Obrada i kontrola kvalitete vode za proizvodnju piva Carlsberg Croatia d.o.o.

Carević, Neda

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:397400

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository

zir.nsk.hr

Image not found or type unknown

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Smjer: Pivarstvo

Neda Carević

OBRADA I KONTROLA KVALITETE VODE ZA PROIZVODNJU PIVA CARLSBERG CROATIA D.O.O.

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, rujan 2016.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Smjer: Pivarstvo

Neda Carević

OBRADA I KONTROLA KVALITETE VODE ZA PROIZVODNJU PIVA CARLSBERG CROATIA D.O.O.

ZAVRŠNI RAD

Mentor: INES CINDRIĆ, dipl.ing.

Broj indeksa studenta: 0314614086

Karlovac, rujan 2016.

SAŽETAK

Pivo predstavlja jedno od najstarijih i najpopularnijih alkoholnih pića, koje se dobiva alkoholnim vrenjem vodenog ekstrakta slada uz dodatak hmelja i kvasca te, po potrebi, neslađenih sirovina. Spada u slaba alkoholna pića, sa 0,5-12 % alkohola.

U tehnologiji piva voda je jedna od osnovnih sirovina, jer služi za ukomljavanje slada i proizvodnju sladovine. No, koristi se i za druge svrhe: za močenje ječma, transport namočenog ječma iz močionika u klijalište, pranje pogona, opreme i ambalaže, hlađenje sladovine, pa se za svaku upotrebu postavljaju drugačiji zahtjevi kvalitete vode. Voda ima važnu ulogu u patologiji čovjeka jer se pomoću nje mogu prenijeti mnoge zarazne bolesti a takve pojave su posljedica nepravilne obrade sirove vode. Voda mora biti oslobođena uzročnika zaraznih bolesti te je upravo zbog toga vrlo bitno da voda koja se koristi za proizvodnju piva bude jednako kontrolirana kao i sama voda za piće. U tu svrhu vrši se kondicioniranje vode različitim fizikalno-kemijskim metodama, i to najčešće kemijskim zbog primarne efikasnosti i naknadnog djelovanja.

KLJUČNE RIJEČI: alkohol, fizikalno – kemijske metode, kondicioniranje, sladovina, voda

ABSTRACT

Beer represents one of the oldest and most popular alcoholic beverages, made through the process of alcohol fermentation of malt extract with the addition of hops and beer yeast and, if necessary, unsweetened raw materials. The beverage contains low alcohol volume, between 0,5 and 12 %.

In beer technology water is one of the basic materials, because it is used for malt mashing and wort production. It is also being used for other purposes: barley soaking, transporting soaked barley to the hotbed, washing production facilities, equipment and packaging, wort cooling, so for every purpose different requirements for water quality are being determined. Water plays an important role in human patology because it can transmit various illnesses due to incorrect processing of raw water. Water must be free of all infectious disease agents, and this is why it is very important that the water used for beer production is equally monitored and controlled as drinking water. In that sense, water conditioning with various physical-chemical methods should be carried out, oftenly chemical methods due to its primary efficiency and after-effect.

KEY WORDS: alcohol, conditioning, physical-chemical methods, water, wort

SADRŽAJ

1. Uvod 1
2. Teorijski dio 3
2.1. Filtracija 3
2.2. Koagulacija i flokulacija 4
2.3. Adsorpcija organskih molekula 5
2.4. Kemijsko taloženje i ionska izmjena 5
2.5. Dezinfekcija 10
2.5.1. Dezinfekcija vode klorom i njegovim spojevima 11
2.5.2. Dezinfekcija vode ozonom 14
2.5.3. Dezinfekcija vode jodom i srebrom 14
2.5.4. Dezinfekcija vode UV zračenjem 14
2.5.5. Dezinfekcija vode toplinom i ultrazvukom 15
2.6. Noviji postupci kondicioniranja vode 16
2.7. Kontrola kvalitete voda 17
2.8. Obrada, priprema i kontrola kvalitete voda, Carlsberg Croatia 19
2.8.1. Kemijske metode analize voda, Carlsberg Croatia 21
2.8.2. Mikrobiološke metode analize voda, Carlsberg Croatia 23
3. Eksperimentalni dio 25
3.1. Materijali 25
3.2. Metode rada 25
4. Rezultati 29
5. Rasprava 32
6. Zaključak 33
LITERATURA 34
POPIS PRILOGA 35

1. Uvod

Tri četvrtine površine Zemlje prekriveno je vodom, od čega je oko 1 % dostupno čovjeku za korištenje. To je u pravilu dovoljno za normalno održavanje života na našoj planeti, međutim sve je prisutniji problem onečišćenja prirodnih resursa vode i smanjenja raspoloživih količina zdravstveno ispravne vode za piće. Milijuni ljudi diljem svijeta žive s vodom koja je vrlo opasna za zdravlje, što za posljedicu ima oko 80 % svih bolesti i jednu trećinu svih umiranja u zemljama u razvoju, uzrokovanih zagađenom vodom. Među te bolesti ubrajaju se kolera, trbušni tifus, paratifus, infektivni hepatitis, dizenterija, gastroenteritis, itd. S obzirom da se održavanje života na Zemlji, uključujući i biljnog i životinjskog, odvija uz pomoć vode, a zdravlje ljudi ne ovisi samo o njenoj kakvoći već i o dostupnoj količini, osiguranje istih postao je globalni svjetski problem 21. stoljeća. Voda nam se na raspolaganju nalazi u ograničenim količinama, a s budućim rastom stanovništva te industrijske i poljoprivredne proizvodnje nužne za njihovu prehranu, crpljenje svjetskih resursa vode biti će sve izraženije. Napori koji se danas ulažu da bi se priskrbilo dovoljno kvalitetne vode kreću se u smjeru sprječavanja onečišćenja voda reguliranjem odlaganja otpadnih tvari, zatim osiguravanja potrebne količine vode umjetnim kumuliranjem vode na površini i ispod nje te, na kraju, štednje na lokalno raspoloživoj vodi višekratnom uporabom.

Voda u prirodi najčešće se onečišćuje ispuštanjem otpadnih voda iz industrije ili naselja, no ne smije se zanemariti ni utjecaj oborinskih voda, koje ispiru poljoprivredne i prometne površine kao i odlagališta otpada. Napretkom društva i svakodnevnom upotrebom vode za različite namjene pojačava se količina nastalih otpadnih voda, za koje se Pravilnikom o graničnim vrijednostima opasnih tvari u otpadnim vodama propisuju dopuštene koncentracije opasnih tvari. Prema tome, sa ekonomskog i ekološkog stajališta, otpadne vode potrebno je na prikladan način obraditi prije ispuštanja natrag u prirodu. Svakodnevno je u porastu ljudska težnja za ponovnim korištenjem obrađenih otpadnih voda, ali vrlo je važno dobro poznavati vrstu i sastav iste kako bi se znao primijeniti odgovarajući postupak pročišćavanja i kako bi učinak bio što bolji. Tako obrađena voda koristi se bilo kao procesna voda u industriji ili kao voda za piće njenim vraćanjem u podzemne vode ili direktno u vodovodnu mrežu.

Na Zemlji postoje različiti tipovi voda no većina njih svojom kvalitetom ne udovoljava zahtjevima modernog društva. Stoga se sve vode obrađuju određenim metodama, uz napomenu da je istom metodom moguće obraditi više tipova voda te da se prilikom njihove obrade u pravilu koristi kombinacija različitih procesa. Onaj koji je najvažniji za spomenuti je proces

dezinfekcije, tj. proces potpunog uništenja ili inaktivacije u vodi prisutnih patogenih mikroorganizama kao potencijalnih uzročnika različitih zaraznih bolesti. Uspješna dezinfekcija temelji se na prethodnom taloženju ili filtriranju, čime se iz vode uklanja značajni dio mikroorganizama, te u konačnici na primjeni kemijskih ili fizikalnih dezinfektanata. Prethodno nabrojeni uklanjaju i kontaminante organskog porijekla, koji služe mikroorganizmima kao nutrijenti i koji ih mogu zaštititi od djelovanja dezinfekcijskog sredstva. Poželjno je da takva sredstva, uz inaktivaciju ili uništenje mikroorganizama, ostanu aktivna u vodi i nakon završenog procesa dezinfekcije. Njihov rezidualni efekt tako osigurava sprječavanje reaktivacije i razmnožavanja mikroorganizama u vodoopskrbnim sustavima, tj. ponovnu kontaminaciju vode. Upravo zbog prisutnosti rezidualnog dezinfektanta se naglasak stavlja na primjenu kemijskih metoda dezinfekcije, dok je velika prednost primjene fizikalnih metoda odsutnost štetnih nusprodukata, koji su u kemijskim metodama gotovo neizbježni.

2. Teorijski dio

Osiguranje dovoljnih količina pitke vode postao je imperativ današnjice. Potrebne količine te vode uglavnom se crpe iz podzemnih izvorišta, dok se u slučaju smanjenih količina vode poseže i za vodom iz površinskih resursa. Raspoložive količine vode često su onečišćene i obiluju organskim tvarima koje mogu biti prisutne i u podzemnim vodama a javljaju se kao rezultat prirodnog raspada ili uslijed djelovanja čovjeka. Nekada se obraćala pažnja samo na organske tvari u vodama koje utječu na boju, okus i miris vode, no ta svojstva posjeduje samo mali dio ukupnih organskih tvari. Zadnjih godina postoje brojni dokazi da su pojedini dijelovi organskih tvari toksični ili kancerogeni ili to postaju kao rezultat kemijske međureakcije u vodenom okolišu. Pored toga, i pored važne uloge koju voda igra u patologiji čovjeka, vrlo je važno sirovu vodu podvrgnuti pravilnom načinu obrade te na pravilan način rukovati sa uređajima za dezinfekciju vode. U tu svrhu vrši se kondicioniranje vode različitim metodama. Izraz kondicioniranje podrazumijeva uklanjanje nepoželjnih stranih tvari iz vode te dodavanje drugih tvari za poboljšanje njene kakvoće. Postupci kondicioniranja mogu se raščlaniti na: mehaničke postupe, koji služe uklanjanju neotopljenih tvari u vodi, kemijske postupke, koji se primjenjuju za uklanjanje pravih i koloidnih otopina neke tvari, te biološke postupke, koji služe za uklanjanje nepoželjnih bioloških onečišćenja. Pritom se najčešće koriste kombinirane fizikalno – kemijske metode jer se samo na taj način mogu kondicionirati vode koje se teško čiste. Primjer takvih metoda su: proces filtracije vode, kojim se uklanjanju grube disperzije u vodi, zatim procesi koagulacije i flokulacije, kojima se uklanjanju koloidne disperzije prisutne u vodi, te procesi dezinfekcije vode (Mijatović i Matošić, 2012.). Nakon provedenog postupka kondicioniranja vode, ili više njih, takva voda obavezno se podvrgava različitim kontrolama kvalitete kako bi se utvrdilo da li je ista prikladna odnosno sigurna za konzumaciju.

