

Učinkovitost online mjerenja kakvoće površinske vode

Knaus, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:201290>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International](#)/[Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Dora Knaus
0058213441**

UČINKOVITOST ONLINE MJERENJA KAKVOĆE POVRŠINSKE VODE

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode

Mentor: izv. prof. dr. sc. Josip Čurko

**Zagreb, 2023.
TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija**

**Zavod za prehrambeno-tehničko inženjerstvo
Laboratorij tehnologiju vode**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija**

Učinkovitost online mjerenja kakvoće površinske vode

Dora Knaus, 0058213441

Sažetak:

Obrađena površinska voda koristi se kao voda za ljudsku potrošnju, no bitna je kvaliteta površinske vode prije ulaska u postrojenje za kondicioniranje jer može sadržavati organske nečistoće, mutnoću ili biti previsoke temperature. Sve su to parametri koji utječu na kvalitetu obrade vode za piće te je bitnija njihova pravovremena detekcija kako bi se proces obrade mogao prilagoditi. Do sada su se uglavnom koristile konvencionalne metode mjerenja parametara koje mogu zahtijevati puno vremena, no u novije vrijeme pojavile su se online metode mjerenja koje su brze te imaju učestalija mjerenja neovisna o čovjeku. U ovome radu uspoređivali su se rezultati analize neobrađene vode akumulacije Butoniga dobiveni mjerenjem online metodom pomoću sonde Memosens Wawe CAS80E te rezultati dobiveni konvencionalnim metodama u laboratoriju. Uspoređivane su temperatura, mutnoća, nitrati i ukupni organski ugljik. Online mjerenje sondom pokazalo se kao učinkovita metoda za temperaturu, mutnoću i ukupni organski ugljik, te kao manje učinkovita za nitrate. Također, online mjerenje se pokazalo kao pouzdana metoda mjerenja kvalitete neprerađene vode, no najučinkovitije je korištenje sonde usporedno s konvencionalnim metodama.

Ključne riječi: površinske vode, akumulacija Butoniga, online mjerenje

Rad sadrži: 32 stranice, 10 slika, 2 tablice, 40 literaturnih navoda, 3 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko

Pomoć pri izradi: Marija Gregov, mag. ing.

Datum obrane: 08. rujna 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of food technology engineering
Laboratory for water technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Effectiveness of online measurement of surface water quality

Dora Knaus, 0058213441

Abstract:

Treated surface water is used as water for human consumption, but the quality of the surface water before it enters the treatment plant is important because it may contain organic impurities, be turbid, or have too high temperature. All these are parameters that affect the quality of drinking water treatment, and their timely detection is even more important so that the treatment process can be adjusted. Until now, mainly conventional methods have been used to measure the parameters, which can take a lot of time. Recently, however, online measurement methods have emerged that are fast and take more frequent measurements independently of humans. In this paper, the results of the analysis of the raw water of Butoniga reservoir obtained by measuring with the online method using the probe Memosens Wawe CAS80E were compared with the results obtained by conventional methods in the laboratory. Temperature, turbidity, nitrates, and total organic carbon were compared. Online probe measurement proved to be an effective method for temperature, turbidity, and total organic carbon, and less effective for nitrates. Online measurement also proved to be a reliable method for measuring raw water quality, but the most efficient use of a probe is compared to conventional methods.

Keywords: surface water, Butoniga reservoir, online measurement

Thesis contains: 32 pages, 10 figures, 2 tables, 40 references, 3 supplements.

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD. Josip Ćurko, Associate Professor

Technical support and assistance: Marija Gregov, mag. ing.

Thesis defended: September 8, 2023

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. POVRŠINSKE VODE	2
2.1.1. VODA ZA LJUDSKU POTROŠNJU	3
2.1.2. AKUMULACIJA BUTONIGA	3
2.2. ORGANSKE TVARI	4
2.2.1. UKUPNI ORGANSKI UGLJIK I OTOPLJENI ORGANSKI UGLJIK	5
2.2.2. DUŠIK I DUŠIKOVI SPOJEVI	6
2.2.3. NITRATI	6
2.3. METODE MJERENJA KVALITETE VODE	7
2.3.1. SPEKTROMETRIJSKE ANALIZE	8
2.3.1.1. UV-Vis spektrometrija	8
2.3.1.2. Specifična UV-apsorbancija (SUVA)	8
2.3.1.3. Spektrometrija fluorescencije	9
2.3.2. ONLINE MJERENJA	9
2.4. ISTRAŽIVAČKA PITANJA	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. MATERIJALI	10
3.1.1. UZIMANJE UZORAKA VODE	10
3.1.2. PRIBOR I UREĐAJI	11
3.2. METODE	12
3.2.1. PRIKUPLJANJE PODATAKA	12
3.2.2. ODREĐIVANJE MUTNOĆE	12
3.2.3. ODREĐIVANJE UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA(TOC)	13
3.2.4. ODREĐIVANJE NITRATA	13
3.2.5. ONLINE MJERENJE- MEMOSENS WAVE CAS80E	14
4. REZULTATI I RASPRAVA	17

