

Problemi s vodom za piće u Zrenjaninu

Kvalitet zrenjaniske vode

Problemi s vodom za piće u Zrenjaninu stari su koliko i zrenjaninski vodovod. Samo se o tome dugo nije vodilo računa, niti se o tome govorilo. Tek 2004. godine, donošenjem odluke o zabrani upotrebe vode za piće u Zrenjaninu, počelo je da se razmišlja o rešavanju ovog dugogodišnjeg problema. Odluka o zabrani doneta je zbog značajno povećane koncentracije arsena u vodi za piće. Ali, problem nije samo u značajno povećanom sadržaju arsena jer još nekoliko važnih parametara značajno premašuje maksimalno dozvoljene vrednosti (MDV, odnosno MDK = maksimalno dozvoljene koncentracije, kako stoji u Pravilniku). Sve to, odnosno ukupni hemijski sastav zrenjaninske vode za piće, veoma otežava rešavanje ovog problema. A da bi se sagledali svi problemi, neophodno je da se najpre pogleda hemijski sastav ove vode i da se daju neka objašnjenja o svim tim parametrima.

Tabela 1. Hemijska analiza vode iz vodovoda u Zrenjaninu (podaci iz 2004. i 2020. godine)

Parametar	Jedinice	ZR (2004.)	ZR (2020.)	MDK*	MDK**
NH ₄	mg/l	1,21	1,23	0,1	0,5
Na	mg/l	216,4	/	150	200
Fe(II)	mg/l	<0,02	/	0,3	0,3
Fe(III)	mg/l	0,63	0,35		
As	mg/l	0,16	0,11	0,01	0,01
Utrošak KMnO ₄	mg/l	174	40,4	8	12
boja	Stepen Co/Pt skale	45	45	5	5

* Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ 42/98)

** Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ 42/98, 44/99, Sl. glasnik RS 28/2019)

U Tabeli 1. dati su samo parametri čije su vrednosti značajno veće od dozvoljenih prema tada važećem Pravilniku. Vrednosti parametara koji su iznad dozvoljenih (MDK = maksimalna dozvoljena koncentracija ili MDV = maksimalno dozvoljena vrednost) označeni su zadebljanim (**bold**) brojevima.

Ono što je zakonodavac uradio izmenom Pravilnika izvršenom 17.04.2019. (Službeni glasnik RS 28/2019) malo olakšava rešavanje dva parametra (amonijaka i sadržaja organske materije).

Boja vode, žućkasto-braonkasta, koja je značajno veća (9 puta) od dozvoljene potiče od povećanog sadržaja **huminskih materija**. U isto vreme povećani sadržaj humina utiče i na povećanje **utroška KMnO₄ (kalijum permanganata)**, koji je mera za ukupni sadržaj organskih materija, što se vidi i iz Tabele 1. Rezultat za ovaj parametar, iskazan u izveštaju iz 2020. godine je, verovatno, mnogo manji od stvarnog (upoređen s našim rezultatom iz 2004. god.) jer je reč o greški metode kod određivanja tako velikih vrednosti utroška kalijum permanganata. Osim što daju boju vodi za piće, utiču i na njen ukus, a poseban problem predstavlja to što su humini pogodno tlo za razvoj baktetrija i građenje biofilma u sistemu za razvođenje vode, a njihovo taloženje dovodi do začepjenja sistema za filtraciju vode, kao i cevovoda. Huminske materije

možu da vezuju različite katjone. One nisu otrovne, ali njihovo prisustvo (kao i prisustvo nekih sličnih organskih materija) u vodi za piće je veoma štetno jer pri dezinfekciji vode hlorom dolazi do stvaranja veoma štetnih i opasnih jedinjenja, tzv. trihalometana i hlorovane sirćetne kiseline, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Jedinjenja nastala iz humina, pri upotrebi hlora kao dezinfekcionog sredstva, čak i pri kratkotrajnom izlaganju dovode do pojave vrtoglavice, glavobolje, kao i do problema u centralnom nervnom sistemu. Zbog toga je neophodno uklanjanje humina iz vode piće. Oni se iz vode za piće uklanjaju koagulacijom i flokulacijom, a mogu da se uklone i filtracijom kroz membrane. Ukupna koncentracija trihalometana našim Pravilnikom je ograničena na 0,1 mg/l, a hlorovane sirćetne kiseline na 0,05 mg/l.

U starom Pravilniku MDK (MDV) vrednost za utrošak kalijum permanganata bila je 8 mg/l. Osim toga, uz ovu vrednost stajala je i sledeća napomena: „**Vode čija je potrošnja KMnO_4 iznad 8 mg/l ne smeju se hlorisati, a moraju se koristiti drugi načini dezinfekcije.**“ U novom Pravilniku (iz 2019. god.) ova vrednost je povećana na 12 mg/l. Ali, ono što je potpuno nerazumljivo jeste da je izbrisana napomena o zabrani upotrebe hlora kao dezinfekcionog sredstva kod voda s velikim sadržajem organskih materija. Ovo je potpuno nerazuman potez koji nema utemeljenje u stručnoj literaturi. Zakonodavac se rukovodio najpre, uštedama u proizvodnji vode za piće, koje nisu zanemarljive, a koje će najviše da koriste vodovodima u Vojvodini. Imajući na umu sve što je napred rečeno o tome šta se događa pri dezinfekciji hlorom vode koja sadrži huminske materije, ovakav potez zakonodavca je u najmanju ruku čudan. Još čudnije je što je Vodovod u Zrenjaninu vršio i još uvek vrši dezinfekciju vode hlorom, iako su znali i znaju da u toj vodi ima dosta humina. Postoje barem dva razloga zbog kojih to ne treba da se radi: (1) humini reaguju s hlorom i dolazi do stvaranja veoma štetnih i opasnih jedinjenja, tzv. trihalometana i hlorovane sirćetne kiseline, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena; (2) zbog toga što humini troše hlor jer reaguju s njim, dolazi do značajnog smanjenja koncentracije hlora, pa voda ne biva dezinfikovana, čak ni uz povećano doziranje hlora. Osim toga, huminske materije mogu da vezuju katjone i time otežavaju njihovo uklanjanje.

