | izlaz Ludbreg | izlaz Varaždin |
| 06.03.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 06.02.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 29.01.19. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 11.12.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 20.11.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,8 |
| 23.10.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| 25.09.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,9 | 1 | 0,8 | 0,6 | 1 |
| 21.08.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,3 | 1,3 | 1,4 | <0,1 |
| 17.07.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 1 | 0,9 | 0,8 | |
| 19.06.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,7 | 2,4 | 1,7 | 3,3 | |
| 22.05.18. | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1,4 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| 17.04.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,6 | 0,9 | 0,4 |
| 07.03.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,4 | 0,5 |
| 13.02.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 0,8 | 0,7 | 1,1 | 0,9 |
| 30.01.18. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,1 | 1,1 | 1 | 1,2 | 1,4 |
| 19.12.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | 1,1 | 1 | 2,3 | 1,3 |
| 21.11.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 2,1 | 1,7 | 1,8 | 1,8 |
| 24.10.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,3 | 1,7 | 1,5 | 1,4 | 1,3 |
| 21.09.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 1,7 | 1,8 | 2,3 | 1,7 |
| 22.08.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,8 | 0,7 | 0,5 | 0,4 |
| 25.07.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,8 | 0,5 | 0,6 | 0,6 |
| 27.06.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | 0,8 | 0,6 | 0,2 | 0,4 |
| 23.05.17. | <0,1 | 0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,2 | 0,3 |
| 25.04.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | 0,8 | 0,2 | <0,1 | 0,6 |
| 28.03.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,7 | 0,6 | 0,1 | 0,5 |
| 14.02.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 31.01.17. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | <0,1 |
| 06.12.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,2 | 0,4 | <0,1 | 0,5 | 0,4 |
| 09.11.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,4 | <0,1 | 0,2 | 0,3 |
| 05.10.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 2,3 | 2,8 | 2,8 | 2 |
| 06.09.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | 1,8 | 2 | 0,6 | 0,9 |
| 02.08.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,9 | 1,7 | 0,1 | <0,1 | <0,1 |
| 05.07.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,5 | 2,6 | 2,8 | 2,4 | 2,3 |
| 08.06.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,5 | 1,2 | 2,3 | 2,5 | 1,4 |
| 17.05.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1,2 | 0,6 | 2,1 | 1,2 | 1,2 |
| 20.04.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 2,1 | 0,5 |
| 21.03.16. | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,8 | 0,9 | 1,1 | 0,7 | 0,5 |




***Slika 28.*** *Vremenski niz bromoforma za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

Rezultati prikazani na *slikama 28* i *29*, koji prikazuju koncentracije bromoforma određene u uzorcima sirove vode i u uzorcima vode za piće, pokazuju gotovo identično ponašanje kao i rezultati dobiveni za bromdiklormetan (*slika 24*) i dibromklormetan (*slika 25*). Iz dobivenih vrijednosti, također se može zaključiti da je i bromoform, kao i ostali trihalometani, prisutan u vodi kao nusprodukt dezinfekcije.




***Slika 29.*** *Vremenski niz bromoforma za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

Usporedbom vrijednosti koncentracija trihalometana određenih u uzorcima vode iz sabirne komore (krivulja ljubičaste boje na grafovima) prikazanih na *slikama 23, 25, 27* i *29*, također je vidljivo da uzorci sadrže višestruko niže koncentracije trihalometana ili uopće nisu detektirani u odnosu na uzorke vode s pojedinih izlaza (Varaždin, Ludbreg, Novakovec, Tonimir i Doljan). Kako je sabirna komora spojena na filtar s aktivnim ugljenom za zaključiti je da se za uklanjanje prekursora trihalometana ili već nastalih trihalometana može primijeniti granulirani aktivirani ugljen, međutim, postupak nije u potpunosti ostvariv. Uklanjanje prekursora uključuje uklanjanje što je više moguće organske tvari u vodi prije dezinfekcije. Najučinkovitije se provodi suvremenim membranskim procesima, a moguće je i provedbom postupaka flokulacije, sedimentacije i filtracije. Količina prirodne organske tvari u sirovoj vodi ovisi, prvenstveno, o izvoru vode koja se pročišćava. Ako se pročišćavaju podzemne vode, ta je količina stalna, a ako su izvori nadzemne vode onda je količina prirodne organske tvari jako varijabilna, s obzirom na godišnja doba (zimi ima manje organskih tvari u nadzemnim vodama) i na elementarne uvjete (poplave donose velike količine organskih onečišćenja u sirovu vodu). Osim uklanjanja organske tvari, poželjno je uklanjanje prirodno prisutnih halogenih elemenata i njihovih soli u vodi. Uklanjanje već nastalih trihalometana manje je učinkovito od uklanjanja njihovih prekursora. Nadalje, iz dobivenih rezultata vidljivo je da od nastalih trihalometana prevladava kloroform čije su maksimalne izmjerene koncentracije 21,5 μg/L dok je maksimalna dobivena koncentracija bromdiklormetana 4,7 μg/L, dibromklormetana 5,5 μg/L, a bromorforma 3,3 μg/L.