4.1.	ANALIZA PODATAKA SA SONDE	17
4.2.	OBRADA PODATAKA	25
5.	ZAKLJUČCI.....	27
6.	POPIS LITERATURE	28

1. UVOD

Voda je najvažniji kemijski spoj za život svih živih bića kemijske oznake H₂O. Točka leđišta joj je na 0 °C, vrelišta na 100 °C dok joj je najveća gustoća pri 4 °C. Voda koja se nalazi na površini zemljine kore stalno isparava u atmosferu i vraća se na tlo dolazi na tlo. Takvo kruženje vode nazivamo ciklus vode te on podrazumijeva mijenjanje agregatnog stanja vode – tekuće, plinovito i kruto. Gotovo sva voda na zemlji je mnogo puta prošla kroz taj ciklus isparavanja, kondenzacije i ukapljivanja. Ponovnim ukapljivanjem voda se vraća na tlo u obliku površinskih ili podzemnih voda, pritom ona koja ostaje na površini puna je nečistoća, te se u njoj može naći povećana količina organskih tvari koje mogu biti glavni uzrok zamućenja vode. Zahvaljujući ciklusu vode, neprestano se vrši stvaranje i izmjena voda koje služe kao voda za ljudsku potrošnju. Najviše prirodnih voda koje se koristi za piće dolazi iz površinskih i podzemnih voda. Da bi se površinska voda koristila kao voda za ljudsku potrošnju, mora biti zdravstveno ispravna te joj parametri za kakvoću moraju biti u dozvoljenim granicama. Temperatura vode ovisi o vanjskim parametrima te o godišnjem dobu. Organske tvari mogu smetati pri procesima obrade površinske vode. Neke od organskih tvari mogu djelovati kao prekursori štetnih nusproizvoda dezinfekcije klorom kao što su trihalometani ili haloocena kiselina koji su kancerogeni. Nitrati koji se pojavljuju u površinskoj vodi najčešće tamo dospijevaju kroz tlo radi poljoprivrednih zemljišta te oni mogu dovesti do stvaranja algi koje se počinju razmnožavati te uzrokuju neugodan miris i lošu kvalitetu vode. Nitrati su nepoželjni u vodi za ljudsku potrošnju te im je maksimalna dozvoljena koncentracija 50 mg L⁻¹. Zato je najbitnije pravovremeno otkriti povećanu koncentraciju organskih tvari, ali i ostale parametre za određivanje kvalitete vode.

U ovome radu će se usporediti i utvrditi učinkovitost brze online metode mjerenja za određivanje parametara kvalitete vode naspram klasičnih metoda koje se koriste dugi niz godina na primjeru akumulacije Butoniga u Istri. Također će se pokušati eksperimentalno dokazati pouzdanost online metode mjerenja kvalitete površinske vode te koliko ti podaci mogu omogućiti kvalitetniji rad uređaja za kondicioniranje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Površinske vode

Pojam površinskih voda obuhvaća jezera, rijeke, potoke, močvare, ledenjake i mora. Mogu se klasificirati kao višegodišnje, prolazne ili umjetne. Koriste se u mnoge svrhe jer im je lakše pristupiti nego podzemnim vodama (National Geographic Society, 2022). Osim što su korisni za prirodu, zdravi ekosustavi površinskih voda također osiguravaju ljudima, poljoprivredi i industriji pristup čistoj vodi. Hidromorfologija, onečišćenje i klimatske promjene samo su neki od mnogih razloga koji utječu na kvalitetu površinskih voda. U Europskoj Uniji samo 40 % površinske vode u dobrom je stanju (European Commission, 2023). Budući da su površinske vode u stalnom dodiru sa tlom i drugim okolišnim uvjetima kao što su ljudi, životinje, atmosfera itd. (Štrkalj, 2014) u njima se mogu prirodno nalaziti minerali, anorganske soli te organske tvari, a povećana koncentracija navedenih tvari može upućivati na onečišćenje vode. Za određivanje karakteristika te stupnja onečišćenja površinskih voda potrebno je odrediti fizikalno-kemijska svojstva vode (Blagajac, 2020).

Značajan utjecaj na ciklus i kvalitetu vode u prirodi imaju klimatske promjene, pogotovo ekstremne temperaturne oscilacije vode uz poplave i suše koje će, predviđa se, negativno utjecati na kvalitetu površinske vode. Intenzivne oborine dovode do prekomjernog nanošenja sedimenta i promjena kemijskog sastava, a u jezerima i akumulacijama uzrokuju povećanu razinu suspendiranih tvari (Ujević Bošnjak i sur., 2019). S druge strane za vrijeme dugotrajnih suša povećane su koncentracije nitrata, farmaceutika i drugih štetnih tvari te dolazi do nakupljanja materijala na tlu koji za vrijeme velikih kiša dospiju u jezera i akumulacije (Ujević Bošnjak i sur., 2019). Povećanje temperature vode može negativno utjecati na pH, otopljeni kisik, otopljeni organski ugljik (DOC) te na mikrobiološke parametre. Prema Pravilniku (NN 64/2023) propisano je da voda za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava mora biti temperature do 25 °C te pH od 6,5 do 9,5, a ukoliko te vrijednosti odstupaju od navedenih vrijednosti, može doći do neželjenih posljedica na ekosustav te cvjetanja algi i rast toksičnih cijanobakterija (Ujević Bošnjak i sur., 2019; Delpla, 2009). Nadalje, globalno zatopljenje negativno utječe na hranidbeni lanac u stratificiranim jezerima jer povećane ljetne temperature povećavaju anoksiju te stopu otpuštanja fosfora iz sedimenta na jezerskom dnu koje dovodi do gubitka hranjivih tvari i