Amonijak u vodi za piće ne mora uvek da bude fekalnog porekla, već može da potiče i od razlaganja organske materije (koja sadrži azot). On može da se nađe u slojevima bogatim huminskim materijama, gvožđem ili u šumama. Zrenjaninska voda bogata je organskim materijama, pa odatle i povećani sadržaj amonijaka. Prisustvo amonijaka može da utiče na miris i na ukus vode, ali i na smanjenje efikasnosti dezinfekcije, ako je sadržaj amonijaka veći od 0,2 mg/l jer amonijak reaguje s hlorom (koji se koristi za dezinfekciju vode). Čak 68% hlora može da reaguje sa amonijakom, pa je toliko manje hlora za dezinfekciju. Amonijak može da se javlja u dva oblika: (1) kao slobodni amonijak (NH_3) ili kao amonijum hidrosidni jon (NH_4^+) kad se amonijak rastvori u vodi, a količina jednog ili drugog oblika zavisi od temperature i od pH (kiselosti ili alkalnosti) vode. Pri pH vode 8 (a pH zrenjaninske vode je 8,01-8,30) odnos amonijaka prema amonijum jonu je 1:30. To znači da je u zrenjaninskoj vodi uglavnom prisutan amonijum jon. To je, u neku ruku, i bolje jer bi u kiseljoj sredini ovaj odnos bio u korist slobodnog amonijaka, a on bi s hlorom, kao dezinfekcionim sredstvom, gradio hloramin. Amonijak, inače, u ovako malim koncentracijama nije otrovan, niti je štetan po zdravlje. Ograničenje koncentracije amonijaka

u vodi za piće najvećim delom potiče od mogućnosti da se, pri dezinfekciji vode hlorom, nagradi hloramin.

Gvožđe može da se javi u dva oblika, kao dvovalentno (Fe^{2+}) ili kao trovalentno (Fe^{3+}). Dvovalentno gvožđe je rastvorno u vodi i voda je bistra, odnosno prisustvo dvovalentnog gvožđa ne menja boju vode. U prisustvu vazduha (kiseonika) dvovalentno gvožđe prelazi u trovalentno koje je nerastvorno u vodi, a crvenkasto-braonkaste je boje. Već 0,04 mg/l vode dvovalentnog gvožđa može da se oseti po ukusu, a u dosta mineralizovanoj vodi (sa oko 500 mg/l ukupnih minerala) ta granica je 0,12 mg/l. Smatra se da je koncentracija gvožđa od 0,3 mg/l praktično neprimetna. Gvožđe nije opasno po zdravlje, a uzima se da je najveći problem s gvožđem u vodi boja koja može da se pojavi. Gvožđe daje vodi ukus metala, a pri kuvanju čaja ili kafe u takvoj vodi javlja se tamno crvenkasta do crnkasta boja. Povrće skuvano u gvožđevitoj vodi je tamnije crvenkasto. Već pri koncentracijama od 0,3 mg/l na sudovima ili na vešu ostaju crvenkasto-braonkaste mrlje koje se teško uklanjaju.

Arsen u vodi za piće

Arsen, koji se najčešće pominje kao jedini problem zrenjaninske vode (iako to nije jedini problem), je dosta rasprostranjen u Zemljinoj kori. Prosečna koncentracija arsena je 1,8 mg/kg i on je 51. element po zastupljenosti. Njegova prosečna zastupljenost u litosferi je 0,2-15 mg/kg, u zemljištu <15 mg/kg, u atmosferi 0,02-2,8 ng/m³ i u vodi <10 µg/l. Ali, koncentracija arsena može da bude i značajno veća. Tako u slojevima glina može da ga bude i oko 900 mg/kg, u naslagama gvozdene rude 1-2.900 mg/kg, a u mestima bogatim organskim materijalom 1-10.000 mg/kg. U zrenjaninskoj vodi arsen potiče sa mesta bogatih organskim materijama, što može da se zaključi i na osnovu povećanog sadržaja huminskih materija u ovoj vodi. Prisustvo povećanih koncentracija arsena u podzemnim vodama (koje se najčešće koriste za dobijanje vode za piće) poznato je u mnogim zemljama. Tako se, na primer, u Mađarskoj u podzemnim vodama arsen nalazi u koncentracijama 1-174 µg/l, u Finskoj 17-980 µg/l, u SAD (Nju Džersi) 1-1.760 µg/l, u Meksiku 8-624 µg/l, u Čileu 470-770 µg/l, u Bangladešu 10-1.000 µg/l, u Indiji 193-737 µg/l itd.

Arsen se, inače, unosi u organizam kroz vodu za piće (ako je sadržaj arsena u vodi manji od 50 µg/l) oko 70 µg/dan neorganskog arsena, kroz vazduh (udisanjem) oko 1 µg/dan neorganskog arsena, kao i kroz hranu 12-14 µg/dan neorganskog arsena. Pri tome se arsen najviše zadržava u sledećim organima u organizmu: u aorti (550 µg), u nadbubrežnoj žlezdi (327 µg), u mozgu (76,3 µg), u bubrezima (129 µg), u jetri (129 µg), u plućima (104 µg), u pankreasu (154 µg), u koži (153 µg).

Problemi koji nastaju u organizmu zbog povećanog unosa arsena mogu da budu nekancerogene promene (bolesti) i kancerogene. Od nekancerogenih bolesti najčešće se javljaju zadebljanje i promene boje na koži, bol u stomaku, mučnina, povraćanje, dijareja, utrnulost ruku i nogu, delimična paraliza i slepilo. Osim toga, arsen izaziva i oštećenja kardiovaskularnog i cerebrovaskularnog sistema, nervnog i imunog sistema. On je i otrovan za reproduktivne organe, embriotoksičan je, teratogenotoksičan (oštećuje plod) i genotoksičan (razvojna toksičnost). Osim toga, arsen je kancerogen (pluća, koža, jetra, slezina, reproduktivni sistem, bubrezi, bešika, nosna šupljina, prostata). Dugotrajno trovanje arsenom može da dovede i do