2.1. Filtracija

Kao jedan od najvažnijih postupaka u tehnologiji pripreme vode, filtracija predstavlja metodu kojom se čvrste netopljive grubo dispergirane tvari u vodi izdvajaju iz iste prolaskom kroz određeni porozni materijal, najčešće silikatni pijesak. Ovom metodom iz vode se izdvajaju primarna onečišćenja, sekundarna onečišćenja nastala npr. postupkom flokulacije, talozi nastali mekšanjem vode i talozi hidroksida nastali uklanjanjem željeza iz vode. S obzirom na brzinu kretanja vode kroz filtre i učinak kondicioniranja, razlikujemo spore i brze filtre. Sporim filtrima često prethodi mehaničko taloženje bez dodatka koagulacijskih sredstava a, uz njihovo mehaničko i kemijsko djelovanje, spori filtri imaju i jako biološko djelovanje, tako da imaju

sposobnost uklanjanja najvećeg dijela mikroorganizama sadržanih u vodi. Suspenzije i mikroorganizmi, koji se zadržavaju u filtru, postepeno ispunjavaju slobodne pore filtra, posebno one gornjeg sloja pijeska, pa je taj sloj potrebno povremeno uklanjati. Zbog njihove male brzine filtracije i velike potrebne površine filtra, spori filtri su prikladni samo za vodovode manjih naselja. U novije vrijeme sve su više u upotrebi brzi filtri, čija je brzina filtracije u odnosu na onu kod sporih filtra oko 25 puta veća. Također, posjeduju i veću sposobnost zadržavanja filtriranog taloga te mogućnost pranja filtracijskog sloja. Princip rada brzih filtra uglavnom se temelji na mehaničkom uklanjanju grubih čestica (koje su veće od pora između zrnaca pijeska) a nakon toga na taložnom djelovanju, katalitičkoj i adsorptivnoj sposobnosti te kemijskom i biološkom djelovanju. Po konstrukciji, brze filtre možemo podijeliti na one otvorenog i na one zatvorenog tipa, a po primjeni u pogonu na jednostupanjske i višestupanjske. Navedenim postupcima u konačnici se dobiva potpuno bistra voda.

2.2. Koagulacija i flokulacija

Boja i mutnoća vode potječu od negativno nabijenih hidrofobnih koloidnih čestica, kojima sirove vode obiluju. S obzirom da su koloidi izuzetno male veličine, vrlo se sporo talože i mogu ostati dugo vremena suspendirani u vodi. Te čestice čini veliki broj molekula ili atoma određene komponente a njihova kristalno strukturirana jezgra okružena je slojem iona koji se sastoji od adsorpcijskog i difuznog dijela. Koloidne čestice imaju veliku površinsku slobodnu energiju te teže njenom smanjenju spontanim nagomilavanjem istih čestica i adsorpcijom iona iz otapala. Koloidi se mogu odstraniti iz vode jedino povećanjem veličine čestica, tj. povećanjem brzine njihovog taloženja, a smanjenjem elektrostatičkih interakcija među česticama omogućuje im se međusobno približavanje i stvaranje flokula. Izbijanje naboja koloidnih čestica naziva se koagulacija, a rast skoro neutralnih čestica u veće nakupine, tzv. flokulate, zove se flokulacija.

U vodu se, tijekom procesa koagulacije, uz brzo miješanje dodaju kemijski reagensi ($Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$) koji destabiliziraju koloidne čestice na način da se otapaju u vodi, stvarajući pritom pahuljice koje imaju veliku sposobnost adsorpcije i koje sa sobom povlače i uklanjanju fine suspenzije, koloidna onečišćenja i mikroorganizme. Time se onemogućuju sudari čestica, dok se tijekom odvijanja procesa flokulacije smanjuje brzina miješanja upravo kako bi se pospješila frekvencija njihovih sudara.

Procesima koagulacije i flokulacije iz vode se mehanički izdvajaju čestice u stanju suspenzije kad je brzina njihovog prirodnog taloženja previše mala da bi se osiguralo učinkovito

taloženje. Uspješno bistrenje vode ovisi o pravilnoj primjeni procedura za koagulaciju i flokulaciju. Važno je naglasiti da proces flokulacije ne može nastupiti bez prethodno provedenog procesa koagulacije, niti se provedbom samo koagulacije mogu odstraniti koloidi iz vode.

2.3. Adsorpcija organskih molekula

U svrhu otklanjanja nepoželjnih organskih tvari, u obradi voda se primjenjuje postupak adsorpcije korištenjem aktivnog ugljena. U prošlosti se ovaj postupak primjenjivao samo u svrhu odstranjivanja sastojaka koji uzrokuju promjenu boje, neugodan okus i miris vode, dok se s napretkom tehnologije postupak počeo primjenjivati i prilikom odstranjivanja trihalogenmetana, pesticida, organskih spojeva na bazi klora te raznih rezidua organskih tvari koje nisu biorazgradive.

Aktivni ugljen relativno je jeftin materijal s izrazito velikom specifičnom površinom raspodijeljenom kroz zrno i pore veličine 1 nm, što znači da se upotrebom vrlo malih količina može očistiti velika površina onečišćenog sredstva. Jedan gram aktivnog ugljena ima površinu otprilike 500 m^2. Aktivni ugljen se proizvodi iz materijala kao što su drvo, kosti, kruti naftni ostaci, ljuske lješnjaka, itd. i to u dvije faze. U prvoj fazi sirovi materijal se podvrgava procesu pirolize, gdje se grijanjem materijala u peći na temperaturi iznad 700ºC bez prisutnosti zraka uzrokuje hlapljenje svih organskih tvari. U drugoj fazi se preostali materijal „aktivira“ zagrijavanjem na 800°C do 900°C u prisustvu slabog oksidansa (npr. para CO_2). Materijal koji preostaje nakon provedene obje faze je vrlo porozan i sastoji se gotovo potpuno od ugljena. Svojstva aktivnog ugljena ovise o materijalu iz kojeg je nastao a njegovo vrlo važno svojstvo, uz veliku specifičnu površinu, je i nepolarnost koja privlači nepolarne organske nečistoće iz polarne vode. Za obradu voda koristi se aktivni ugljen u obliku praha, čije su čestice veličine 5-100 μm, ili u zrncima promjera od 0,6 do 0,9 milimetara. Aktivni ugljen se onečišćenoj vodi dodaje u obliku emulzije određene koncentracije, dok se granulirani aktivni ugljen najčešće koristi na nepokretnim podlogama kao što su pješčani ili zrnati filtri.

2.4. Kemijsko taloženje i ionska izmjena

Ove dvije metode se koriste u svrhu uklanjanja neželjenih iona iz vode, te predstavljaju pozitivnu alternativu membranskoj tehnologiji. Obje metode su primjenjive u procesima omekšavanja vode, kada se iz iste uklanja višak polivalentnih kationa, posebice magnezijevih i kalcijevih iona. Primjenjive su također i za uklanjanje drugih anorganskih iona, kao što su Ba^{2+},

Cd^{2+}, Cr^{2+}, Ni^{2+}, Rd^{2}. Metode se zasnivaju na različitim kemijskim mehanizmima ali područja njihove primjene se u mnogočemu preklapaju.

Mehanizam kemijskog taloženja se zasniva na principu prevođenja u vodi otopljenih iona u krutu fazu, koja se nakon toga može sedimentirati te na takav način izdvojiti iz vode. Prije provođenja same metode potrebno je poznavati sastav taloga koji ion može tvoriti te konstantu produkta topljivosti taloga, vodeći pritom računa da reagensi upotrijebljeni u procesu nisu štetni i da su financijski dostupni. Omekšavanje vode ovom metodom provodi se najčešće procesom vapno – soda. Talozi koji nastaju su kalcijev karbonat, kojim se izdvaja kalcijev ion iz vode, te magnezijev (II) hidroksid, kojim se izdvaja magnezijev ion iz vode, kao dva glavna iona koji uzrokuju tvrdoću vode. Proces se odvija prema sljedećim reakcijama:

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-} \ldots K_{sp,1} = 8{,}7 \times 10^{-9} M^2 \quad (1)$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- \ldots K_{sp,2} = 1{,}2 \times 10^{-11} M^2 \quad (2)$$

Ukoliko je zadovoljen produkt topljivosti, otopljeni ioni su u ravnoteži s nastalim talogom. U procesu omekšavanja vode metodom vapno – soda glavni reagensi su CaO i Na_2CO_3. Vapno se obično koristi u svrhu podizanja pH vrijednosti, a prije same upotrebe prevodi ga se u kalcijev (II) hidroksid:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (3)$$

Natrijev karbonat, tzv. soda, dodaje se u vodu s ciljem povećanja koncentracije karbonatnog iona, koji u vodi može biti prisutan u obliku hidrogenkarbonata (HCO_3^-). Dodavanjem kalcijevog (II) hidroksida u vodu, hidrogenkarbonat će zbog povećanja pH vrijednosti prijeći u karbonatni ion, koji će se zatim taložiti s kalcijevim ionima. I kalcijev hidroksid i natrijev karbonat topljivi su u vodi te je pretpostavka da su u vodi potpuno disocirani na svoje ionske konstituente. Optimalna pH vrijednost za taloženja kalcij karbonata metodom vapno-soda iznosi 10,00 – 10,60 (Benefield and Morgan, 1990.).

Uz CaO i Na_2CO_3, alternativni reagens, koji se također može koristiti za podizanje pH vrijednosti vode i potpomaganje reakcije taloženja, je natrijev hidroksid (NaOH) poznat pod nazivom kaustična soda. I natrijev karbonat i kaustična soda mogu se koristiti samostalno, no ekonomski su neprihvatljivi, stoga se u praksi za omekšavanje vode najčešće koristi metoda vapno – soda. Količina reagensa za ovu metodu određuje se na temelju alkaliteta vode, sadržaja karbonatne kiseline, ukupne tvrdoće i nekarbonatne tvrdoće neobrađene vode te potrebe odstranjivanja magnezijevih iona iz vode.

Tablica 1. Prikaz količina reagensa potrebnih u metodi vapno – soda

UVJET	**$Ca(OH)_2$ [eq/L][b,c]**	**Na_2CO_3 [eq/L][c]**
ALK≥TH	TH + 2[Mg^{2+}]+2[H_2CO_3]+0,00125	Nema
ALK≤TH	ALK + 2[Mg^{2+}]+2[H_2CO_3]+0,00125	NCH

Tablica 2. Prikaz stehiometrijskih reakcija u metodi vapno – soda

Stehiometrija reakcije u metodi vapno –soda:

(1) Dodatak kalcijeva hidroksida za taloženje $CaCO_3$(s):
$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O$

(2) Dodatak kalcijeva hidroksida za taloženje $Mg(OH)_2$(s):
$Mg^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3(s) + Mg(OH)_2(s) + 2H_2O$

(3) Dodatak kalcijeva hidroksida za eliminaciju ugljične kiseline (podizanje pH)
$H_2CO_3^* + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O$

(4) Dodatak kalcijeva hidroksida za postizanje pH=11 (za taloženje $Mg(OH)_2$(s))
pH=11→ $[OH^-] = 10^{-3}$M = 1,0 meq/L nereagirao okvirno ; dodatak 1,25 meq/L za podizanje pH potrebno uklanjanje Mg^{2+}

(5) Dodatak natrijeva karbonata za taloženje Ca^{2+} ako je bazičnost sirove vode nedovoljna:
$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2Na^+$

Završni korak prilikom primjene procesa vapno – soda je rekarbonizacija. Nakupine stvorene taloženjem nikada se potpuno ne odstrane sedimentacijom dok je pH vrijednost vode, potrebna tijekom taloženja, previsoka za pitku vodu. Stoga se provodi rekarbonizacija, kako bi se ponovno otopio zaostali talog kalcijevog karbonata i magnezijevog hidroksida te kako bi se pH vrijednost vode snizila na 8,5 – 9. Ovaj korak uključuje dodatak kiselog plina ugljikovog (IV) oksida u vodu različitim metodama, jer dodatkom tog oksida stvara se ugljična kiselina koja disocijacijom snižava pH vrijednost vode, time postižući otapanje taloga kalcijevog karbonata i magnezijevog hidroksida u vodi.