mnoge invazivne vrste biljaka time proširuju svoje stanište (Bates i sur., 2008). Za vrijeme velikih kiša znatno se mijenja sastav otopljene organske tvari koji dovodi do učinkovitije obrade što je posljedica kraćeg vremena zadržavanja vode u jezerima i akumulacijama. Zbog svega toga voda se mora što brže obrađivati te se koristi velika količina dezinfekcijskih sredstva koji se mogu kasnije naći kao nepoželjni nusprodukti u vodi za ljudsku potrošnju (Ujević Bošnjak i sur., 2019).

2.1.1. Voda za ljudsku potrošnju

U Republici Hrvatskoj postoje javni, lokalni i individualni vodoopskrbni sustavi. Javnu vodoopskrbu obavljaju pravne osobe registrirane za obavljanje te djelatnosti, pod lokalnu vodoopskrbu spadaju lokalni vodovodi kojima upravljaju mjesne zajednice ili grupe građana, dok individualna vodoopskrba podrazumijeva korištenje cisterni, zdenaca itd. (HZJZ, 2022).

Prema Izvještaju o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj (2021) navodi se da u zonama opskrbe u javnoj vodoopskrbi dominira korištenje podzemnih voda u 78 %, dok se površinska voda koristi u 14 % zona opskrbe, a ostatak otpada na miješanje površinske i podzemne vode (5 %) te bočate vode (3 %) (HZJZ, 2022). Voda iz umjetnih akumulacijskih jezera koja se koristi kao voda za piće teže se obrađuje zbog organskih tvari, mikrobiološkog onečišćenja, različitog biljnog okoliša i algi koje se mogu tamo naći, a kvaliteta vode jezera ovisi o vodi iz koje se napaja (Knežević i Ille, 2000). Alge koje se stvaraju mogu biti opasne jer značajno povećavaju koncentraciju organske tvari, stvaraju nakupine koje začepljuju filtre i dijelove uređaja koji se koriste za kondicioniranje, ali i proizvode toksine koji su opasni za ljudsko zdravlje ako se ne uklone iz vode (Hajduk Černeha, 2021).

2.1.2. Akumulacija Butoniga

Akumulacija Butoniga ima dvije glavne namjene: vodoopskrba te obrana od štetnog djelovanja vode, a u funkciji vodovoda kontinuirano je od 2004. godine. Površina akumulacije je oko 73 km², pri koti praga 41 m n. m. volumen akumulacijskog prostora je 19,5 mil. m³, a maksimalna dubina, u odnosu na kotu praga preljeva iznosi 17,5 m. Na rijeci Butoniga 1988. izgrađena je brana duga 600 m koja je omogućila stvaranje akumulacije Butoniga. Iste godine sagrađena je i privremena crpna stanica koja je služila za dobavljanje

vode u ljetnim mjesecima, a 2002. godine izgrađen je uređaj za kondicioniranje vode Butoniga. Uređaj se sastoji od predtretmana (obuhvaća predozoniranje, koagulaciju, flokulaciju i flotaciju), brze filtracije, glavnog ozoniranja, spore filtracije te na kraju dezinfekciju i korekciju pH-vrijednosti. Postrojenje za kondicioniranje vode kapaciteta je 1000 L s^{-1} (Hajduk Černeha, 2021; Istarski vodovod, 2023).

Na fizikalno-kemijske i kemijske parametre kvalitete vode, od travnja do listopada, uvelike utječe i temperaturna stratifikacija jezera (Istarski vodovod, 2023). Uslijed razlike u temperaturi stvaraju se tri sloja unutar jezera: pridneni, prijelazni i površinski sloj. Pritom je površinski sloj topliji, bogat kisikom i pogodan za razvoj algi i mikroorganizama te nije prihvatljiv za vodoopskrbu dok je donji sloj hladniji te s vremenom dolazi do opadanja koncentracije kisika, bogat je organskim i anorganskim tvarima no zbog sedimenta koje se stvara na dnu teže je prihvatiti vodu iz tog dijela akumulacije. Naime, mikroorganizmi s površine akumulacije kratkog su životnog vijeka. Kada odumru, tonu i padaju na dno akumulacije gdje se razgrađuju te, budući da je to stajačica, ne dolazi do otjecanja slojeva gdje kao posljedica dolazi do smanjene koncentracije kisika i na kraju do potpune anoksije. Zbog prevelike količine fosfora koji se nakuplja dijelom zbog anoksije dijelom što dotječe iz otpadni voda, akumulacija propada tj. pretvara se u baru što bi moglo imati značajne posljedice na budućnost akumulacije. Zbog prevelikih količina fosfora koje se nakupljaju u donjem sloju potrebno je, prije prirodnog tzv. jesenskog miješanja, ukloniti donji sloj vode no to nekada nije moguće zbog premale količine vode u jezeru te zbog toga nastaju problemi s kvalitetom vode (Sertić, 2015; Hajduk Černeha, 2021).