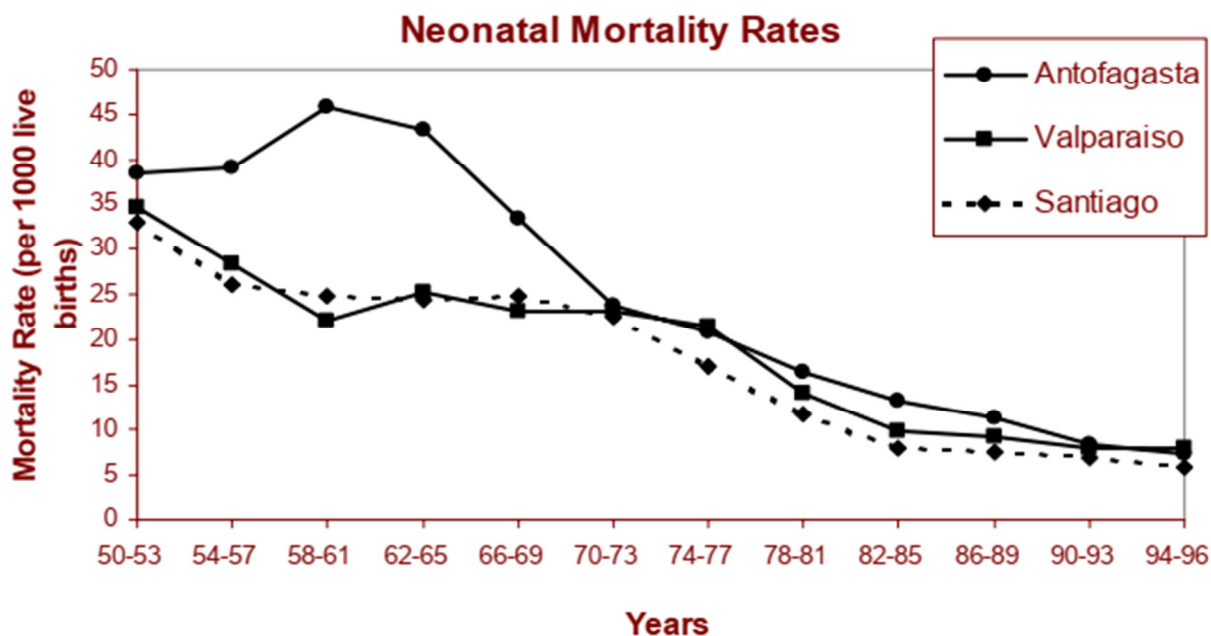
dijabetesa tipa 2. Zbog svega toga koncentracija arsena u vodi za piće ograničena je, preporukom Svetske zdravstvene organizacije (SZO), na 0,01 mg/l (10 µg/l), a to i naš Pravilnik propisuje.

Međunarodna agencija za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer - IARC*) klasifikovala je arsen u grupu 1 kancerogenih supstancija. Od 2010. godine zagađivanje vode za piće arsenom postao je jedan od svetskih problema jer je ogroman broj ljudi širom sveta ozbiljno obolevao zbog korišćenja vode za piće s velikim sadržajem arsena. Posebno teška situacija bila je u Bangladešu gde je zabeležen veliki broj slučajeva raka pluća, bešike, kože i bubrega, ishemija srca, kao i dijabetes. 1991. godine zabeleženo je 9.136 smrtnih slučajeva (na oko 87 miliona stanovnika), kao i oko 200.000 invalida. Sve to bila je posledica korišćenja vode za piće u kojoj je koncentracija arsena bila veća od 50 µg/l (0,05 mg/l). Ovako teška situacija navela je SZO da napravi poseban program za rešavanje problema vode za piće u Bangladešu. Studija iz 2012. godine pokazala je da je oko 20 miliona ljudi koristilo vodu za piće s koncentracijom arsena većom od 50 µg/l (0,05 mg/l), što je u to vreme bio nacionalni standard za vodu za piće. Posledice korišćenja ovako zagađene vode za piće arsenom bile su zabrinjavajuće: umrlo je oko 24.000 ljudi koji su koristili vodu za piće s koncentracijom arsena većom od 50 µg/l (0,05 mg/l) i još oko 19.000 ljudi koji su koristili vodu za piće koja je sadržavala između 10-50 µg/l (0,01-0,05 mg/l). Međunarodni standardi za arsen u vodi za piće, ustanovljen 1958. godine, dozvoljavao je najviše 200 µg/l (0,20 mg/l). Kako su rasla saznanja o otrovnosti arsena, tako se ova vrednost i smanjivala. Tako je standardom iz 1963. godine koncentracija arsena u vodi za piće smanjena na 50 µg/l (0,05 mg/l), a 1993. godine na 10 µg/l (0,01 mg/l), što je i danas važeća, preporučena od strane Svetske zdravstvene organizacije, koncentracija arsena u vodi za piće. Ovo je izazvalo mnogo problema jer neke zemlje nisu mogle da prihvate ovu koncentraciju arsena, pa su mnoge zemlje tek kasnije uvele koncentraciju od 10 µg/l (0,01 mg/l) u svoje nacionalne standarde (SAD, Kanada, Rumunija, Mađarska, Tajvan i Vijetnam, a neke još i kasnije: Meksiko, Argentina, Peru i Bolivija).

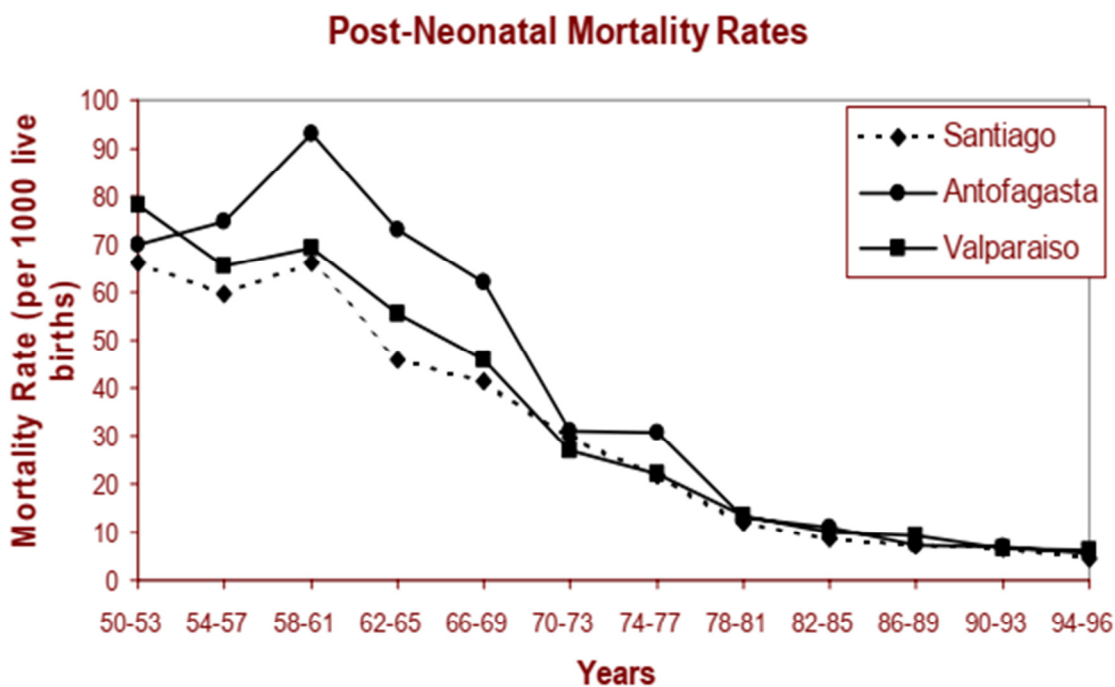
Hronično trovanje arsenom je mnogo podmuklije i često je potrebno više bolničkih pretraga da bi se postavila prava dijagnoza. Dermatoza (oštećenja ili rane na koži) nastala od arsena teško se razlikuje od ostalih tipova dermatoze. A ona se javlja u 50% svih slučajeva dermatoze. Osim dermatoze, tu je i čitav niz drugih bolesti, posebno malignih, koje su napred pobrojane.