Pomoću vapno – soda metode, iz vode se odstranjuju i drugi neželjeni kationi (As^{5+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Rd^{2+}, U^{2+},Zn^{2+}) a metoda je rangirana kao vrlo dobra kada se odstranjuju kationi s efikasnošću od 60 do 90 %, odnosno rangirana je kao izvrsna, kada je efikasnost odstranjenja kationa iz vode oko 90 %.

Proces ionske izmjene prati vezivanje jedne ili više ionskih vrsta koje je popraćeno otpuštanjem jedne ili više drugih ionskih vrsta. Prvi ionski izmjenjivači bili su prirodni zemljani minerali, tzv. zeoliti, dok se danas koriste ionski izmjenjivači na bazi sintetskih smola koji se dobivaju polimerizacijom stirena ili akrilne kiseline uz dodatak divinil-benzena. Smole za zamjenu kationa na svojoj površini sadrže konjugirane baze jakih kiselina (SO_3^-) ili konjugirane baze slabih kiselina (COO^-), dok smole za zamjenu aniona sadrže površinske amino grupe poput $N^+(CH_3)_3$ ili $N(CH_3)_2$. U odnosu na zeolite, smole imaju visoku kemijsku i fizičku stabilnost, ravnomjeran sastav i veličinu, visoki kapacitet izmjene, brzu kinetiku, trajnost i visoku reverzibilnost. Ionska izmjena se u tehnologiji vode koristi za: mekšanje, demineralizaciju, dekarbonizaciju, uklanjanje organskih tvari i nitrata. Zbog jednostavnosti procesa, ova metoda poželjna je alternativa omekšavanju vode i kemijskom taloženju u malim postrojenjima za vodoopskrbu, dok se kod većih postrojenja ne upotrebljava zbog financijski isplativije metode vapno-soda. Ionska izmjena, zajedno s kemijskim taloženjem, vodi se kao najbolja dostupna tehnologija za uklanjanje suvišnog barija, kadmija, kroma, nikla i radija iz voda za piće. Također je prikladna i za uklanjanje CN^-, F^-, NO_3^- i SO_4^{2-}.

Ionski izmjenjivači sastoje se od nepokretnih iona koji su vezani čvrstom kovalentnom vezom i od pokretnih iona koji imaju suprotne naboje i lako se otpuštaju, a koji su na nepokretne ione vezani slabim elektrolitskim silama. Prema tome, svaka čestica izmjenjivača je prema vani neutralnog naboja. Tijekom provođenje procesa ionske izmjene, voda protječe kroz nepokretnu kolonu izmjenjivača, na kojoj se odvija proces izmjene iona i koja može biti različite izvedbe. Kada izmjenjivač stupi u kontakt s otopinom iona koji imaju suprotan naboj

od pokretnih iona, ti ioni prodiru u ionski izmjenjivač do uspostave tzv. Donnanove ravnoteže. Ioni na izmjenjivaču, koji su vezani kovalentnom vezom, disociraju pa se izmjena vrši na točno određenim mjestima. Ti ioni mogu biti kiseli (pozitivan naboj) ili bazični (negativan naboj), pa prema tome izmjenjivače dijelimo na kationske i anionske. Izmjena se vrši samo između iona istovrsnog naboja, reverzibilna je i tijekom izmjene se otpušta stehiometrijski ekvivalentna količina istog naboja (Mijatović i Matošić, 2012.). Proces ionske izmjene odvija se do zasićenja aktivnih grupa izmjenjivača protuionima iz otopine, nakon čega se izmjenjivač regenerira pomoću sredstva za eluaciju vezanih protuiona te time prevodi u početni ionski oblik. Sredstva za regeneraciju su različita, ovisno o tipu izmjenjivača koji se želi regenerirati i o procesu obrade voda koja se primjenjuje. Tako se npr. jako kiseli kationski izmjenjivači u Na^+ formi pri procesu mekšanja vode regeneriraju natrijevim kloridom, jako kiseli izmjenjivači u H^+ formi i jako bazni izmjenjivači u OH^- formi pri procesu demineralizacije regeneriraju se klorovodičnom kiselinom odnosno natrijevom lužinom, jako bazni ionski izmjenjivači u kloridnoj ili hidrogenkarbonatnoj formi pri procesu uklanjanja nitrata regeneriraju se natrijevim kloridom ili natrijevim hidrogenkarbonatom, itd. Proces regeneracije može se odvijati na dva načina: istostrujno i protustrujno, ovisno o smjeru toka sredstva za regeneraciju u odnosu na smjer strujanja vodene otopine.

Postoji više podjela ionskih izmjenjivača: prema načinu dobivanja dijelimo ih na anorganske (prirodni alumosilikati i umjetni alumosilikati) i organske (na bazi umjetnih masa) izmjenjivače, prema vrsti naboja koji izmjenjuju dijelimo ih na slabe kationske, slabe anionske, jake kationske, jake anionske te miješane ionske izmjenjivače, prema strukturi tj. poroznosti dijelimo ih na izmjenjivače gel – strukture i makroporozne izmjenjivače dok ih prema veličini zrna ionsko – izmjenjivačke smole dijelimo na monodisperzne i heterodisperzne izmjenjivače.

Cilj primjene ionskih izmjenjivača u pripremi voda je dekarbonizacija vode (uklanjanje karbonatne tvrdoće vode) slabo kiselom izmjenom, mekšanje vode (uklanjanje ukupne tvrdoće vode odnosno kalcijevih i magnezijevih soli) neutralnom izmjenom, mekšanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju vode te demineralizacija vode (uklanjanje soli iz vode).

2.5. Dezinfekcija

Dezinfekcija je postupak uništavanja ili inaktivacije bakterija, virusa i protozoa, odnosno u vodi prisutnih infektivnih mikroorganizama a provodi se s ciljem sprječavanja opasnosti prijenosa epidemija povezanih s pitkom i otpadnom vodom. Ovom metodom se također iz vode uklanjanju i drugi živi organizmi i alge, koji svojim prisustvom u pročišćenoj vodi negativno utječu na njenu kakvoću. Svjetska zdravstvena organizacija procjenjuje da se godišnje u svijetu dogodi više od 1.5 milijun smrtnih slučajeva uslijed obolijevanja ljudi od kolere, trbušnog tifusa, dizenterije, itd. Dezinfekcija vode se obavezno primjenjuje kao preventivna mjera uslijed potencijalne opasnosti za zagađenje vode, izgradnje i upotrebe novih objekata, u kriznim situacijama (poplave i sl.) te kod transporta i skladištenja vode. S obzirom da i neznatno zamućenje smeta pri odvijanju dezinfekcije, uspješno provedena metoda moguća je samo u bistroj vodi, te se može provesti kao jedan u nizu postupaka obrade ili kao jedini postupak obrade vode, osobito u slučaju upotrebe podzemnih voda nepouzdanih u pogledu bakteriološke ispravnosti. Dezinfekcijom se uništavaju i patogeni i fakultativno patogeni asporogeni mikroorganizmi dok se za uništenje sporogenih mikroorganizama primjenjuju druge metode obrade vode. Prilikom primjene postupka dezinfekcije vode važno je imati na umu i neke druge čimbenike, kao što su moguća prilagodba mikroorganizama na nove životne uvjete, moguća sekundarna kontaminacija dezinficirane vode preko cijevi u kojima postoje otporni biofilmovi mikroorganizama te moguća veća opasnost od kemijskog sastava vode ili infekcije uslijed visoke koncentracije dezinfekcijskog sredstva (npr. klor).

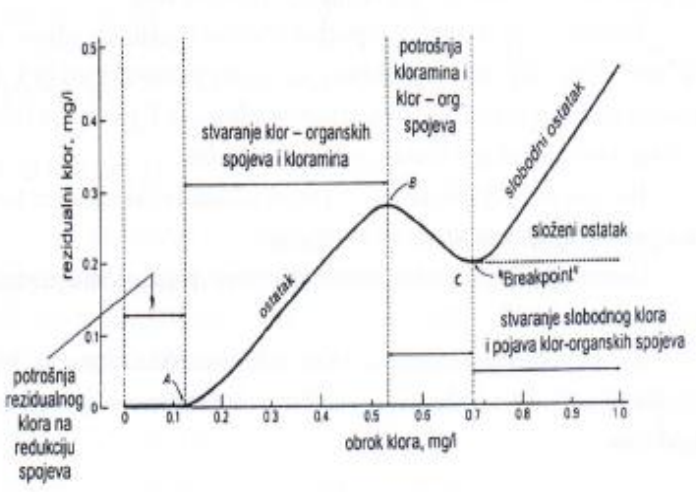
Mikroorganizmi iz vode metodom dezinfekcije se mogu ukloniti na dva načina: primjenom fizikalnih metoda ili primjenom kemijskih metoda. Predstavnici fizikalnih postupaka su: obrada vode grijanjem (ključanjem), ultraljubičastim zračenjem, filtracijom i ultrazvukom. S obzirom da grijanje vode predstavlja energetski skup pristup, takva se obrada koristi samo u hitnim slučajevima. Taloženjem i filtracijom znatno se smanjuje količina mikroorganizama u vodi ali se isti ne uklanjanju potpuno. I dok obrada voda UV svijetlošću predstavlja alternativnu metodu kemijskim metodama, koje su najčešće korištene zbog svoje primarne učinkovitosti te mogućnosti naknadnog djelovanja, budućnost dezinfekcije leži u kombinaciji fizikalnih i kemijskih metoda. Kemijske metode dezinfekcije temelje se na dodatku jakog oksidirajućeg sredstva u vodu koju je potrebno obraditi, pri čemu sredstvo već nakon prve minute kontakta s vodom ili oštećuje međumolekulske veze unutar stanične stijenke mikroorganizama vodeći k raspadu stanice ili difundira u stanicu oštećujući staničnu DNA. Pritom je iznimno važno napomenuti kako idealno oksidirajuće sredstvo za dezinfekciju voda

ne postoji. Predstavnici kemijskih postupaka su: najčešće primjena klora i spojeva na bazi klora, zatim obrada vode ozonom, srebrom i jodom.