Zbog navedenih problema, vrlo je bitno otkriti tj. pravovremeno dobiti informaciju, o parametrima koji ukazuju na onečišćenje kao što su promjene u koncentracijama organske tvari, mutnoće, temperature te nitrata kako bi se reagiralo na vrijeme tijekom obrade vode na postrojenju Butoniga.

2.2. Organske tvari

Organske tvari su tvari koje sadrže element ugljik te nastaju u vodenoj sredini tj. ulaze u vodu iz tla ili dospiju u vodu uslijed ljudskog djelovanja putem otpada (Ljubas, 2000). Organske tvari prisutne u vodi dijele se na netopljive i topljive. Pod netopljive organske tvari spadaju dijelovi biljaka i životinja, mikroorganizmi, ulja, humusne tvari itd., dok su topljive organske

tvari proteini, masne kiseline, organski plinovi, sintetski organski spojevi i aminokiseline te mogu imati pozitivan ili negativan utjecaj na ekološki sustav kao važan izvor energije ili kao hranjivi sastojci za heterotrofne i autotrofne organizme. Topljive organske tvari koje su prisutne u površinskoj vodi značajne su i zbog efekta prigušivanja štetnog ultraljubičastog zračenja i fotosintetskog sunčevog zračenja (Mijatović i Matošić, 2019; Minor i sur., 2014). Najveća količina organskih tvari u površinskim vodama dolazi od mikrobne razgradnje biljnog materijala, a velik dio organskih tvari može se klasificirati kao humusne tvari-negativno nabijene makromolekule koje između ostaloga sadrže i huminske, fulvinske i himetomelanske kiseline. Humusne tvari koje su prisutne u površinskim vodama imaju cikličku strukturu te su kisele po prirodi. Prisutnost organskih tvari u vodi nepoželjno je zbog brojnih razloga kao što su npr. njihov utjecaj na boju, miris i okus vode, mogu biti toksične ili kancerogene te mogu smetati pri procesima obrade vode. Organske tvari mogu se odrediti i analizom ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon*, TOC), ne samo kao utrošak KMnO₄ (Mijatović i Matošić, 2019). Prirodne organske tvari nisu opasne za ljudsko zdravlje, ali uklanjaju se iz vode zbog nastanka kancerogenih nusprodukata prilikom dezinfekcije vode (Gorek, 2018) ili zbog toga što mogu biti supstrat za rast nepoželjnih mikroorganizama.

2.2.1. Ukupni organski ugljik i otopljeni organski ugljik

Osim mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC), organske tvari u vodi mogu se mjeriti i kao otopljeni organski ugljik (engl. *dissolved organic carbon*, DOC) i kao biorazgradive organske tvari (engl. *biodegradable organic matter*, BOM). TOC se može podijeliti na suspendirani te otopljeni organski ugljik. Suspendirani organski ugljik je onaj koji se zadržava na poroznoj membrani pora promjera 0,45 μm, a koncentracija mu ovisi o većem broju čimbenika kao što su vrsta površinske vode, godišnje doba te njegovom unosu otjecanjem voda ili cvjetanjem algi. Suspendirani organski ugljik čini samo 10 % ukupnog organskog ugljika, dok otopljeni organski ugljik čini većinu ukupnog organskog ugljika od 90 % (Leenheer i Croué, 2003). TOC je jedan od najvažnijih pokazatelja kod procjene onečišćenja vode organskim onečišćivačima, ali se primjenjuje samo kao kvalitativni pokazatelj prisutnosti organske tvari. Padanjem oborina otopljeni organski ugljik koji se nalazi u većim količinama u tlu, ispire se iz tla te tako dopijeva u površinske vode što dovodi do veće apsorpcije svjetlosti i time do viših temperatura vode. Kada su prisutne više

koncentracije DOC-a u vodi posljedično dolazi do zagrijavanja jezera te to negativno utječe na sve ostale parametre kvalitete vode (Ujević Bošnjak i sur., 2019).

2.2.2. Dušik i dušikovi spojevi

Dušik je plin bez mirisa i boje, uglavnom je nereaktivan pri sobnoj temperaturi, a najviše se primjenjuje za proizvodnju umjetnih gnojiva (85 %), a ostatak za razne primjene u industriji. U prirodi se nalazi ponajviše u elementarnom stanju kao glavni sastojak zraka, a u manjim količinama u mineralnim vodama ili vulkanskim plinovima. Vežan u prirodi dolazi kao nitrati, nitriti, amonijak i drugi organski spojevi (Hrvatska enciklopedija, 2021 a).

Dušik unutar ekosustava dolazi u raznim oblicima, a njegovu biokemijsku transformaciju opisujemo kroz ciklus dušika. Najveći dio dušika nalazi se u stijenama te je biološki nedostupan za unos i metabolizam živih organizama, a ostatak čini atmosferski dušik. U tlu se dušik najvećim dijelom nalazi u organskom obliku dok se u anorganskom obliku nalazi u vrlo malim količinama. Ljudska aktivnost negativno utječe na ciklus dušika tako što se povećava antropogeni utjecaj koji uključuje povećani anorganski tok iz zemaljskog u vodeni ekosustav te zbog toga dolazi do povećanja anorganskog dušika na Zemlji. Fiksacija dušika je mikrobnii proces koji podrazumijeva prelazak atmosferskog dušika (N_2) u oblik koji koriste biljke i mikrobi (NH_4^+) te je to ključni proces ciklusa dušika (Habijanec, 2020).