Otrovnost arsena u vodi za piće može dobro da se vidi iz podataka iz Čilea. Do 1970. godine koncentracija arsena u vodi za piće u Antofagasti (Čile) bila je čak oko 800 µg/l, a oko 1970. godine ta koncentracija je smanjena na oko 100 µg/l, a zatim postepeno smanjivana do oko 40 µg/l. Na slici 1. prikazana je stopa smrtnosti novorođenčadi (izražena kao broj umrlih novorođenčadi na 1.000 živorođenih novorođenčadi – prikazana na ordinati), u zavisnosti od godine (odnosno koncentracije arsena u vodi za piće, koje su napred navedene – prikazane na apscisi). Vidi se da je broj umrlih novorođenčadi smanjen sa 40-45 šezdesetih godina prošlog veka, na 15-20 sedamdesetih godina prošlog veka, da bi spao na oko 5 devedesetih godina prošlog veka, kad je koncentracija arsena u vodi za piće smanjena na ispod 40 µg/l. Još je nepovoljnija situacija i sa ostalim uzrastima, što je prikazano na slici 2. Ovde je broj umrlih 70-95 šezdesetih godina prošlog veka, pa je smanjen na 20-40 sedamdesetih godina prošlog veka, da bi pao na oko 5 devedesetih godina prošlog veka, kad je koncentracija arsena u vodi za piće

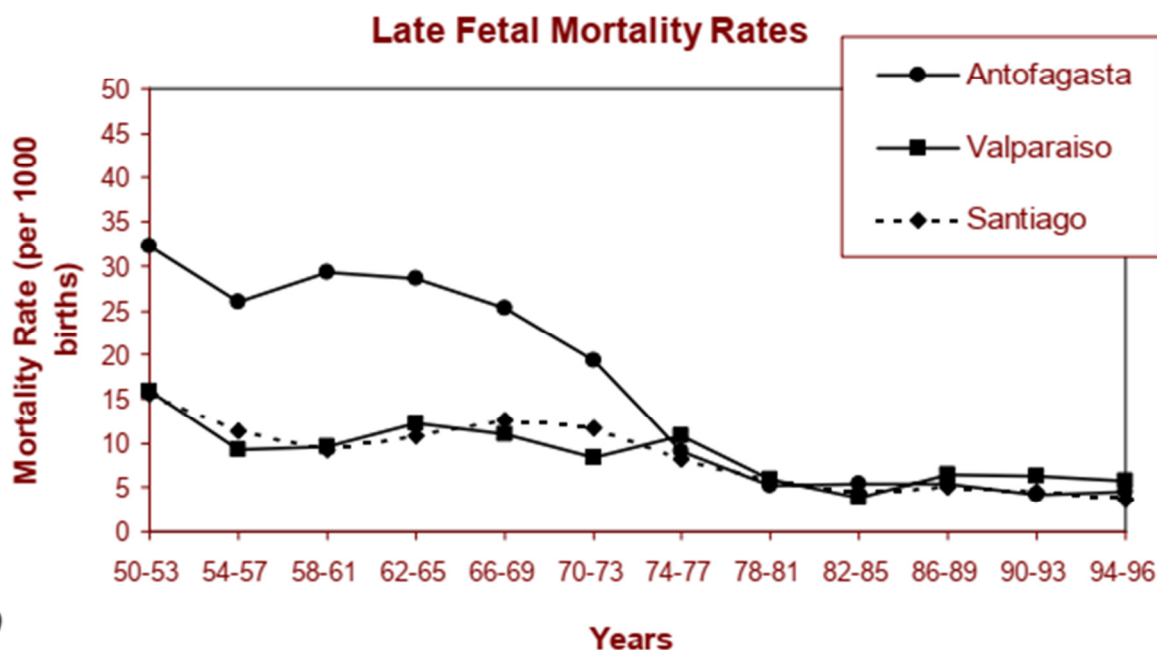
zmanjena na ispod 40 $\mu\text{g/l}$. Slična je situacija bila i kod nerođenih, što se vidi na slici 3. Nesporno je, dakle, da povećana koncentracija arsena u vodi za piće ostavlja veoma teške (tragične) posledice, vrlo često sa smrtnim ishodom.



Slika 1. Broj umrlih novorođenčadi na 1.000 živorođenih novorođenčadi – (ordinata) u zavisnosti od godine (odnosno koncentracije arsena u vodi za piće).