Toksična i potencijalna kancerogena svojstva kloriranih i bromiranih trihalometana razlog su definiranja maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u vodi za piće i nužnosti njihovog određivanja prilikom ocjene zdravstvene ispravnosti vode za piće. S obzirom da maksimalno dozvoljena koncentracija za ukupne trihalometane u vodi iznosi 100 μg/L, a ni na jednoj lokaciji, koncentracije trihalometana (pojedinačno, niti ukupno) nisu iznad dozvoljene vrijednosti, voda za ljudsku potrošnju s vodocrpilišta Bartolovec je zdravstveno ispravna i udovoljava svim važećim zakonima i propisima.

# 5. ZAKLJUČAK

Pristup zdravstveno ispravnoj pitkoj vodi ključan je za zdravlje te osnovno ljudsko pravo i komponenta učinkovite politike zaštite zdravlja. Zdravstveno ispravnom vodom za ljudsku potrošnju podrazumijeva se voda dobrih organoleptičkih osobina (bez boje, mutnoće i mirisa), kemijski ispravna voda (bez prisustva tvari u koncentracijama koje bi mogle štetno djelovati na ljudski organizam) te mikrobiološki ispravna voda (bez uzročnika bolesti koje se prenose vodom). Sirova voda, koja sadrži otopljene ili suspendirane tvari iz okoline kroz koju prolazi, nakon zahvaćanja iz izvora ne se distribuira potrošačima bez prethodne obrade i dezinfekcije kako bi se spriječilo prenošenje bolesti putem vode. Dezinfekcija klorom najraširenija je postupak dezinfekcije vode, međutim tokom procesa kloriranja, klor može reagirati s prirodno prisutnim organskim tvarima u vodi stvarajući pritom nusprodukte dezinfekcije, trihalometane. Trihalometani su lako hlapljivi halogenirani ugljikovodici, a nastaju kada halogeni atomi zamjenjuju tri od četiri atoma vodika na molekuli metana. Prisutni su u prirodnoj vodi, otpadnoj vodi te u vodi za piće ili kao onečišćivači iz tvari koje se koriste u proizvodnim procesima ili kao nenamjerni rezultat procesa dezinfekcije, stoga se njihova prisutnost u sirovoj vodi ne očekuje, osim u blizini izvora onečišćenja, ali se očekuje u kloriranoj vodi.

Rezultati analiza trihalometana (kloroform, bromdiklormetan, dibromklormetan, bromoform) u uzorcima vode s vodocrpilišta Bartolovec pokazali su da, ni na jednoj lokaciji, dobivene koncentracije trihalometana (pojedinačno, niti ukupno) nisu iznad dozvoljene vrijednosti (MDK 100 µg/L) što ukazuje da je voda za ljudsku potrošnju s vodocrpilišta Bartolovec zdravstveno ispravna i udovoljava svim važećim zakonima i propisima.

# 6. LITERATURA


1. *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju* (2019.) Narodne novine 56/13, 64/15, 104/17, 115/18 [Online] Dostupno na: https://www.zakon.hr/z/584/Zakon-o-vodi-za-ljudsku-potro%C5%A1nju [pristupljeno 14.06.2019.]

2. World Health Organization. *Guidelines for Drinking-water Quality fourth edition*. [Internet]. 4 izd. Geneva: World Health Organization; 2011 [pristupljeno 15.06.2016.] Dostupno na:http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf

3. Bach, G. *Dezinfekcija vode – kloriranje i hiperkloriranje* [Online] Dostupno na: http://www.stampar.hr/hr/dezinfekcija-vode-kloriranje-i-hiperkloriranje [pristupljeno 14.06.2019.]