2.5.1. Dezinfekcija vode klorom i njegovim spojevima

Bilo da se radi o dezinfekciji manjih količina vode (npr. za domaćinstvo) ili o dezinfekciji većih količina vode (npr. u vodovodnim sustavima), klor i derivati klora su najčešće primjenjivana sredstva za dezinfekciju voda. Na takvu primjenu utjecala je lakoća njihove nabave, mogućnost njihovog duljeg skladištenja i transporta, jednostavnost rukovanja i doziranja te mjerenja koncentracije, itd. Dodavanjem klora i derivata klora u vodu, dio klora troši se na oksidaciju organskih tvari, uključujući mikroorganizme, a preostali dio na oksidaciju anorganskih tvari (željeza i mangana) u vodi. Sukladno navedenome, riječ je o potrebi za klorom. Potreba za klorom definira se kao količina klora, izražena u miligramima po litri, koju je potrebno dodati vodi da bi došlo do pojave rezidualnog klora. Rezidualni klor, prema tome, predstavlja količinu klora, također u miligramima po litri, koja zaostaje u vodi kao višak nakon provedenog postupka dezinfekcije. Prisutnost rezidualnog klora štiti od naknadne kontaminacije, a isto tako je i dokaz da je dezinfekcija vode uspješno izvršena. Dopuštena koncentracija rezidualnog klora u vodi je propisana zakonom, i iznosi maksimalno 0,5 mg/L (Mijatović i Matošić, 2012.). Zbroj potrebe za klorom i rezidualnog klora je tzv. doza klora, koja predstavlja količinu klora u mg/L koju je potrebno dodati vodi kako bi se proveo postupak dezinfekcije.

doza klora = potreba za klorom + rezidualni klor



Slika 1. Prikaz odvijanja procesa kloriranja

Kontrola koncentracije slobodnog rezidualnog klora vrši se standardnim analitičkim metodama: DPD (dietil-*p*-fenilen-diamin) metodom, amperometrijskom titracijom ili priručno pomoću kalijevog jodida i škroba.

Količina sredstva za dezinfekciju, koja se dodaje vodi, ovisi o količini vode koja se želi dezinficirati te o količini aktivnog klora kojeg to sredstvo sadrži. Sam proces dezinfekcije traje minimalno 30 minuta, nakon čega se mjeri koncentracija rezidualnog klora u obrađenoj vodi, te ukoliko se nakon dezinfekcije ne utvrdi prisutnost rezidue, smatra se da proces dezinfekcije nije bio uspješan. Dezinfekcija se zato provodi sve dok ne istekne vrijeme od 30 minuta nakon kontakta klora s vodom, i ne utvrdi se tražena koncentracija rezidualnog klora.

Za dezinfekciju vode kloriranjem koriste se sljedeći spojevi: elementarni klor (Cl_2), klorov dioksid (ClO_2), kalcijev i natrijev hipoklorit ($Ca(OCl)_2$ i NaOCl), kalcijev klorid hipoklorit (CaCl(ClO)) te kloramini i izocijanurati. Dezinfekcijska moć klora, kao i njegovih spojeva, pripisuje se kloru iz hipokloritne kiseline, koja nastaje prilikom otapanja plinovitog klora u vodi dodatkom tekućeg natrijevog hipoklorita ili dodatkom krutog kalcijevog hipoklorita.

Elementarni klor je najraširenije upotrebljavano sredstvo za kloriranje, sadrži 100 % aktivnog klora i dobiva se elektrolizom natrijevog klorida. Obično se transportira u spremnicima pod tlakom, a raspršivanje čistog plinovitog klora iz takvih spremnika je financijski najpovoljniji način prilikom obrade voda u sustavima povećanih kapaciteta. Čimbenici koji ovaj tip dezinfekcije čine uspješnim su temperatura i pH; što je temperatura viša a pH vrijednost vode niža, to je dezinfekcija učinkovitija.

Klorov dioksid je po djelovanju najučinkovitije dezinfekcijsko sredstvo na bazi klora, no to je ujedno i nestabilan plin koji se ne može transportirati niti skladištiti pa se proizvodi na licu mjesta u plinovitom obliku ili kao vodena otopina, prema reakcijama:

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O \quad (4)$$

$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl \quad (5)$$

Količina doziranja klorovog dioksida je između 0,1 i 0,4 mg po litri vode, 2.5 puta je jači oksidans od elementarnog klora, vrijeme dezinfekcije mu je oko 15 minuta a pH vrijednost vode nema utjecaj na njegovu aktivnost.

Hipokloriti djeluju istim kemizmom kao i elementarni klor, no razlikuju se u sadržaju aktivnog klora: natrijev hipoklorit sadrži oko 10-14 % aktivnog klora, kalcijev klorid hipoklorit, ili drugim imenom klorno vapno, sadrži između 25 i 35 % aktivnog klora a kalcijev hipoklorit, ili drugim imenom kaporit, sadrži oko 70 % aktivnog klora.

Kloramini su spojevi koji sadrže više od 25 % aktivnog klora, stabilniji su od hipoklorita te postepeno otpuštaju klor u vodu, što ih čini pogodnima za dezinfekciju vode koja dulje stoji. Postoji više vrsta kloramina (mono-, di- i trikloramini) kao i više načina njihovog doziranja. Jedan od njih je da se vodu, u kojoj se već nalazi amonijak, dozira klor, drugi je da se amonijak i klor doziraju istovremeno a treći je da se vodi dodaju gotovi kloramini. Prednost njihovog korištenja je smanjenje nastanka štetnih organoklornih spojeva, tzv. trihalogenmetana, nastalih reakcijom prirodno prisutnih organskih spojeva u vodi sa slobodnim klorom. Jedan od poznatijih trihalogenmetana je kloroform, koji je izrazito kancerogen.

Izocijanurati su natrijeve soli izocijanurne kiseline, koji otopljeni u vodi daju hipoklorastu i izocijanurnu kiselinu. Upravo zbog prisutne izocijanurne kiseline su stabilniji u vodenoj otopini od drugih preparata na bazi klora te se puno sporije gube iz vode.

Prilikom dezinfekcije vode klorom ili sredstvima na bazi klora, ponekad se provodi i hiperkloriranje. To je postupak prilikom kojeg se u vodu dodaje doza klora u iznosu 20 mg/L, ili više, ovisno o tome koliko je voda koja se obrađuje zagađena. Nakon hiperkloriranja, ili provedene dezinfekcije nakon koje je koncentracija rezidualnog klora viša od propisano dopuštene, obavezno se provodi postupak dekloriranja. Dekloriranje se može izvršiti pomoću vitamina C, natrijevog tiosulfata i SO_2, ali se najčešće vrši pomoću aktivnog ugljena i natrijevog sulfita:

$$Cl_2 + C + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,HCl \quad (6)$$

$$Cl_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl \quad (7)$$

Alternativne metode prilikom dekloriranja su provjetravanje vode te dodatak vitamina C ili vinobrana.

2.5.2. Dezinfekcija vode ozonom

Ozon (O_3) je alotropska modifikacija kisika, iznimno je snažan oksidans i vrlo toksičan plin. Ubraja se među najbolja kemijska sredstva za dezinfekciju vode jer se njegovom primjenom izvrši potpuna dezinfekcija vode, inaktiviraju svi virusi, razgrade i oksidiraju sve organske tvari prisutne u vodi, uklanja boja te poboljšava miris i okus vode. Također, ozon ne mijenja mineralni sastav vode i ne stvara trihalogenmetane, a proizvodi se propuštanjem suhog zraka ili kisika kroz struju pod visokovoltažnim naponom. Uređaji za dobivanje ozona moraju se postaviti na mjestu gdje vodu treba dezinficirati, pa se koriste samo za veće vodovodne sustave ili za bazene za plivanje i ne primjenjuju se za male individualne objekte. Prednost ozona je njegov brz baktericidni učinak, no vrlo je korozivan, opasan za rukovanje te zahtijeva visoke investicijske i pogonske troškove.

2.5.3. Dezinfekcija vode jodom i srebrom

Oba navedena sredstva iznimno su skupa. Dezinfekcija srebrom često se kombinira sa dezinfekcijom bakrom, koji također djeluje baktericidno, ali je sporog djelovanja. Dovoljna koncentracija srebra kao dezinfektanta je 0,015 mg na litru vode jer već pri toj koncentraciji ima antimikrobno djelovanje te izaziva tzv. oligodinamski efekt, kada mala koncentracija iona metala toksično djeluje na stanice nižih organizama. Ova metoda je raširena za dezinfekciju rashladnih voda, za suzbijanje razmnožavanja bakterije *Legionella*, te za dezinfekciju ribnjaka i bazena. Dezinfekcija jodom je slabo primjenjiva zbog njegove visoke cijene, velikog korištenja u farmaceutskoj industriji i rijetkih prirodnih nalazišta. Jodiranje vode vrši se uglavnom u izvanrednim prigodama za dezinfekciju malih količina vode za piće, a jodirati se može i voda u bazenima za plivanje. Kontaktno vrijeme potrebno za dezinfekciju vode jodom je 20 minuta, a 2%-tna otopina joda u vrlo maloj količini je dovoljna za dezinfekciju 1L vode. Velika prednost preparata na bazi joda je što ne reagiraju s organskom tvari prisutnom u vodi, pa je zbog toga njihovo doziranje jednostavnije nego doziranje preparata na bazi klora, s obzirom da nema gubitaka prilikom oksidacije i ne nastaju trihalogenmetani. Danas se jod tek ponegdje koristi za dezinfekciju, i to u obliku tableta na bazi trijodida.

2.5.4. Dezinfekcija vode UV zračenjem

Ultraljubičasto zračenje je osnovni predstavnik fizikalnih metoda dezinfekcije voda. UV zrake dezinficiraju vodu u svega nekoliko sekundi zbog toga što ulaze u bakterijsku stanicu i uništavaju njenu protoplazmu, a dobivaju se pomoću argonsko - živinih lampi ili kvarcnih lampi

sa živinom parom. Lampe se postavljaju u struju vode ili izvan nje, uz napomenu da postavljanje lampe iznad vode može dovesti do njenog pregrijavanja dok njeno postavljanje u vodu dovodi do taloženja vodenog kamenca. Voda koja se obrađuje UV zrakama mora biti potpuno bistra kako bi se omogućilo što bolje zračenje, a najbolje baktericidno djelovanje postiže se primjenom zraka valne duljine od 200 do 295 nm, čime se ubijaju i bakterije i sporogeni mikroorganizmi (Mijatović i Matošić, 2012.). Dezinfekcijski učinak primjenom ove metode ovisi o trajanju odnosno duljini vremena zračenja te o intenzitetu zračenja, čiji je odnos obrnuto proporcionalan, što znači da se jedan učinak postiže duljim vremenom i slabijim intenzitetom zračenja dok se drugi učinak postiže kraćim vremenom i jačim intenzitetom zračenja. Prednosti primjene ove metode su: mala potrošnja energije, jednostavno rukovanje, odsutstvo doziranja kemikalija te održavanje jednakih svojstava i kemijskog sastava vode. Nedostaci su: nepostojanost pouzdanih pokazatelja uspješnosti dezinfekcije, visoka cijena uređaja za njenu uporabu, brzo trošenje UV lampe i nemogućnost zaštite od naknadne kontaminacije vode zbog odsutstva kemikalija. Upravo iz zadnjeg razloga, ova metoda se kombinira s dodatkom potrebne koncentracije rezidualnog dezinfektanta. Dezinfekcija vode UV zračenjem preporuča se za primjenu nakon procesa pročišćavanja vode ili za dezinfekciju podzemnih voda koje su obično čiste.