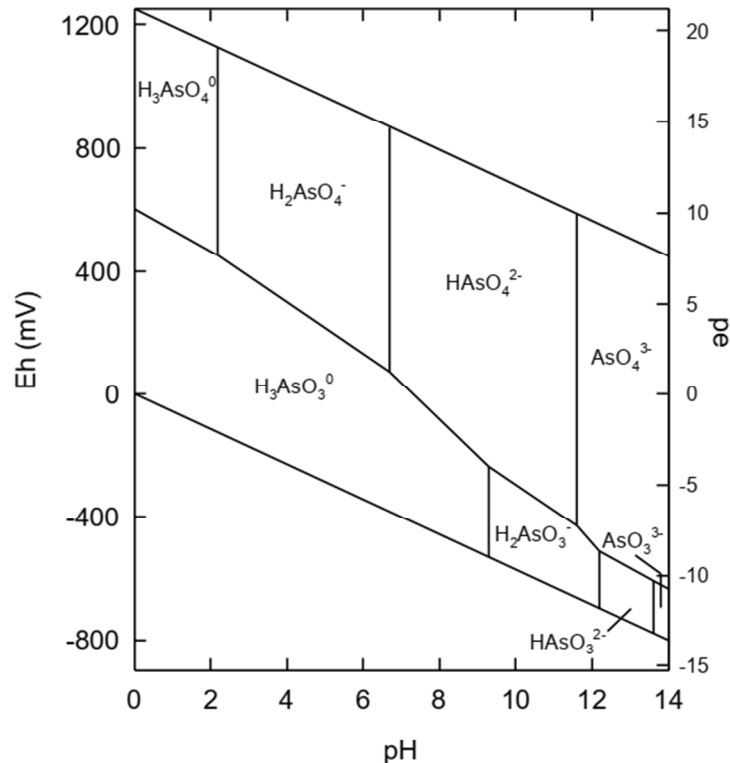
Slika 2. Broj umrlih na 1.000 živorođenih – (ordinata) u zavisnosti od godine (odnosno koncentracije arsena u vodi za piće) kod ostalih ljudi.



Slika 3. Broj umrlih nerođenih na 1.000 živorođenih – (ordinata) u zavisnosti od godine (odnosno koncentracije arsena u vodi za piće).

Arsen može da se javi u više različitih jedinjenja, a njihova otrovnost izgleda ovako: najotrovniji je arsin (AsH_3) - gas, a zatim slede neorganski trovalentni arsen (As^{3+}), organski trovalentni arsen (As^{3+}), neorganski petovalentni arsen (As^{5+}), organski petovalentni arsen (As^{5+}), elementarni arsen (As^0). U zrenjaninskoj vodi arsen je, pretežno, trovalentan (redukciona atmosfera i pH oko 8,1-8,2). Ako se pogleda stepen otrovnosti arsenovih oblika, onda se vidi da su u zrenjaninskoj vodi pretežno najotrovniji oblici trovalentnog arsena (neorganskog i organskog). Različiti oblici arsena, mogu da se nalaze u vodi, pri različitim pH vrednostima. Za navedene uslove u podzemnoj zrenjaninskoj vodi pretežni oblik je H_3AsO_3 (slika 4.). Pri oksidaciji trovalentni arsen prelazi u petovalentni, a to može da se dogodi i pri hlorisanju vode.

Rizik od oboljevanja od raka (ovo je procena za SAD) usled prisustva arsena u vodi za piće iznosi 1:1.000, ako se unosi prosečno oko 1,6 litara/dan, a koncentracija arsena u vodi je 2,5 $\mu g/l$, odnosno 21:1.000 ako je koncentracija arsena u vodi za piće 50 $\mu g/l$, koliko je doskora bila maksimalna dozvoljena koncentracija u SAD. Poređenja radi, navodimo da je rizik oboljevanja od raka od duvanskog dima (pasivni pušači) 4:1.000. A rizik oboljevanja od raka zbog prisustva arsena u vodi za piće raste s porastom koncentracije arsena. Taj rizik je 1:500 za koncentraciju arsena od 10 $\mu g/l$ (0,01 mg/l), koliko je maksimalno dozvoljeno našim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Za koncentraciju arsena od 50 $\mu g/l$ taj rizik je 1:100.

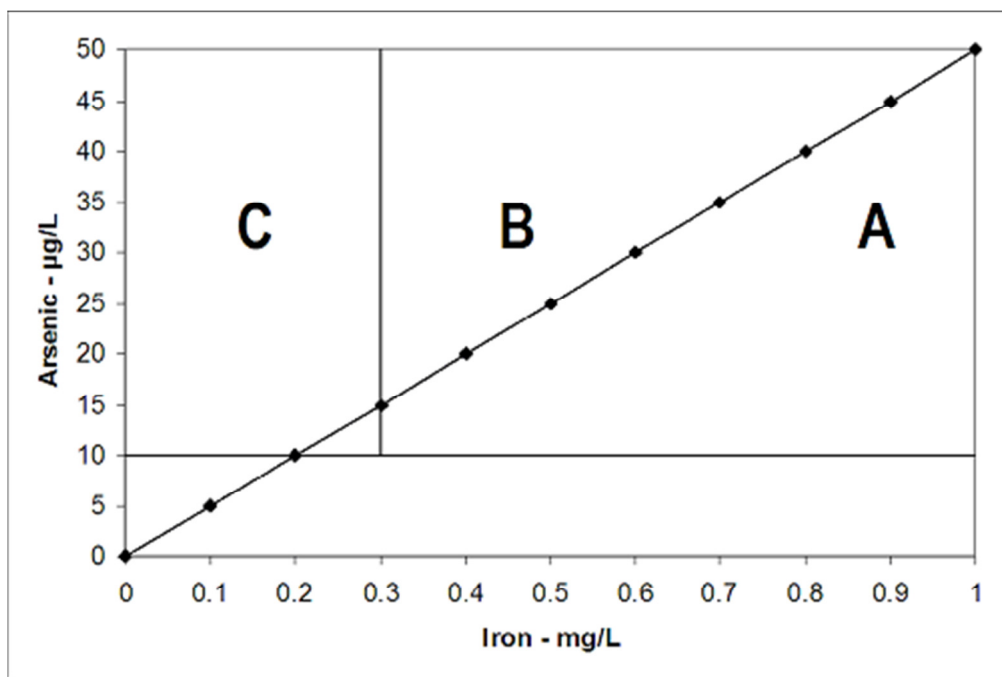


Slika 4. Eh-pH dijagram različitih oblika arsena u sistemu As-O₂-H₂O na 25 °C i pritisku 1 bar