Amonijak (NH_3) se dobiva sintezom dušika i vodika, toksičan je za okoliš te nije poželjan u vodenim sredinama jer troši kisik za svoju oksidaciju. On je jedan od pokazatelja sviježeg onečišćenja dušikovim spojevima. Prisutnost bakterija koje prevode amonij u nitrata u površinskoj vodi možemo detektirati tako što se tada smanjuje količina amonija, a povećava količina nitrata (Habijanec, 2020; Jambrušić, 2016).

2.2.3. Nitrati

Nitrati su soli dušične kiseline koji nastaju oksidacijom atmosferskog dušika pomoću bakterija pri uvjetima truljenja organskih tvari koje sadrže dušik. Kisik, dušik ili dušikovi oksidi nastaju raspadanjem anorganskih nitrata pri njihovom zagrijavanju (Hrvatska enciklopedija, 2021 b). Oni nisu sami po sebi toksični, ali uzrokuju probleme ako su u velikim količinama, zato se i nazivaju anorganske onečišćujuće tvari. Nitratna toksikoza nastaje kada previše nitrata uđe u čovjekov organizam gdje u jetri metabolizira u nitrite.

Dalje, ti nitriti u hemoglobinu oksidiraju atome željeza (iz Fe^{2+} u Fe^{3+}) i to onemogućava vezanje kisika. Nitrati najčešće u prirodu dospijevaju kroz gnojiva koje koriste poljoprivrednici, kako se biljka raspada tako se ti nitrati otpuste u okolno tlo, a kasnije oborine uzrokuju ispiranje nitrata u površinske ili podzemne vode (Jambrušić, 2016). U površinskim vodama zbog prevelike količine nitrata dolazi do pojave eutrofikacije tj. povećanog rasta algi posebno fitoplanktona. Uz višak soli u vodi, alge počinju rasti u velikim količinama pa se sukladno tome povećava i broj uginulih algi koje razlažu saprofiti te se tako troši kisik iz vode i pada njegova koncentracija. Razlaganje biljaka i algi nije potpuno kada je koncentracija kisika niska ili čak kada nastanu anaerobni uvjeti pa dolazi do nastajanja produkata koji daju neugodan miris i lošu kvalitetu vode. Takva voda nije pogodna za piće (Gorek, 2018). Zbog svih navedenih čimbenika vrlo je bitno na vrijeme znati količinu nitrata u površinskoj vodi prije nego li ode na obradu.

2.3. Metode mjerenja organskih tvari u vodi

Kvaliteta vode ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima. Fizikalni pokazatelji su temperatura, miris, okus, mutnoća i boja dok su kemijski pH, otopljeni plinovi, otopljene organske i anorganske tvari (Pintarić, 2021).

Organske tvari u vodi mogu se analizirati na više načina. Jedan od njih je frakcioniranjem koje se koristi kao preparativna metoda pomoću koje se mogu otopljene organske tvari kvantitativno izolirati i okarakterizirati (Leenheer i Croué, 2003). Postoji više vrsta frakcioniranja, pa tako razlikujemo frakcioniranje membranama i frakcioniranje smolom. Pod frakcioniranje membranama kao jedna od najčešćih metoda spada ultrafiltracija kojom se odvajaju molekule iz tekuće faze na temelju veličine molekula. Frakcioniranje smolom temelji se na kemijskim svojstvima otopljene organske tvari (Chow i sur., 2005; Amy i sur., 1987). Još jedan od načina analize organskih tvari su kromatografske metode kod kojih razlikujemo tekućinsku i plinsku kromatografiju. Nadalje, tekućinska kromatografija dijeli se na kromatografiju isključenjem po veličini, koja radi na principu određivanja raspodjele molekulske mase na temelju razlike u veličini molekula, te na tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti na obrnutim fazama koja se koristi za razdvajanje prirodne organske tvari s obzirom na polarnost (Janoš, 2003). Piroliza u kombinaciji s GC/MS (engl. *gas*

chromatography-mass spectrometry) spada pod plinsku kromatografiju te je jedna od važnijih metoda za proučavanje sastava složenih organskih molekula (Leenheer i Croué, 2003). Također pod analizu organskih tvari spada spektrometrija kojom se dobivaju informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju separacije, detekcije i mjerenja energetskih promjena u jezgrama atoma, elektronskom omotaču ili molekulama kao posljedica interakcije s energijom (Horvat, 2015).

2.3.1. Spektrometrijske analize

2.3.1.1. UV-Vis spektrometrija

Jedna od metoda za analizu organskih tvari je spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom (UV-Vis) spektru. Svjetlosni snop prolazi kroz uzorak te se mjeri logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja i propuštenog zračenja tj. apsorbancija uzorka (Matilainen i sur., 2011). Uv-Vis spektrometrija omogućuje efektivnu kvalitativnu analizu i kvantitativnu detekciju kontaminanata u vodi (Guo i sur., 2020). UV-Vis područje prirodnih organskih tvari široko je i bez osobina budući da postoji puno različitih organskih spojeva, no najčešće se koristi ultraljubičasta svjetlost pri 254 nm (Leenheer i Croué, 2003).