2.5.5. Dezinfekcija vode toplinom i ultrazvukom

Prokuhavanje vode na temperaturi iznad 60ºC najmanje 20 minuta uzrokuje uklanjanje svih patogenih mikroorganizama iz vode i predstavlja siguran i vrlo jednostavan način dezinfekcije. Jedini nedostatak ove metode jest visoka cijena energije potrebne za zagrijavanje vode, stoga se metoda primjenjuje na manjim količinama vode i to obično za vrijeme posebnih okolnosti.

Ultrazvukom se nazivaju oscilacije u frekvenciji zvuka iznad 20 000 Hz, a koje proizvode kristali nekih supstanci mehanički se deformirajući uslijed djelovanja električnog polja. Materijal koji se najčešće koristi za proizvodnju ultrazvuka su kvarcne ploče. Princip djelovanja metode je tzv. ultrazvučna kavitacija, koja se stvara oko objekta te ga tako izolira od okoline stvarajući lokalni tlak u vrijednosti par desetaka tisuća bara, dok do mehaničkog razaranja mikrobnih stanica dolazi uslijed ultrazvučne oscilacije. Ova metoda uništava životinjske oblike te stanice biljaka, protozoa i mikroorganizama, a utvrđeno je da ubija najviše organizme vidljive okom (kukce, larve, itd.).

Tablica 3. Svojstva dominantnih dezinfektanata koji se koriste u pročišćavanju pitkih voda

Dezinfektant	**Topljivost**	**Rezidualan[a]**	**Germicidni potencijal**	**Raspon cijene[b]**	**Štetni nusprodukti**
Klor	Visoka	Da	Vrlo dobar (pH<7)	1	Da
Kloramin	Visoka	Da	Nepoznat	2	Vjerojatno ne
Klorov dioksid	Visoka	Da	Dobar	4	Da
Ozon	Ograničena	Ne	Najbolji	3	Da, ograničeno
UV svjetlo	n/a	Ne	Nepoznat	?	Nije poznato

Odsutnost rezidualnog dezinfektanta najveći je nedostatak dezinfekcije vode ozonom ili UV svijetlom, no mogućnost nastanka štetnog nusprodukta česta je posljedica dezinfekcije vode kemijskim metodama. Pritom najveći problem čini nastanak trihalogenmetana, koji se želi smanjiti bez da se kompromitira primarni cilj dezinfekcije.

2.6. Noviji postupci kondicioniranja vode

Za uklanjanje boje, mirisa, mikroorganizama i otopljenih organskih tvari, sve se više vrši kondicioniranje vode membranskim postupcima. Te membrane su izrađene od sintetičkog materijala i uz pomoć tlaka uklanjaju nečistoće i neželjene tvari iz vode. Najčešće su u primjeni ultrafiltracija i nanofiltracija, te reverzna osmoza koja se primjenjuje za desalinizaciju morske vode. Zbog cijene i učinka na mikroorganizme, dezinfekcija vode kloriranjem je još uvijek nezamjenjiva ali upravo zbog nastanka štetnih trihalogenmetana su membranski postupci u ubrzanoj primjeni.

2.7. Kontrola kvalitete voda

Kontrole kvalitete voda obuhvaćaju sanitarno – zdravstveni nadzor voda, kao dio lokalnih mjera zaštite voda. U taj nadzor spada terenski nadzor, odnosno nadzor okoliša u kojem se određena voda nalazi, i laboratorijske analize koje obuhvaćaju organoleptičku, bakteriološku i fizikalno – kemijsku a rjeđe biološku i radiološku analizu. U novije vrijeme postavljaju se zahtjevi i za virusološkom analizom vode.

Laboratoriji Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo akreditirani su za provođenje analiza voda, koje se temelje na normi HRN EN ISO/IEC 17025. (izvor: http://www.hzjz.hr/odjel-za-kontrolu-zdravstvene-ispravnosti-voda-i-vodoopskrbu/) Akreditacija laboratorija osigurava postizanje međunarodnih standarda po pitanju tehničke sposobnosti kao i pouzdanosti u kvalitetu rezultata, a područja njihove akreditacije se svakim danom proširuju. Laboratoriji provode fizikalno – kemijske i kemijske analize voda na različite pokazatelje, kao npr. temperaturu, boju, miris i okus, pH-vrijednost, elektrovodljivost, isparni ostatak, sumporovodik, ukupnu tvrdoću, organski ugljik, kisik, fosfor, dušik, hidrogenkarbonate, amonijak, kalcij, kalij, natrij, magnezij, sulfate, fosfate, fenole, nusprodukte dezinfekcije, tenzide, pesticide, različite ugljikovodike, metale, deterdžente, ftalate, i mnoge druge. Također, vrše i mikrobiološke analize kojima ispituju prisutnost različitih štetnika, kao što su npr. ukupni i fekalni koliformi, *Escherichia coli*, enterokoki, broj kolonija (aerobnih bakterija) na 37 °C i 22 °C, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium perfrigens*, *Salmonella*, *Citrobacter*, *Klebsiella*, *Shigella*, *Proteus*, kvasci, plijesni, bakteriofagi, *Legionella*, enterovirusi, hepatitis A, itd. (izvor: http://www.stampar.hr/hr/ispitivanje-voda)



Slika 2. Logo hrvatskog Zavoda za javno zdravstvo

Procesi opisani u prethodim poglavljima koriste se prilikom obrade voda za industrijske potrebe, samim time i za potrebe pivarske industrije U tehnologiji piva voda je jedna od osnovnih sirovina, jer služi za ukomljavanje slada i proizvodnju sladovine. No, koristi se i za druge svrhe: za močenje ječma, transport namočenog ječma iz močionika u klijalište, pranje pogona, opreme i ambalaže, hlađenje sladovine, itd. pa se za svaku tu upotrebu postavljaju drugačiji zahtjevi kvalitete vode. S obzirom da je proces pravljenja piva poznat još od davnina, i vezuje se za drevne civilizacije, karakteristike vode koja se koristi za proizvodnju piva se nekad nisu mogle mijenjati. Danas, primjenom suvremene tehnologije, sastav vode može se korigirati ukoliko onaj izvorni ne zadovoljava potrebama pogona. Osim kemijskog sastava, vrlo bitne stavke vode koja se koristi u pivarstvu su njena bakteriološka ispravnost, bistrina i odsutnost stranih mirisa. Zbog toga se ista dezinficira nekim od prethodno nabrojenih metoda, a u slučaju potrebe i dodatno filtrira kako bi se uklonile čestice mutnoće i sl.

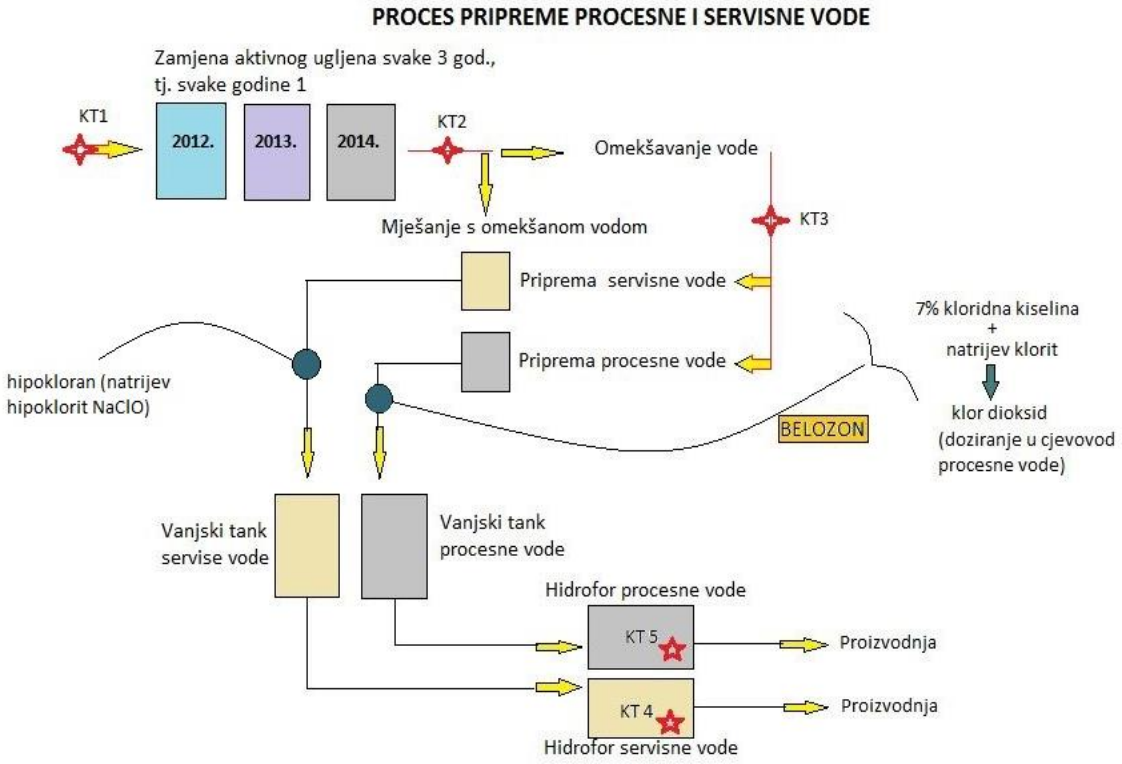
2.8. Obrada, priprema i kontrola kvalitete voda, Carlsberg Croatia

U pivovari se koristi voda iz gradske vodoopskrbne mreže, bez boje, stranih mirisa i okusa. Pogon za obradu i pripremu voda sastoji se od: ulaznog cjevovoda gradske vode dezinficirane klorom, tri spremnika s aktivnim ugljenom, pomoću kojeg se iz vode uklanjaju ukupna tvrdoća, čestice nečistoća, klor i mnogi drugi spojevi, tri ionska izmjenjivača pomoću kojih se vrši dekarbonizacija vode i spremnika za regeneraciju izmjenjivača pomoću kloridne kiseline. Dekarbonizirana voda nakon sva tri izmjenjivača sakuplja se u spremniku dekarbonizirane vode, odakle se protežu dva cjevovoda. U jedan se dozira hipokloran (NaClO), nakon čega voda odlazi u veliki vanjski spremnik te se dio vraća natrag u pogon, u hidrofor servisne vode. U drugi cjevovod aparat naziva "Belozon" istovremeno dozira 7%-tnu kloridnu kiselinu (HCl) i natrijev klorit ($NaClO_2$). Reakcijom tih dvaju spojeva oslobađa se klorov dioksid, koji predstavlja jedno od najsnažnijih i najboljih sredstava za dezinfekciju. Tako dezinficirana voda odlazi u veliki vanjski spremnik te se također dio vode vraća natrag u pogon, u hidrofor procesne vode, odakle se uzimaju uzorci.