Načini prečišćavanja vode za piće s povećanim sadržajem arsena

Već je rečeno da se problem zagađenosti vode za piće arsenom javlja širom sveta. Zbog toga je taj problem rešavan i rešen u mnogim zemljama, na različite načine. A da bi se pristupilo rešavanju problema uklanjanja arsena iz vode za piće, odnosno na svođenje koncentracije arsena na nivo propisan domaćim (međunarodnim) standardom, neophodno je da se sagledaju specifičnosti svakog izvorišta. Poznato je da arsen u vodi za piće može da se javi u dva oblika, odnosno u dva valentna stanja: trovalentni (As³⁺) i petovalentni (As⁵⁺) arsen. Zna se i da se petovalentni arsen (As⁵⁺) mnogo lakše i bolje uklanja iz vode od trovalentnog arsena (As³⁺). Zbog toga najpre mora da se trovalentni arsen (As³⁺) oksiduje do petovalentnog arsena (As⁵⁺). Ta oksidacija ne može da se izvrši aeracijom (produvanjem vazduha kroz vodu), već je neophodno neko jače oksidaciono sredstvo. Osim toga, mora da se vodi računa i o tome da li se u vodi nalaze i još neke vrste koje podležu oksidaciji. Prisustvo gvožđa u značajnoj meri utiče na izbor oksidacionog sredstva i na efikasnost uklanjanja arsena. Zbog toga se najpre razmatra koncentracija gvožđa u vodi koja treba da se prečišćava od arsena, kao i relativni odnos koncentracije gvožđa i arsena. U opštem slučaju mogu da se jave tri situacije koje presudno utiču na izbor tehnologije za uklanjanje arsena iz vode za piće: (1) visok nivo koncentracije gvožđa (>0,3 mg/l) i visok odnos gvožđa i arsena (20:10). Uklanjanje gvožđa se koristi kao proces koji pospešuje uklanjanje arsena iz vode za piće preko adsorpcije (proces koncentrovanja jedne vrste na površini druge vrste) i koprecipitacije (proces istovremenog ili zajedničkog taloženja dve ili

više vrsta). Ovakav slučaj je prikazan u polju A, na slici 2. ; (2) visok nivo gvožđa (>0,3 mg/l) i mali odnos gvožđe : arsen (<20:1). U ovom slučaju koristi se proces koagulacije/filtracije uz dodavanje soli gvožđa. Slučaj je prikazan u polju B, na slici 2; (3) mali nivo gvožđa (<0,3 mg/l). U ovom slučaju najbolje su metode adsorpcije i jonske izmene (to su materijali koji na svojoj površini imaju slabo vezane katjone koji mogu da se izmenjuju, pa u vodu odlazi slabo vezani katjon, npr. vodonik, a za materijal se vezuje katjon koji treba da se ukloni, npr. arsen). Taj slučaj je prikazan u polju C, na slici 2



Slika 2. Najopštiji izbor metode za uklanjanje arsena iz vode za piće (na osnovu EPA dokumenta)

Izbor najpogodnije tehnologije za prečišćavanje vode za piće s povećanom koncentracijom arsena zavisi od više činilaca: od kvaliteta polazne vode, od raspoloživog prostora, od mogućnosti odlaganja (ili prerade) otpada koji nastaje primenom izabrane tehnologije), a posebno od prisustva drugih materija koje mogu značajno da utiču na uspešnost primene izabrane tehnologije.

Najčešće korišćene tehnologije za uklanjanje arsena (a i drugih štetnih i opasnih materija) iz vode za piće su:

1. Koagulacija-filtracija

Ovom fizičko-hemijskom metodom menjaju se osobine suspendovanih ili koloidnih čestica, da bi se one međusobno povezale u veće čestice koje mogu da se uklone filtracijom. Osim uklanjanja većih čestica, nastalih koagulacijom, dodavanjem odgovarajućih hemikalija može da se izazove taloženje jer rastvoreni elementi mogu da se istalože, najčešće kao hidroksidi, koji se tada adsorbuju (nakupljaju) na površini taloga. Tako mogu da se uklone i drugi rastvoreni

elementi, uključujući i arsen, Dodavanjem koagulanta (aluminijum oksid, feri hlorid ili sulfat) uz mešanje, može da se ukloni najveći deo arsena. Zatim se filtracijom uklanjaju istaloženi oksidi i hidroksidi. Na taj način poboljšavaju se i još neki parametri kvaliteta vode za piće (mutnoća, boja, sadržaj organskih materija, sadržaj bakterija, gvožđe, mangan, fluoridi). Na efikasnost koagulacije utiču sadržaj fosfata i silikata, a manje sadržaj sulfata, karbonata i hlorida. Oprema za izvođenje ove tehnologije obuhvata dozatore hemikalija, sisteme za mešanje, flokulatore, dekantere (ako je koncentracija čestica suviše velika), filtere i sisteme za mulj. Ako je arsen u vodi za piće u trovalentnom stanju (As^{3+}), onda mora da se najpre izvrši njegova oksidacija i da se prevede u petovalentni arsen (As^{5+}) jer se ovaj drugi oblik arsena lakše taloži. Ako je potrebno, treba da se izvrši i doterivanje pH, da bi koagulant mogao da deluje u optimalnoj pH oblasti. Ovom tehnologijom uklanja se oko 90% arsena, ali su ograničavajući činioci velika investicija u opremu i prostor neophodan za celokupno postrojenje.

2. Oksidacija-filtracija

Ova tehnologija slična je prethodnoj tehnologiji. Glavna razlika jeste u tome što se ona primenjuje na vodu koja ima malu koncentraciju suspendovanih čestica i koloida. Ako voda sadrži velike koncentracije gvožđa i mangana, ova tehnologija je efikasna jer se arsen uklanja adsorpcijom na površini gvožđe ili mangan hidroksida koji nastaju pri oksidaciji. Ovom tehnologijom može da se ukloni oko 80% arsena iz vode za piće. Zbog redukcionog sredine u podzemnim vodama (usled nedostatka kiseonika) arsen je u njoj uglavnom u trovalentnom stanju (As^{3+}). Za filtraciju se koriste različite tehnologije, a najefikasnija je ultrafiltracija. Obično se kombinuje s koagulacijom, da bi i filtracija bila efikasna. Posle dodavanja jedinjenja gvožđa kao koagulanta, sledi filtracija pri smanjenom pritisku kroz polimerne membrane (ultrafiltracija). Pre filtracije pH se smanjuje da bi se smanjila koncentracija preostalog arsena u tretiranoj vodi. Ovakav proces omogućuje da doziranje koagulanta bude manje za 80% u odnosu na doziranje u procesu taloženja-flokulacije, pa je prostor neophodan za ovu tehnologiju značajno manji., a time su manji i troškovi investicije, kao i kasnije troškovi rada postrojenja. Ova tehnologija, osim uklanjanja čestica, ima i druge prednosti: uklanjanje virusa i bakterija, uklanjanje malih flokula, što smanjuje potrebne količine koagulanta i odličan kvalitet prečišćene vode, bez obzira na kvalitet sirove vode.