Beer-Lambertov zakon osnova je kvantitativne analize kakvoće vode kod UV-Vis spektrometrije, a temelji se na prolasku snopa svjetlosti određene valne duljine kroz medij koji apsorbira dio svjetlosne energije i tako oslabljuje intenzitet snopa svjetlosti. Matematički prikaz Beer-Lambertovog zakona glasi:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad [1]$$

U navedenom matematičkom prikazu ε označava apsorpcijski koeficijent, b je duljina puta svjetlosti kroz medij, a c je koncentracija uzorka (Guo i sur., 2020; Burić, 2021).

2.3.1.2. Specifična UV-apsorbancija (SUVA)

UV apsorbcija (SUVA ili $SUVA_{254}$) izražava se u $m^{-1} L/mg C$ te služi za opisivanje svojstva hidrofobnosti ili hidrofilnosti prirodnih organski tvari. UV apsorbcija je apsorbcija uzorka pri 254 nm podijeljena sa koncentracijom otopljenog organskog ugljika

(Parsons i sur., 2004). Ona se može koristiti za određivanje aromatskih spojeva i kemijskih svojstava DOC-a (Leenheer i Croué, 2003).

2.3.1.3. Spektrometrija fluorescencije

Fluorescencija je spektrometrijska metoda koja pri određenim valnim duljinama detektira fluorofore koji pomažu opisivanju strukture humusnih tvari. Fluorescencija podrazumijeva pobuđivanje molekula analita zračenjem pri određenoj valnoj duljini a emitirano zračenje se mjeri na različitim valnim duljinama. To je osjetljiva i selektivnija metoda u usporedbi s npr. UV-Vis spektromerijom (Matilainen i sur., 2011).

2.3.2. Online mjerenja

U današnje vrijeme sve popularniji postaju online UV-Vis spektrometri jer su puno jednostavniji te ne zahtijevaju prethodno uzimanje uzoraka niti njihovu analizu u laboratoriju. Jedna od velikih prednosti ovih uređaja je kontinuirano provođenje mjerenja i pružanja podataka u stvarnom vremenu tako da dozvoljavaju bržu reakciju na promjene parametara u mediju. Također, moguće je da se u konvencionalnim metodama propuste promjene koje mogu dovesti do negativnog utjecaja na kvalitetu vode. No, uvijek je pitanje koliko se možemo pouzdati u ovakve načine mjerenja i koliko su oni zaista točni (Shi i sur., 2022).

Danas su razvijene i dostupne razne vrste uređaja i metoda za nadzor kvalitete vode i kontrolu procesa (Guo i sur., 2020). Generalno, postoje dvije skupine uređaja za online mjerenja: jednovalni (engl. *single wavelenght*, SW) i spektralni (puni ili djelomični). Jednovalni online UV-Vis spektrometri, koji se još nazivaju i UV senzori, detektiraju određeni parametar preko apsorbance odabrane valne duljine koja je općenito na valnoj duljini od 254 nm. Takvi UV₂₅₄ senzori uglavnom mjere spektralni koeficijent apsorpcije (engl. *Spectral Absorption Coefficient*, SAC) te se preko njega onda računaju ostali parametri kao što su DOC ili kemijska potrošnja kisika (engl. *Cemical Oxygen Demand*, COD). Takvi uređaji su korišteni kod nekih komercijalnih proizvođača kao što su Burket SAC254 senzor, HACH UV sonda, te YSI UV-Vis senzor, no oni koriste apsorbancu pri 550 nm. S druge strane spektralni UV-Vis senzori bilježe apsorbancu određenog pojasa valnih duljina ili puni spektar te proizvode otiske spektra koji se koriste za određivanje i izračunavanje koncentracija parametara kvalitete vode na temelju ugrađenih algoritama. Takvi spektralni

senzori omogućuju određivanje parametara kao što su UV₂₅₄, boja, DOC, mutnoća i nitrati koristeći te algoritme. Neki od uređaja imaju ugrađen i takozvani sustav za rano upozoravanje (engl. *Early Warning Sistem*) koji ne samo da detektira i kvantificira specifične komponente, već prepoznaje i one nepoznate koje nisu uobičajene za tu vodenu sredinu (Shi i sur., 2022).

Uz sve dobre strane online uređaja dolaze i neki problemi kao što su granice detekcije obzirom da je priroda vode kompleksna. Još jedan od problema je detektiranje onečišćivača kao što su suspendirane tvari, otopljene anorganske tvari i patogeni mikroorganizmi (Shi i sur., 2022).

Takvi uređaji odlično rade na izlazu kod tretirane vode za piće, no njihova se kvaliteta preispituje kod korištenja na ulazu u postrojenje za kondicioniranje vode, pogotovo za površinske vode zbog njihovog kompleksnog kemijskog sastava (Huebsch i sur., 2015).