Servisna voda predstavlja vodu koja se koristi za CIP sustav čišćenja cjelokupnog pogona (linija, cjevovoda, fermentora, tlačnih tankova) te za ručno čišćenje površina i opreme u pogonu, dok se isključivo procesna voda koristi u primarnoj i sekundarnoj proizvodnji (u varioni za kuhanje piva, na punilici na zapjenjivaču i na ispiranju boca, točnije na svim mjestima gdje voda može doći u kontakt s gotovim proizvodom).

Ulaz gradske vode u pogon pripreme voda predstavlja kritičnu točku 1 (KT 1), omekšana voda na izlazu iz kolona predstavlja KT 2, voda pomiješana iz svih triju kolona predstavlja KT 3 dok hidrofori predstavljaju krajnje kritične točke, i to hidrofor servisne KT 4 te hidrofor procesne KT 5. Analize koje se provode u samom pogonu pripreme voda su mjerenje pH i tvrdoće vode, na svih pet kritičnih točaka. Analize se provode dva puta u smjeni, tri smjene dnevno. Na taj način prati se da li je aktivni ugljen u određenom spremniku potrebno izmijeniti, da li je potrebno izvršiti regeneraciju određene kolone za omekšavanje vode te u konačnici, prilikom analize servisne i procesne vode, da li je cjelokupni proces dao vodu zadovoljavajućih parametara. Mjerenje pH vrijednosti vode provodi se pomoću pH metra, koji se obavezno jednom na početku radnog tjedna baždari u laboratoriju pivovare. Mjerenje tvrdoće vode provodi se tako da se pomoću menzure odmjeri 100 mL uzorka vode koja se želi analizirati, u uzorak se doda jedna pufer tableta (na bazi amonijevog klorida i heksametilentetramina; izrazito nadražujuće i toksično) i pričeka se da se tableta otopi. Zatim se u uzorak doda par kapi 25%-tnog amonijaka, prilikom čega dolazi do intenzivno ružičastog obojenja uzorka. Tako

pripremljeni uzorak se titrira otopinom Titriplex-a do prve promjene boje u zelenkastu. Volumen utrošene otopine Titriplex-a ekvivalent je ukupnoj tvrdoći analiziranog uzorka, te se dobiveni rezultati upisuju u točno propisane liste. Važno je napomenuti da se sva mjerenja moraju provesti uz korištenje zaštitne opreme (rukavice, naočale).



Slika 3. Shema procesa obrade i pripreme voda, Carlsberg Croatia
(Autor: Neda Carević, 08.04.2016.)

Jedna od novije primjenjivanih metoda analiziranja voda u pivovari je i fotometrijska DPD metoda za određivanje udjela slobodnog klora i klorovog dioksida. S obzirom da se koprivnička gradska voda dezinficira klorom a procesna voda u pivovari klorovim dioksidom, spomenuta metoda prati koliki je udio odnosno koncentracija klora i klorovog dioksida u vodi. Temelji se na reakciji uzorka vode sa pufer i reagens otopinama, koje, ukoliko postoji određena količina slobodnog klora odnosno klorovog dioksida, uzrokuju ružičasto obojenje uzorka. Prilikom provođenja ove analize koristi se aparat pod nazivom Dulcotest DT4B.

2.8.1. Kemijske metode analize voda, Carlsberg Croatia

Proces proizvodnje piva obavezno se nadzire u svakom procesnom koraku, kako s fizikalno-kemijskog aspekta karakteristika sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda, tako i mikrobiološku čistoću opreme, cjevovoda, poluproizvoda, kvasca i gotovih proizvoda. To se provodi u kontrolnom laboratoriju pivovare, koji ima određeni direktni i indirektni utjecaj na okoliš. Provodi se kontrola sirovina, međufazna kontrola u proizvodnji kao i kontrola gotovih proizvoda. Laboratorij koprivničke pivovare postoji već dugi niz godina i danas je dio Službe osiguranja kvalitete Carlsberg Croatia, a opremljen je najsuvremenijim uređajima.

Kemijski laboratorij pivovare ne provodi analize vode iz razloga što je Zavod za javno zdravstvo ovlašten za iste. U dogovoru sa supervizorom laboratorija, član Zavoda za javno zdravstvo otprilike jednom u dva mjeseca dolazi u pivovaru (učestalost ovisi o tipu vode koji je potrebno analizirati), uzima uzorke te određene analize provodi na licu mjesta. Kemijski laboratorij pivovare nema potrebnu opremu za provođenje analiza vode, dok se pH i tvrdoća vode redovno kontroliraju u pogonu obrade i pripreme vode.

Laboratorij se fokusira na analize gotovog proizvoda, odnosno piva, radlera i cidera. Pritom se koristi različita oprema kao npr. refraktometar za mjerenje šećera u Brixima, titrator za određivanje kiselosti u Somersby-u i radleru, aparat za određivanje CO_2, aparat za određivanje stabilnosti pjene, aparat za određivanje mutnoće, tresilica za određivanje gorčine, aparatura za destilaciju, spektrofotometar za mjerenje gorčine, boje, VDK, SO_2 i željeza, Alcolyzer, koji je najvažniji u kemiji, za mjerenje alkohola, pH, ekstrakta, RDF-a i gustoće te pH-metar. Osim u gotovom proizvodu, laboratorij vrši i analize BBT-a (bright beer tank) i CBT-a (combined beer tank), dakle proizvoda koji su na vrenju i na odležavanju.



Slika 4. Tresilica

(Autor: Neda Carević, 20.06.2016.)

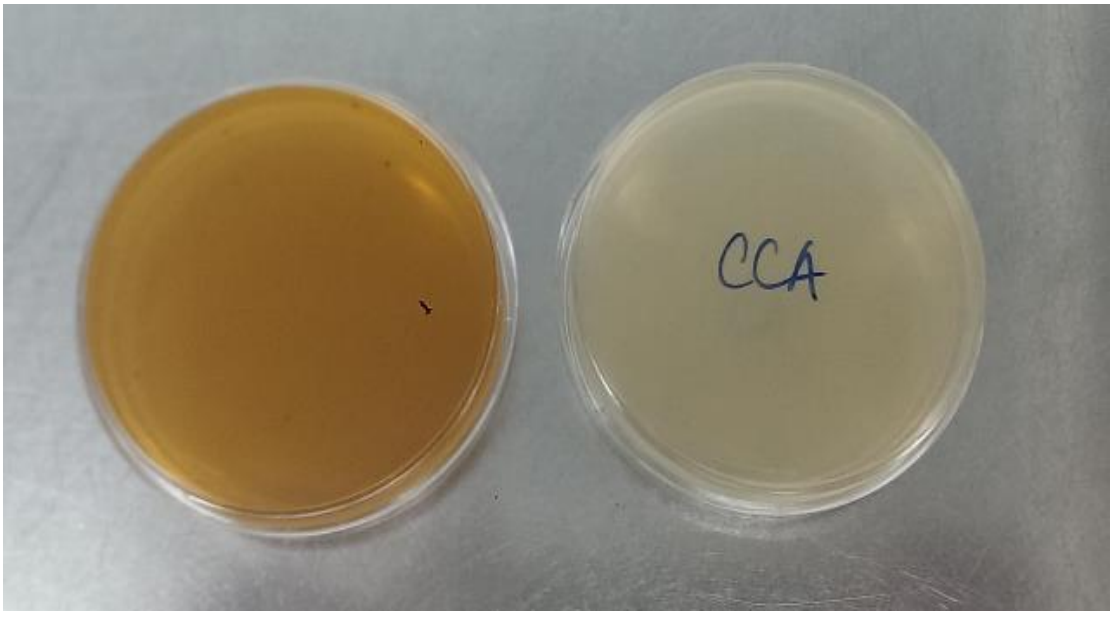


Slika 5. Alcolyzer

(Autor: Neda Carević, 20.06.2016.)

2.8.2. Mikrobiološke metode analize voda, Carlsberg Croatia

Mikrobiološki laboratorij koprivničke pivovare se nalazi na istoj lokaciji kao i kemijski laboratorij, od kojeg je odvojen pleksiglasom. Opremljen je vodenim kupeljima, stupnom mješalicom, inkubatorima (podešenima na 22ºC, 25ºC, 27ºC, 30ºC i 37ºC), stereo mikroskopom, svjetlosnim mikroskopom, Counterom za brojanje stanica kvasca, digestorom, sušionikom, autoklavom te još velikim brojem manjih i većih pomagala bez kojih svakodnevne mikrobiološke analize ne bi bile moguće. Spomenute analize, kako vode tako i gotovih proizvoda, provode se na dnevnoj bazi s ciljem dokazivanja prisutnosti mikroorganizama koji štete pivu i mogu naštetiti ljudskom zdravlju, te njihove klasifikacije na obligatne i štetne. Sve mikrobiološke analize provode se sterilno, u neposrednoj blizini plamenika, kako bi se spriječio doticaj s drugim uzorcima te kako bi se onemogućila kontaminacija uzoraka mikroorganizmima. Kod mikrobiološke analize vrši se određivanje ukupnog broja mikroorganizama, određivanje prisutnosti kvasaca, bakterija i plijesni te određivanje prisutnosti divljih kvasaca. Kod svake primjenjivane metode treba paziti da korišteni pribor i radna podloga budu sterilni jer ukoliko nisu, analize nisu valjane.



Slika 6. UBA i CCA hranjivi agar

(Autor: Neda Carević, 20.06.2016.)

S obzirom da je voda jedan od osnovnih sastojaka za proizvodnju piva, i to najvećim udjelom, velika pažnja posvećuje se analizama i kontroli kvalitete iste, pri čemu se kontrolira i voda koja se koristi za samu proizvodnju piva kao i voda koja uslijed zaostataka na različitim površinama može doći u kontakt s pivom (voda za CIP sustav, ispirne vode nakon čišćenja, ispirne vode iz cisterni u koje se vrši utovar,...). Za analize tih voda koriste se različite hranjive podloge: UBA (Universal Beer Agar) za određivanje ukupnog broja živih mikroorganizama, YEA (Yeast Extract Agar) za određivanje bakterija koje rastu na 22ºC i 37ºC te CCA (Chromogenic Coliform Agar) za određivanje koliformnih bakterija. Svaka od tih podloga, nakon nacijepljenog uzorka, inkubira se na propisano vrijeme i propisanoj temperaturi. Nakon završene inkubacije, promatra se da li je došlo do rasta mikroorganizama. Ukoliko se dogodi rast, daljnjim analizama utvrđuje se o kojim mikroorganizmima je riječ te se o rezultatima izvještavaju nadređena tijela, kako bi se poduzele odgovarajuće mjere sprječavanja daljnjih pozitivnih rezultata.