4. Šarkanj, B., Kipčić, D., Vasić-Rački, Đ., Delaš, F., Galić, K., Katalenić, M., Dimitrov, N., Klapec, T. (2010): *Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani*, Hrvatska agencija za hranu (HAH)

5. S. H. Pine. (1994): *Organska kemija*. Školska knjiga, Zagreb

6. Rožić, M., Barbarić-Mikočević, Ž. (2009): *Vježbe iz kemije 2 (Interna skripta)*, Grafički fakultet, Zagreb [Online] Dostupno na: http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/kemija%202_08_09..pdf [pristupljeno 19.05.2019.]

7. „*Ugljikovodici*“: Hrvatska enciklopedija (on-line). Leksikografski zavod “Miroslav Krleža” [Online] Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63003 [pristupljeno 19.05.2019.]

8. Podjela ugljikovodika. Dostupno na: https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Seminar_2%5B1%5D.pdf. [pristupljeno 15.06.2019.].

9. Sekovanić, L. (2013): *Predavanja iz kemije*, Interna skripta, Geotehnički fakultet, Varaždin

10. Perez-Pavon, J-L., Herrero-Martin, S., Pinto, C.G., Cordero, B.M. (2008): *Determination of trihalomethanes in water samples: A review*. Analytica chimica acta 629, 6-23

11. Matošić, M., Mijatović, I. (2007): *Tehnologija vode (Interna skripta)*, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu

12. World Health Organization. *Trihalomethanes in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. [Online] Dostupno na:

https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/THM200605.pdf [pristupljeno 15.06.2019.].

13. Wexler, P. (2014): *Encyclopedia of Toxicology : Third Edition*. USA: Academic Press.

14. Abdel-Rahman, M.S. (1982): *The presence of trihalomethanes in soft drinks*. Journalof Applied Toxicology, 2(3):165–166.

15. PubChem. (15.06.2019.) *Chloroform.* [Online]. Dostupno na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6212 [pristupljeno 14.06.2019.]

16. ChemicalBook. *Chloroform.* [Online] Dostupno na: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5413313.htm [pristupljeno 14.06.2019.]

17. PubChem. (15.06.2019.) *Bromodichloromethane.* [Online]. Dostupno na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromodichloromethane [pristupljeno 18.06.2019.]

18. ChemicalBook. B*romodichloromethane.* [Online] Dostupno na: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2186236_EN.htm [pristupljeno 14.06.2019.]

19. PubChem. (15.06.2019.) *Chlorodibromomethane.* [Online]. Dostupno na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31296 [pristupljeno 18.06.2019.]

20. ChemicalBook. *Chlorodibromomethane*. [Online] Dostupno na: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB0129381_EN.htm [pristupljeno 14.06.2019.]

21. PubChem. (15.06.2019.) *Bromoform.* [Online]. Dostupno na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5558 [pristupljeno 12.06.2019.]

22. ChemicalBook. *Bromoform.* [Online] Dostupno na: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854218_EN.htm [pristupljeno 14.06.2019.]

23. Hrvatski zavod za zaštitu zdravlja i sigurnost na radu : Hrvatski zavod za zdravstveno osiguranje (2012). *Praktična smjernica za rad s karcinogenim i mutagenim tvarima.* [Online]. Dostupno na: http://digured.srce.hr/webpac-hidra-sdrh2-pregled/?rm=results&show_full=1&f=IDbib&v=SD051475 [pristupljeno 25.05.2019.]

24. Ministarstvo zdravstva (2017): *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe.* Narodne novine

125/2017 [Online] Dostupno na: http://www.propisi.hr/print.php?id=12622 [pristupljeno 08.06.2019.]

25. *Kromatografija*. Dostupno na: http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/vje%C5%BEba%201..pdf [pristupljeno 24.06.2019.].

26. Kolb, B. (2000): *Headspace Gas Chromatography*. Handbook of Methods and Instrumentation in Separation Science. Elsevier Ltd, London.

27. Kobis. *GC injektori i detektori.* [Online] Dostupno na: https://www.kobis.hr/prodajni-program/kromatografija/plinska-kromatografija/gc-injectors/ [pristupljeno 02.06.2019.].

28. Posavec, K., Bačani, A. (2016): *Program za provođenje mjera zaštite u zonama vodocrpilišta Bartolovec, Vinokovščak i Varaždin*. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

29. Brkić, Ž., Larva, O., Marković, T. (2009): *Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske.* Hrvatski geološki institut, Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju, Zagreb.