2.4. Istraživačka pitanja

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi na koji način se može primijeniti online sonda u mjerenju kvalitete neprerađene vode akumulacije Butoniga te odrediti učinkovitost usporedbom s klasičnim metodama. Mjereni parametri kakvoće neprerađene površinske vode pomoću online sonde bili su: temperatura, mutnoća, nitrati i TOC te su se rezultati koje je očitala sonda usporedili s onima koji su bili određeni u laboratoriju te s rezultatima laboratorijskih analiza koje su dobivene s postrojenja Butoniga.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Uzimanje uzoraka vode

Sonda Memosens Wave CAS80E, Endress+Hauser, Švicarska, montirala se u postrojenju za kondicioniranje vode Butoniga na mjestu ulaza sirove (neprerađene) vode. Na istom mjestu su se uzimali i uzorci sirove vode za ispitivanje i usporedbu parametara (slika 1).

Uzorci su bili uzimani otprilike svaki mjesec od djelatnika Laboratorija za tehnologiju vode (PBF) počevši od 31.08.2020. pa sve do 07.11.2022. te se na licu mjesta mjerila temperatura i mutnoća, a TOC i nitrati mjereni su u Laboratoriju za tehnologiju vode na Prehrambeno-

biotehnološkom fakultetu (prilog 1). Također, u ovome radu su korišteni rezultati analiza dobivenih u laboratoriju na postrojenju Butoniga koji provodi dnevne ili tjedne analize vode na postrojenju kako bi osigurali uspješno odvijanje procesa kondicioniranja vode. Ustupili su svoje rezultate za temperaturu, TOC i mutnoću (prilog 3) kako bi se provela usporedba rezultata dobivenih na sondi Memosens Wave CAS80E na većem broju uzoraka.



Slika 1. Sonda Memosens Wave CAS80E s kontrolerom instalirana na ulazu sirove vode u postrojenju za kondicioniranje vode Butoniga (izvor: vlastita slika)

3.1.2. Pribor i uređaji

- HACH 2100Q prijenosni turbidimetar, SAD
- TOC analizator SHIMADZU TOC-L CSH, Japan
- Spektrofotometar DR6000, Hach, SAD
- Memosens Wave CAS80E, Endress+Hauser, Švicarska
- Laboratorijsko posuđe (čaše, epruvete, kivete, odmjerne tikvice, menzure)
- Termometar
- Kivetni test LCK 339, (0,23 – 13,50 mg L⁻¹ NO₃ – N), HACH, Njemačka

- Varijabilna ručna pipeta 100-5000 μL (Eppendorf, Njemačka) s nastavcima
- Šprica (5 mL)
- Filtar za špricu Chromafil Xtra GF-100/25, 1,0 μm (MACHEREY-NAGEL GmbH Co KG, Njemačka)
- Kvarcna kiveta 50mm, HACH, USA

3.2. Metode

3.2.1. Prikupljanje podataka

Podaci koji su korišteni u ovome radu dobiveni su iz nekoliko izvora. Jedan set podataka je dobiven nakon provedenih analiza u Laboratoriju za tehnologiju vode za parametre TOC, NO_3^- , mutnoću i SAC, drugi set podataka je prikupljen sa sonde Memosens Wawe CAS80E. Također, dobiveni su i rezultati iz laboratorija na postrojenju Butoniga te je na ovaj način prikupljeno reprezentativan broj rezultata ($n=426$). Svi uzorci koji su uzimani na postrojenju uzimani su u točno zabilježenom vremenu jer to je bilo potrebno kasnije kada su se ti podaci uspoređivali s podacima sa sonde. Kako sonda bilježi vrijednost svakih 20 sekundi, uzete su prosječne vrijednosti koje je sonda izmjerila u istom vremenu (± 60 minuta) kada je bilo provedeno uzorkovanje od strane djelatnika postrojenja Butoniga ili djelatnika Laboratorija za tehnologiju vode PBF-a.

3.2.2. Određivanje mutnoće

Turbidimetrom se određivala mutnoća, odnosno koncentracija čestica u suspenziji. Kod turbidimetrijskih mjerenja pravocrtno usmjereno zračenje prolazi iz izvora kroz otopinu uzorka u kiveti do detektora. Pritom se mjeri smanjenje intenziteta prolaznog zračenja. Turbidimetrijski se određuje mutnoća vode u ekološkom okruženju ili koncentracija u sustavima u kojima reakcijom nastaje talog koji se teško filtrira zbog malih čestica ili želatinozne prirode taloga. Može se mjeriti i intenzitet raspršenog zračenja kao posljedica sraca s česticama. Raspršivanje EMZ na suspendiranim česticama često se naziva i Tyndallov efekt. Kiveta mora biti čista, jer otisci prstiju, prljavština ili ogrebotine smetaju pri određivanju mutnoće (uzrokuju dodatno raspršenje ili apsorbiraju dio zračenja). Mjeri se na

skali od 1-1000 NTU. Turbidimetrija često zamjenjuje dugotrajno gravimetrijsko određivanje. Koncentracija mutnoće je izražena u nefelometrijskim jedinicama (NTU).