Metode kojima se analizira procesna voda (voda koja se koristi za proizvodnju piva) su pour plate metoda (metoda zalijevanja) i membranska filtracija. Obje metode provode se u digestoru, u kontroliranoj atmosferi, kako ne bi došlo do onečišćenja uzoraka i hranjivih podloga te križne kontaminacije.

3. Eksperimentalni dio

Svi pokusi opisani u ovom radu, odnosno mjerenja koncentracije spojeva u vodi i ispitivanja kvalitete iste, provedeni su u pivovari Carlsberg Croatia d.o.o., na odjelu obrade i pripreme voda te u mikrobiološkom laboratoriju. Na odjelu obrade i pripreme voda provodilo se mjerenje slobodnog klora i klorovog dioksida u vodi koja se koristi kao sirovina za proizvodnju piva, dok se u laboratoriju ispitivala mikrobiološka ispravnost iste.

3.1. Materijali

Za provedbu mjerenja i laboratorijskih analiza uzeti su svježi uzorci procesne vode iz hidrofora procesne vode, odnosno sa kritične točke 5 iz pogona obrade i pripreme vode. Uz uzorak vode, korišteni su i interni materijali Carlsberg Croatia.

Prilikom mjerenja slobodnog klora i klorovog dioksida u procesnoj vodi korišten je aparat naziva Dulcotest DT4B i njegova priručna oprema, a prilikom laboratorijskih ispitivanja koristile su se otopljene hranjive podloge, Petrijeve zdjelice, plamenik te aparatura i sistem potrebni za provođenje membranske filtracije.

3.2. Metode rada

Kontrola koncentracije slobodnog klora i klorovog dioksida u procesnoj vodi vršila se upotrebom standardne analitičke DPD (dietil-*p*-fenilen-diamin) metode. Laboratorijsko ispitivanje mikrobiološke ispravnosti procesne vode izvršilo se primjenom metoda propisanih na razini Carlsberg grupacije, i to primjenom pour plate metode odnosno metode zalijevanja uzorka vode tekućom hranjivom podlogom te primjenom metode membranske filtracije.

Fotometrijska DPD metoda za određivanje udjela slobodnog klora i klorovog dioksida izvodi se na način da se u priručnu plastičnu kivetu volumena 10 mL doda određena količina pufer i reagens otopine, te se do oznake na kiveti dolije uzorak procesne vode (ne mora biti sterilan). Tako pripremljena kiveta se lagano protrese te umetne u aparat, pazeći pritom da u njoj nema formiranih mjehurića a na njoj ostataka tekućine, prašine ili otisaka prstiju. Također, na poklopcu kivete mora se nalaziti gumeni prsten koji sprječava prodor svjetla u utor za kivetu. Na sve prethodno nabrojeno mora se posvetiti pažnja jer i najmanja smetnja prilikom mjerenja može uzrokovati krive rezultate. Nakon umetanja kivete, pokrene se mjerenje i na displeju aparata nakon par sekundi se pojavi rezultat u ppm (parts per million) ili miligramima po litri spoja kojeg se želi izmjeriti. Pritom je važno napomenuti da se prilikom mjerenja slobodnog

klora aparat mora podesiti na program za mjerenje klora a prilikom mjerenja klorovog dioksida na program za mjerenje klorovog dioksida.

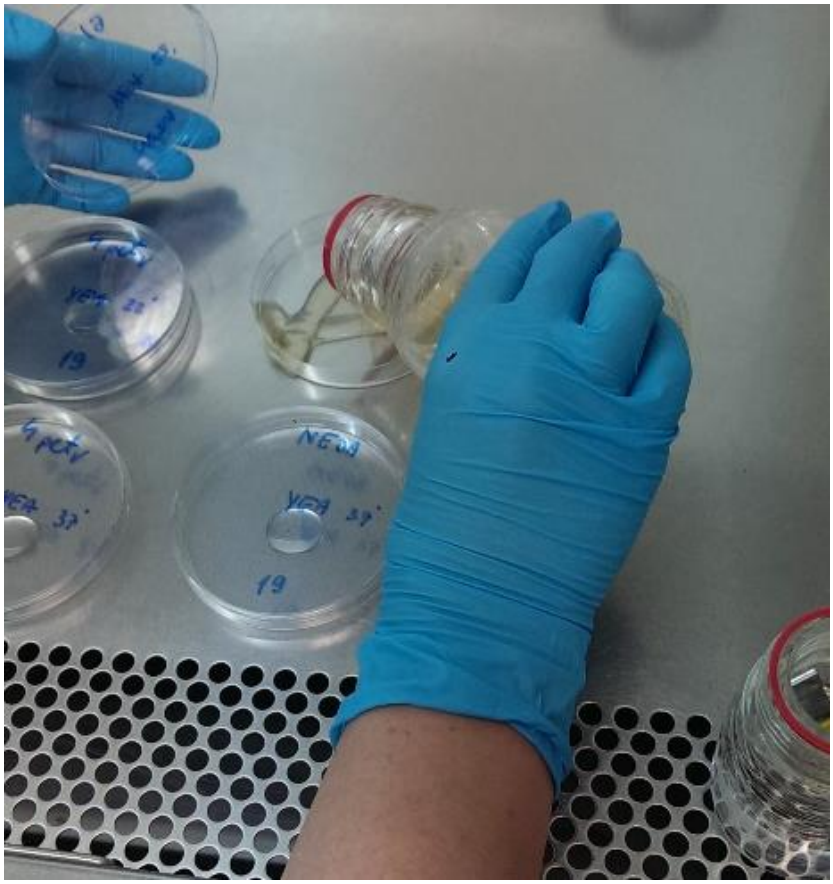


Slika 7. Aparat Dulcotest DT4B
(Autor: Neda Carević, 04.04.2016.)

Kod laboratorijskih metoda je izrazito važno da uzorak vode dolazi iz sterilne bočice. Bočica služi za čuvanje uzoraka, hranjivih podloga i raznih reagensa te uvijek mora biti sterilna. Procesna voda se najprije uzorkuje iz hidrofora procesne vode, i to aseptično, na način da se slavina na hidroforu otvori na 2-3 minute kako bi se isprali eventualni zaostaci vode u cijevi. Slavina se zatim zatvori, polije 96%-tnim etanolom i zapali kako bi se sterilizirala. Plamen se ugasi, slavina se otvori i pusti da se ohladi dok se mlaz vode ustabili, te se u sterilnu bočicu uzme uzorak volumena malo više od 200 mL.

U laboratoriju se prvo radi metoda zalijevanja, za koju su potrebne dvije veće sterilne Petrijeve zdjelice (90 mm), plamenik i pipetor sa sterilnim nastavcima. Metoda se provodi u digestoru, prethodno prebrisanom 96%-tnim etanolom, u kontroliranoj atmosferi. Bočica s uzorkom se otvori, grlo boce se dobro spali na plameniku te se pomoću pipetora prenese po 1 mL uzorka vode u svaku sterilnu Petrijevu zdjelicu. Uzorak se zatim zalije sa cca. 15-25 mL

sterilne, otopljene i temperirane YEA hranjive podloge. Petrijeve zdjelice se zatvore te se njihov sadržaj nježnim kružnim pokretima dobro homogenizira i ostavi da se stvrdne. Svaka zdjelica se prikladno označi te se jedna inkubira u aerobnim uvjetima na 37ºC i dva dana, a druga također u aerobnim uvjetima na 22ºC i tri dana, obje u naopakom položaju. Nakon završene inkubacije podloga se promatra u svrhu detektiranja eventualno izraslih kolonija.



Slika 8. Pour plate metoda analize vode

(Autor: Neda Carević, 19.04.2016.)

Membranska filtracija je laboratorijska filtracijska metoda koja se, između ostalog, koristi za utvrđivanje prisutnosti *Escherichie coli* i drugih koliformnih bakterija u uzorcima vode. Ovom metodom, između ostalog, analizira se i voda za konzumaciju te je prikladna za analizu vode koja sadrži vrlo mali broj bakterija. Oprema potrebna za provedbu ove metode je: držač za sterilne lijevke, sistem za membransku filtraciju, sterilni plastični lijevci (350 mL), vakuum boca i vakuum pumpa, 96%-tni etanol i manja Petrijeva zdjelica (u kojoj je stvrdnuti CCA agar). Metoda se provodi u digestoru, u kontroliranim uvjetima. Cjelokupna oprema montira se i spoji s vakuum pumpom, te se pumpa uključi. Vrh pincete potopi se u alkohol, spali, te se pomoću nje filtar prenese na držač. Zatim se na isti postavi lijevak te se u lijevak ulije 100 mL uzorka vode. Nakon što se uzorak profiltrirao, ukloni se lijevak te se pincetom, prethodno potopljenom u alkohol i spaljenom, filtar odstrani s držača i nacijepi na Petrijevu zdjelicu sa CCA agarom. Petrijeva zdjelica se adekvatno označi, te u naopakom položaju inkubira u aseptičnim uvjetima na 36±2ºC, na jedan dan. Nakon završene inkubacije, Petrijeva zdjelica prvo se promatra pod stereo mikroskopom gdje se kontrolira eventualni rast kolonija mikroorganizama. U slučaju da postoji rast, radi se razmaz kolonije na predmetnom stakalcu (na koji je prethodno dodana kap sterilne vode) koji se prekrije pokrovnim stakalcem te se pod svjetlosnim mikroskopom detektira vrsta mikroorganizma. Ukoliko je potrebno, izvrši se i metoda bojanja bakterija po Gramu.



Slika 9. Sistem za membransku filtraciju
(Autor: Neda Carević, 21.06.2016.)

4. Rezultati

U tablicama 4. i 5. prikazane su izmjerene koncentracije pojedinih spojeva u procesnoj i servisnoj vodi koprivničke pivovare. Mjerenja izvršena pomoću aparata Dulcotest DT4B pokazala su da se u procesnoj vodi nalaze značajne količine klorovog dioksida, što odgovara dezinfekciji procesne vode klorovim dioksidom, dok minimalne količine slobodnog klora ukazuju na standardnu grešku aparata. Što se tiče servisne vode, mjerenja su pokazala minimalne količine klora i klorovog dioksida, što je očekivano s obzirom da se servisna voda u koprivničkoj pivovari ne dezinficira niti klorom niti klorovim dioksidom već hipokloranom.

Tablica 4. Rezultati mjerenja slobodnog klora i klorovog dioksida u procesnoj vodi

Datum	Procesna voda	
	Cl_2 [ppm]	ClO_2 [ppm]
uto, 5.4.2016.	0,02	0,15
sri, 6.4.2016	0,03	0,17
čet, 7.4.2016	0,02	0,18
pet, 8.4.2016	0,02	0,18
pon, 11.4.2016.	0,01	0,16
uto, 12.4.2016.	0,02	0,18

Tablica 5. Rezultati mjerenja slobodnog klora i klorovog dioksida u servisnoj vodi

Datum	Servisna voda	
	Cl_2 [ppm]	ClO_2 [ppm]
uto, 5.4.2016.	0,02	0,05
sri, 6.4.2016	0,02	0,05
čet, 7.4.2016	0,02	0,04
pet, 8.4.2016	0,01	LOW
pon, 11.4.2016.	0,02	0,01
uto, 12.4.2016.	0,01	0,01

Laboratorijske analize iste vode, koje se provode jednom mjesečno, nakon završene inkubacije nisu pokazale rast na hranjivim podlogama, što je prikazano na slici 10. Takav rezultat potvrđuje mikrobiološku ispravnost procesne vode pa, sukladno tome, nije bilo potrebno vršiti daljnja ispitivanja.