3. Adsorpcija korišćenjem granulata gvožđe hidroksida

Adsorpcija arsena na površini prekrivenoj gvožđe hidroksidom je vrlo efikasna metoda jer postoji veliki afinitet između ova dva elementa (gvožđa i arsena). Ovakav proces uklanjanja arsena iz vode za piće je često korišćen i zbog toga što je relativno jeftin.

4. Jonska izmena

Jonska izmena, pri kojoj se sa površine jonizmenjivača (polimer koji na svojoj površini ima slabo vezane katjone koji mogu da se menjaju jonima iz rastvora, pri čemu se joni arsena vezuju za jonoizmenjivač, a u rastvor sa jonoizmenjivača odlaze joni vodonika, na primer) ne

koristi se mnogo jer je relativno mala izmena jona arsena. I za primenu jonoizmenjivača potrebno je da se trovalentni arsen (As^{3+}) oksiduje do petovalentnog (As^{5+}). Jonsku izmenu smanjuju joni sulfata i nitrata (kao i nitrita i hromata), kojih ima u dovoljnim količinama u vodi za piće. Jonskom izmenom se ne uklanja gvožđe, ali se ono taloži na površini jonoizmenjivača i smanjuje njegov radni vek. Osim toga, za regeneraciju (obnavljanje) jonoizmenjivača koristi se velika količina hemikalija, a pri tome nastaje i velika količina otpadne vode koja je bogata arsenom i sredstvom za regeneraciju.

5. Membransko razdvajanje

Membranskim razdvajanjem može da se postigne efikasnost od 90-95% za uklanjanje arsena, ali i ova tehnologija ima nekoliko nedostataka. Pre svega, to su veliki troškovi investicija, a i pri ovakvom prečišćavanju nastaje velika količina vode s velikom koncentracijom arsena, koja mora da se dodatno prerađuje. Osim toga, različite vrste arsena imaju različit stepen uklanjanja, pri čemu je najveći stepen uklanjanja za petovalentni arsen (As^{5+}). Zbog toga je neophodno da se prethodno trovalentni arsen (As^{3+}) oksidacijom prevede u petovalentni arsen (As^{5+}), da bi se povećala efikasnost razdvajanja. Osim toga, treba da se smanji pH da bi se povećala efikasnost razdvajanja. Ove tehnologije imaju relativno malu efikasnost, pa se zbog toga više membranskih postrojenja vezuju u red, a zahtevaju i prethodni tretman vode. Često je potreban i naknadni tretman vode (mineralizacija) jer se membranskim razdvajanjem iz vode uklanjaju i mnogi minerali. Ove tehnologije značajno su skuplje od drugih tehnologija.

Prerada opasnog otpada posle prečišćavanja vode

Bez obzira na tehnologiju koja bi se primenila, važno je da se pomene da bi moralo da se nađe rešenje i za preradu opasnog otpada (bilo tečnog, bilo čvrstog) koji ostaje posle prerade vode. Reč je o velikoj količini vode, pa samim tim biće i dosta opasnog otpada, s povećanim sadržajem arsena.

Logička analiza nekih rezultata prečišćavanja vode

Navodimo ovde neke rezultate prečišćavanja zrenjaninske vode, da bi se ukazalo na ključne probleme u rešavanju ovog problema. Rezultati su Zavoda za javno zdravlje Zrenanin od 26.02. 2020. godine.

Tabela 2. Uzorak: prirodna voda zatvorenih izvorišta (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	45	5
Utrošak KmnO_4	mg/l	40,41	12
Amonijak	mg/l	1,23	0,5
Ostatak isparavanja	mg/l	769	-
Gvožđe	mg/l	0,35	0,3
Arsen	mg/l	0,11	0,01

Iz Tebele 2. (zadebljanim – **bold** brojkama označene su vrednosti koje premašuju MDV) vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV (maksimalno dozvoljene vrednosti), prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ 42/98, 44/99, Sl. glasnik RS 28/2019). To su boja koja ima 9 puta veću vrednost od MDV. Žućkasto-braonkasta boja ove vode potiče od prisustva huminskih materija. To potvrđuje i utrošak KMnO_4 , koji je mera za ukupni sadržaj organskih materija u vodi, koji je skoro 4 puta veći od MDV. Ovde se izražava sumnja (na osnovu naših ranijih analiza) da je ovaj parametar još veći (zbog greške metode za izuzetno velike koncentracije organske materije, što je ovde slučaj).

Tabela 3. Uzorak: prečišćena voda – česma na groblju (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	12	5
Rezidualni hlor	mg/l	0,2	do 0,5
Utrošak KmnO_4	mg/l	16,54	12
Ostatak isparavanja	mg/l	343	-
Ortofosfati	mg/l	0,2	0,15
Arsen	mg/l	0,03	0,01

Iz Tebele 3. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima 2,5 puta veću vrednost od MDV. To znači da huminske materije iz vode nisu uklonjene. To potvrđuje i utrošak KMnO_4 , kao mera za ukupni sadržaj organskih materija u vodi, koji je i posle prečišćavanja veći od MDV. Još jedan dokaz da huminske materije nisu uklonjene jeste mali sadržaj rezidualnog (zaostalog) hlora, koji je ovde 0,2 mg/l. Huminske materije troše hlor, pri čemu nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Osim toga huminske materije su pogodno tle za razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije.

Tabela 4. Uzorak: prečišćena voda – kraj ulice 9. januar (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	12	5
Rezidualni hlor	mg/l	<0,2	do 0,5
Utrošak KmnO_4	mg/l	17,81	12
Ostatak isparavanja	mg/l	477	-
Arsen	mg/l	0,03	0,01

Iz Tebele 4. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima 2,5 puta veću vrednost od MDV. To znači da huminske materije iz vode nisu uklonjene. I utrošak KMnO_4 , kao mera za ukupni sadržaj organskih materija u vodi, veći je od MDV i posle prečišćavanja. Da huminske materije nisu uklonjene iz vode, vidi se po malom sadržaju rezidualnog (zaostalog) hlora, koji je ovde <0,2 mg/l. Huminske materije troše hlor, pri čemu

nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Osim toga huminske materije su pogodno tle za razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije. I ostatak isparavanja na ovom mestu značajno veći (za 134 mg/l) nego na prethodnom mestu. To može da potiče iz mreže jer su na zidovima cevi nataložene huminske materije i na njima adsorbovani neki joni (poznato je da huminske materije mogu da vezuju neke metale).