30. Hebar, Z., Đurković, S., Izetbegović, G., Lovas, D., Mišanović, Lj., Bakula, N., Šreng, M., Čonč, Đ. (2005): *Prostorni plan uređenja grada Varaždina.* Urbanistički zavod grada Zagreba d.o.o.

31. Zavod za javno zdravstvo Varaždinske županije. *Određivanje koncentracije lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika metodom plinske kromatografije HRN EN ISO 10301:2002 – VALIDACIJA*

32. Zavod za javno zdravstvo Varaždinske županije. *Određivanje lakohlapljivih halogeniranih ugljikovodika metodom plinske kromatografije HRN EN ISO 10301:2002 - METODA*

# Popis slika

***Slika 1.*** *Način prenošenja patogena na čovjeka putem vode*

***Slika 2.*** *Podjela ugljikovodika*

***Slika 3.*** *Shematski prikaz plinskog kromatografa sa ECD detektorom*

***Slika 4.*** *Karakteristična svojstva kromatografske krivulje*

***Slika 5.*** *Vodocrpilište Bartolovec s označenim zonama zaštite, zdencima i piezometrima*

***Slika 6.*** *Vodocrpilište Bartolovec*

***Slika 7.*** *Vodocrpilište Bartolovec*

***Slika 8.*** *Sabirna komora spojena na filtar s aktivnim ugljenom*

***Slika 9.*** *Označeni uzorci u tamnim Winklericama*

***Slika 10.*** *Uzimanje uzoraka*

***Slika 11.*** *Kromatograf Trace 1300*

***Slika 12.*** *Kolona Rtx-502.2 smještena u termostatiranoj pećnici*

***Slika 13.*** ***(a)*** *Pranje viale kromsumpornom kiselinom,* ***(b)*** *Ispiranje viale ultračistom demineraliziranom vodom*

***Slika 14.*** ***(a)*** *Sušenje viala,* ***(b)*** *Automatska pipeta i čepovi sa septama*

***Slika 15.*** ***(a)*** *Pipetiranje realnog uzorka iz Winklerice,* ***(b)*** *Pipetiranje realnog uzorka u vialu*

***Slika 16.*** ***(a)*** *Čepljenje viale čepovima sa ugrađenom septom,* ***(b)*** *Viala s uzorkom spremna za injektiranje na plinskom kromatografu*

***Slika 17.*** *Kromatogram standarda koncentracije 100 µg/L*

***Slika 18.*** *Kromatogram uzorka s piezometra P3D (nema prisutnih trihalometana)*

***Slika 19.*** *Kromatogram uzorka s izlaza Doljan (sadrži trihalometane)*

***Slika 20.*** *Vremenski niz ukupnih trihalometana za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

***Slika 21.*** *Vremenski niz ukupnih trihalometana za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

***Slika 22.*** *Vremenski niz kloroforma za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda )*

***Slika 23.*** *Vremenski niz kloroforma za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

***Slika 24.*** *Vremenski niz bromdiklormetana za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

***Slika 25.*** *Vremenski niz bromdiklormetana za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

***Slika 26.*** *Vremenski niz dibromklormetana za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

***Slika 27.*** *Vremenski niz dibromklormetana za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

***Slika 28.*** *Vremenski niz bromoforma za uzorke vode iz piezometara P3D, P4D, P5D i zdenca B6 (sirova voda)*

***Slika 29.*** *Vremenski niz bromoforma za uzorke vode iz sabirne komore, izlaza Varaždin, izlaza Ludbreg, izlaza Novakovec, izlaza Tonimir i izlaza Doljan, javni vodovod (voda za piće)*

# Popis tablica

***Tablica 1***. *Spojevi iz grupe trihalometana*

***Tablica 2.*** *Skupine po IARC klasifikaciji karcinogenosti*

***Tablica 3.*** *Volumen standarda koncentracije 100 µg/L potreban za dobivanje standardne otopine*

***Tablica 4.*** *Koncentracija ukupnih trihalometana u uzorcima (µg/L)*

***Tablica 5.*** *Koncentracija kloroforma u uzorcima (µg/L)*

***Tablica 6.*** *Koncentracija bromdiklormetana u uzorcima (µg/L)*

***Tablica 7.*** *Koncentracija dibromklormetana u uzorcima (µg/L)*

***Tablica 8.*** *Koncentracija bromoforma u uzorcima (µg/L)*