Slika 10. Procesna voda na YEA hranjivoj podlozi nakon inkubacije

Kako je prethodno napomenuto, Hrvatski zavod za javno zdravstvo ovlašten je za provođenje kako kemijskih tako i mikrobioloških analiza voda koje se u koprivničkoj pivovari koriste u različitim fazama proizvodnje. U slučaju procesne vode, uzorci od strane Zavoda za javno zdravstvo uzimaju se jednom u tri mjeseca. U tablicama 6. i 7. prikazan je dio rezultata ispitivanja procesne vode, uzete sa kritične točke 5, provedenih od strane Zavoda.

Tablica 6. Dio rezultata ispitivanja zdravstvene ispravnosti procesne vode Carlsberg Croatia

Naziv parametra	Metoda	Mjerna jedinica	Rezultat	MDK**	Ocjena ispravnosti
Boja	SM 2120 C (21.izd.,2005)	mg/PtCo skale	<5	<20	DA
Mutnoća	HRN EN ISO 7027:2001	NTU	0,28	<4	DA
Miris	HRN EN 1622:2008	bez			DA
Okus	HRN EN 1622:2008	bez			DA
Vodikov sulfid	SM 4500-S2- I (21.izd.2005)-prilagođeno	mg/L H_2S	<0,005		DA
Slobodni rezidualni klor	HRN EN ISO 7393-2:2001	mg/L Cl_2	0,11	0-0,5	DA

Tablica 7. Dio rezultata ispitivanja mikrobiološke ispravnosti procesne vode Carlsberg Croatia

Naziv analitičkog pokazatelja	Metoda	Jedinica mjere	Kriterij	Vrijednost
Escherichia coli	HRN EN ISO 9308-1:2000/I. 1:2008/Coliler	broj / 100 mL	0	0
Enterokoki	HRN EN ISO 7899-2:2000	broj / 100 mL	0	0
Broj kolonija na 22°C	HRN EN ISO 6222:2000	broj / 1 mL	100	6
Broj kolonija na 37°C	HRN EN ISO 6222:2000	broj / 1 mL	20	0
Ukupni koliformi	HRN EN ISO 9308-1:2000/I. 1:2008/Coliler	broj / 100 mL	0	0

Rezultati za pokazatelje koji su određivani u analiziranom uzorku odgovaraju maksimalno dopuštenim koncentracijama iz Priloga I Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analiza vode za ljudsku potrošnju (NN br. 125/13 i 141/13).

5. Rasprava

Za svaku individualnu metodu, koja se u koprivničkoj pivovari koristila prilikom mjerenja i laboratorijskih analiza, postoje točno određeni rezultati koji se očekuju, a koji su propisani COM – om (Carlsberg Operating Manual). Na primjer, za pour plate metodu mikrobiološke analize, ovisno o uzorku, može biti propisan broj kolonija izraslih na hranjivoj podlozi ili klasifikacija izraslih mikroorganizama, za metodu membranske filtracije također može biti propisana vrsta mikroorganizama koja se smije formirati na hranjivoj podlozi tijekom inkubacije, i slično.

Prema zahtjevima COM – a, procesna voda koja se koristi kao sirovina za proizvodnju piva mora biti prikladna za piće, sigurna u pogledu mikrobiološke ispravnosti, oslobođena svih onečišćenja i dezinficirana klorovim dioksidom umjesto klorom. Razlozi takve dezinfekcije su što je klorov dioksid učinkovitiji dezinficijens od klora, od kojeg uzrokuje manje organoleptičkih smetnji (ne uzrokuje neugodan okus i miris vode), u odnosu na klor je znatno topljiviji no istovremeno vrlo nestabilan i lako se može ukloniti iz razrjeđenih vodenih otopina minimalnom aeracijom ili pomoću ugljičnog dioksida. Međutim, glavni razlog dezinfekcije procesne vode klorovim dioksidom je taj što klor u procesu proizvodnje piva može uzrokovati jako štetne posljedice. Osim što je vrlo otrovan spoj, uzrokuje neugodan okus i miris piva, kvari ga te "ubija" kvasac, tj. lijepi se na stanice kvasca te im ne dopušta da provriju sladovinu.

S obzirom da se u pivovari koristi klorirana voda iz gradskog vodoopskrbnog sustava koja prolazi kroz kolone aktivnog ugljena, a koje na sebe vežu sve nečistoće i spojeve prisutne u vodi, krajnji rezultat je omekšana voda oslobođena između ostalog od klora i spojeva na bazi klora. Nakon dezinfekcije te vode klorovim dioksidom, DPD metoda bi trebala pokazati veliku koncentraciju tog dezinfekcijskog sredstva, dok slobodni klor ne bi smjela detektirati.

Mjerenja slobodnog klora i klorovog dioksida u procesnoj vodi pomoću aparata Dulcotest DT4B pokazala su očekivane rezultate, koji su u skladu s rezultatima mjerenja provedenih u laboratoriju i pogonu obrade i pripreme voda koprivničke pivovare pomoću istog i sličnih aparata. Mikrobiološke analize procesne vode, provedene u mikrobiološkom laboratoriju pivovare, nisu pokazale nikakav rast na hranjivim podlogama nakon propisane inkubacije, te su takvi rezultati u skladu s rezultatima dobivenim od strane laboratorija hrvatskog Zavoda za javno zdravstvo. To potvrđuje mikrobiološku ispravnost, što se očekuje od vode koja se koristi kao jedna od osnovnih sirovina za proizvodnju piva.

Prema svim dobivenim rezultatima može se zaključiti kako je voda u koprivničkoj pivovari, koja se koristi za proizvodnju i doradu piva, vrlo visoke kakvoće.

6. Zaključak

Voda za potrebe industrije uglavnom mora biti više kvalitete nego voda za piće. Pritom se ne misli samo na vodu koja ulazi u sastav prehrambenog proizvoda, nego i na vodu koja služi kao otapalo, rashladna voda, voda za napajanje kotlova, i sl.. Za svaki navedeni tip vode postavljaju se specifični zahtjevi s obzirom na sastav soli, količinu organskih tvari, otopljenih plinova, itd. Zbog toga se prilikom obrade voda u industriji koriste metode opisane u ovom radu. U tehnologiji proizvodnje piva, voda se primarno koristi kao sirovina (89-93% vode u proizvodu), te za ispiranje ekstrakta iz tropa, hlađenje sladovine, pripremu naplavnog filtera piva, pasterizaciju piva, pranje i dezinfekciju tehničko tehnološke opreme i radnih površina, održavanje opće higijene, pranje i dezinfekciju ambalaže, proizvodnju pare, kondenzaciju amonijaka u rashladnim postrojenjima, hlađenje zračnih i amonijačnih kompresora i dr. Pritom je vrlo važno voditi računa o načinu izvođenja procesa dezinfekcije te o kontroli kvalitete vode koja se koristi u pogonu, kako bi se na vrijeme znalo reagirati u slučaju pojave problema.

U ovom radu obuhvaćene su fizikalno – kemijske metode obrade voda, metode kontrole kvalitete voda, tehnologija obrade vode unutar pivovare Carlsberg Croatia d.o.o. te mikrobiološke metode ispitivanja kvalitete vode, koje su u Službi osiguranja kvalitete Carlsberg Croatia d.o.o.

Pogon obrade i pripreme voda, kao i laboratorij pivovare, vrše svakodnevna mjerenja i analize voda, poluproizvoda, gotovih proizvoda te nusproizvoda u proizvodnji piva. Na temelju dobivenih rezultata imaju obvezu na vrijeme reagirati u slučaju bilo kakvih rezultata koji nisu u skladu s normama, kako bi se spriječili veći incidenti.

LITERATURA

1. Ball, P. (2004.): H_2O Biografija vode, Izvori, Zagreb
2. Interna dokumentacija Carlsberg Croatia d.o.o.
3. Jahić, M. (1990.): Priprema vode za piće, Novi Sad
4. Koroč, V. (1962.): Tehnologija vode, Zagreb
5. Mayer, D. (2004): Voda od nastanka do upotrebe, Prosvjeta, Zagreb
6. Mijatović, I., Matošić M. (2012.): Tehnologija vode, Interna skripta, Prehrambeno-biotehnološki fakultet , Zagreb
7. Stanojević, M. (2009.): Tretman pijaće vode, Građevinska knjiga d.o.o., Beograd
8. Tedeschi, S. (1997.): Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb
9. Valić, F., i sur. (2001.): Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada, Zagreb
10. Carlsberg Croatia d.o.o., www.carlsberg.hr, pristupljeno 11.06.2016.
11. Hrvatski zavod za javno zdravstvo, http://www.hzjz.hr/odjel-za-kontrolu-zdravstvene-ispravnosti-voda-i-vodoopskrbu/, pristupljeno 24.08.2016.
12. Nastavni zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, http://www.stampar.hr/hr/ispitivanje-voda, pristupljeno 24.08.2016.
13. Tehničko – tehnološko rješenje Carlsberg Croatia d.o.o., http://www.mzoip.hr/doc/tehnicko-tehnolosko_rjesenje_64.pdf, pristupljeno 24.08.2016.
14. Wikipedia, https://hr.wikipedia.org/wiki/Aktivni_ugljen, pristupljeno 20.08.2016.

POPIS PRILOGA

Popis slika:

1. Prikaz odvijanja procesa kloriranja 11
2. Logo hrvatskog Zavoda za javno zdravstvo 17
3. Shema procesa obrade i pripreme voda, Carlsberg Croatia 20
4. Tresilica 22
5. Alcolyzer 22
6. UBA i CCA hranjivi agar 23
7. Aparat Dulcotest DT4B 26
8. Pour plate metoda analize vode 27
9. Sistem za membransku filtraciju 28
10. Procesna voda na YEA hranjivoj podlozi nakon inkubacije 30

Popis tablica:

1. Prikaz količina reagensa potrebnih u metodi vapno – soda 7
2. Prikaz stehiometrijskih reakcija u metodi vapno – soda 7
3. Svojstva dominantnih dezinfektanata koji se koriste u pročišćavanju pitkih voda 16
4. Rezultati mjerenja slobodnog klora i klorovog dioksida u procesnoj vodi 29
5. Rezultati mjerenja slobodnog klora i klorovog dioksida u servisnoj vodi 29
6. Dio rezultata ispitivanja zdravstvene ispravnosti procesne vode Carlsberg Croatia 31
7. Dio rezultata ispitivanja mikrobiološke ispravnosti procesne vode Carlsberg Croatia 31