Tabela 5. Uzorak: prečišćena voda – 4. juli prodavnica “Džabana” (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	19	5
Rezidualni hlor	mg/l	0,2	do 0,5
Utrošak KmnO ₄	mg/l	16,54	12
Ostatak isparavanja	mg/l	393	-
Arsen	mg/l	0,026	0,01

Iz Tebele 5. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima 4 puta veću vrednost od MDV, što znači da huminske materije iz vode nisu uklonjene. I utrošak KMnO₄ veći je od MDV i posle prečišćavanja. Ni huminske materije nisu uklonjene jer je mali sadržaj rezidualnog (zaostalog) hlora, koji je ovde 0,2 mg/l. Huminske materije troše hlor, pri čemu nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Osim toga huminske materije su pogodno tle za razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije. I ostatak isparavanja na ovom mestu je veći (za 50 mg/l) nego na česmi na groblju. To može da potiče iz mreže jer su na zidovima cevi nataložene huminske materije i na njima adsorbovani neki joni (poznato je da huminske materije mogu da vezuju neke metale).

Tabela 6. Uzorak: prečišćena voda – bolnica – ulaz u hidrostanicu (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	18	5
Rezidualni hlor	mg/l	0,2	do 0,5
Utrošak KmnO ₄	mg/l	17,81	12
Ostatak isparavanja	mg/l	464	-
Arsen	mg/l	0,01	0,01

Iz Tebele 6. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima skoro 4 puta veću vrednost od MDV, što pokazuje da huminske materije iz vode nisu uklonjene. Utrošak KMnO₄ veći je od MDV i posle prečišćavanja. Da huminske materije nisu uklonjene pokazuje mali sadržaj rezidualnog (zaostalog) hlora, koji je ovde 0,2 mg/l. Huminske materije troše hlor, pri čemu nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Osim toga huminske materije su pogodno tle za

razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije. I ostatak isparavanja na ovom mestu je veći (za 121 mg/l) nego na česmi na groblju. To može da potiče iz mreže jer su na zidovima cevi nataložene huminske materije i na njima adsorbovani neki joni (poznato je da huminske materije mogu da vezuju neke metale).

Tabela 7. Uzorak: prečišćena voda – Gerontološki centar – česma u kuhinji (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	16	5
Rezidualni hlor	mg/l	0,2	do 0,5
Utrošak $KMnO_4$	mg/l	17,18	12
Ostatak isparavanja	mg/l	452	-
Arsen	mg/l	0,01	0,01

Iz Tebele 7. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima 3 puta veću vrednost od MDV, što pokazuje da huminske materije iz vode nisu uklonjene. Utrošak $KMnO_4$ veći je od MDV i posle prečišćavanja. Da huminske materije nisu uklonjene iz vode pokazuje i mali sadržaj rezidualnog (zaostalog) hlora, koji je ovde 0,2 mg/l. Huminske materije troše hlor, pri čemu nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Huminske materije su i pogodno tle za razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije. I ostatak isparavanja na ovom mestu je veći (za 109 mg/l) nego na česmi na groblju. To može da potiče iz mreže jer su na zidovima cevi nataložene huminske materije i na njima adsorbovani neki joni (poznato je da huminske materije mogu da vezuju neke metale).

Tabela 8. Uzorak: prečišćena voda – Rade Končara – služba JKP “Gradska čistoća” (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	17	5
Rezidualni hlor	mg/l	0,4	do 0,5
Utrošak $KMnO_4$	mg/l	18,45	12
Ostatak isparavanja	mg/l	482	-
Arsen	mg/l	0,01	0,01

Iz Tebele 8. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima 3,5 puta veću vrednost od MDV, To pokazuje da huminske materije iz vode nisu uklonjene. I utrošak $KMnO_4$ veći je od MDV i posle prečišćavanja. Iako je rezidualni hlor od 0,4 mg/l blizu MDV (0,5 mg/l), huminske materije nisu uklonjene iz vode. Huminske materije troše hlor, pri čemu nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Huminske materije su i pogodno tle za razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije. I ostatak isparavanja na ovom

mestu je veći (za 139 mg/l) nego na česmi na groblju. To može da potiče iz mreže jer su na zidovima cevi nataložene huminske materije i na njima adsorbovani neki joni (poznato je da huminske materije mogu da vezuju neke metale).

Tabela 9. Uzorak: prečišćena voda – Vatrogasna stanica – česma u kuhinji (datum izveštaja 3.03.2020.)

Prametar	Jedinica	Utvrđena vrednost	MDV (max dozvolj. vrednost)
boja	Stepen Co-Pt skale	18	5
Rezidualni hlor	mg/l	<0,2	do 0,5
Utrošak KmnO ₄	mg/l	17,5	12
Ostatak isparavanja	mg/l	450	-
Arsen	mg/l	0,02	0,01

Iz Tebele 9. vidi se da nekoliko parametara značajno premašuje MDV i posle prečišćavanja. Boja ima 3,5 puta veću vrednost od MDV, To pokazuje da huminske materije iz vode nisu uklonjene. I utrošak KMnO₄ veći je od MDV i posle prečišćavanja. Rezidualni hlor je <0,2mg/l što takođe pokazuje da huminske materije nisu uklonjene iz vode. Huminske materije troše hlor, pri čemu nastaju trihalometani i hlorovana sirćetna kiselina, koji su kancerogeni i koji dovode do mutacije gena. Huminske materije su i pogodno tle za razvoj bakterija i mikroorganizama, posebno što u vodi nema dovoljno hlora koji bi uništio bakterije. I ostatak isparavanja na ovom mestu je veći (za 107 mg/l) nego na česmi na groblju. To može da potiče iz mreže jer su na zidovima cevi nataložene huminske materije i na njima adsorbovani neki joni (poznato je da huminske materije mogu da vezuju neke metale).

I ova analiza nekih rezultata prečišćavanja vode za piće u Zrenjaninu potvrđuje ono što je rečeno na početku ovog teksta, da je problem ne samo arsen, već i velika količina huminskih materija, amonijak i gvožđe. Zbog toga ovom problemu treba da se pristupi tako da se uklanjaju sve nepoželjne i štetne materije koje se nalaze u zrenjaninskoj vodi, a ne samo arsen. Samo na taj način može da se reši problem zrenjaninske vode za piće.

Beograd, 6.02.2021. god.

dr Branislav Simonović
naučni savetnik