3.2.3. Određivanje ukupnog organskog ugljika(TOC)

Ukupni organski ugljik određivao se na uređaju TOC analizator SHIMADZU TOC-L CSH, Japan. Uređaj radi na principu uzimanja mikrolitarskih količina uzoraka vode i njihovom spaljivanju u peći na 680 °C pri čemu se uzorci pretvaraju u plinovito stanje. Prolaskom nastalih plinova kroz detektor za ugljikov dioksid bilježi se količina plina te se računalnim konverzijama na instrumentu bilježe rezultati (ukupni organski ugljik u uzorku vode). Uređaj ima mogućnosti određivanja ukupnog ugljika (engl. *total carbon*, TC), anorganskog ugljika (engl. *inorganic carbon*, IC) i ukupnog organskog ugljika (TOC). Da bi se u uzorcima voda koji sadrže veću koncentraciju anorganskog ugljika odredio sadržaj ukupnog organskog ugljika instrument uzorak zakiseljava sa 1 M HCl na $\text{pH} \approx 2$, pri čemu se anorganski ugljik prevodi u CO_2 , a zatim se CO_2 uklanja propuhivanjem uzorka s zrakom visoke čistoće. Uzorak je bilo potrebno zakiseliti da bi se anorganski ugljik u obliku hidrogenkarbonata i karbonata mogao prevesti u ugljikov dioksid koji se na instrumentu ukloni sintetskim zrakom. Koncentracija preostalog nehlapivog organskog ugljika u uzorku vode određuje se njegovim prevođenjem pri temperaturi od 680 °C i uz prisustvo oksidacijskog katalizatora visoke osjetljivosti u CO_2 čija se koncentracija u plinu nosiocu određuje na osnovu količine apsorbiranog infracrvenog zračenja u plinskom analizatoru u skladu sa Lambert-Beer-ovim zakonom. Veličina apsorpcije infracrvenog zračenja od strane CO_2 uzorka prikazana je odgovarajućom površinom pika koja se dobiva kao rezultat analize, a koja odgovara koncentraciji nehlapivog organskog ugljika (engl. *non-purgeable organic carbon*, NPOC) u uzorku vode. Ukoliko uzorak ne sadrži hlapive organske spojeve tada je dobivena NPOC vrijednost ujedno jednaka vrijednosti ukupnog organskog ugljika.

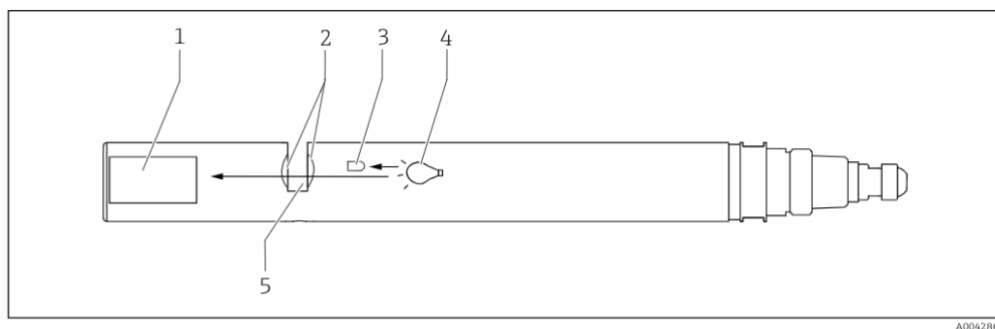
3.2.4. Određivanje nitrata

Koncentracija nitratnih iona u uzorku određivana je pomoću kivetnog testa LCK 339 (Hach) koji radi na principu da nitratni ioni u otopinama koje sadrže sumpornu i fosforu kiselinu reagiraju s 2,6-dimetilfenol da nastane 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Prvo je uzorak filtriran i odgovarajuće razrijeđen, zatim je uzet alikvot od 1 mL i prenesen u kivetu pomoću pipete te

joj je potom dodano 0,2 mL reagensa A te se otopina promućka. Nakon 15 min razvilo se potpuno obojenje te je pomoću spektrofotometra DR6000 (Hach, Njemačka) određena koncentracija nitratnih iona.

3.2.5. Online mjerenje pomoću sonde Memosens Wawe CAS80E

Memosens Wawe CAS80E (u daljnjem tekstu „sonda“) tvrtke Endress+Hauser je spektrometar koji pomoću UV-Vis spektroskopije mjeri različite parametre u tekućim medijima. On je posebno pogodan za mjerenja parametara površinske vode, vode za piće te na ulazu ili izlazu iz postrojenja za kondicioniranje voda (Endress+Hauser, 2022 a).



- 1 Modul spektrometra
- 2 Leće
- 3 Dioda monitora
- 4 Izvor svjetlosti
- 5 Mjerni razmak

Slika 2. Shematski prikaz dizajna sonde (izvor: Endress+Hauser, 2022 a)

Uređaj može mjeriti parametre poput SAC-a, ekvivalent ukupnog organskog ugljika (TOCeq), ekvivalent kemijske potrošnje kisika (engl. *chemical oxygen demand*, CODEq), ekvivalent biokemijske potrošnje kisika (engl. *biochemical oxygen demand*, BODEq), APHA Hazen boju, mutnoću (TU/TSS) i nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$, NO_3^-) (Endress+Hauser, 2022 b). Prednost ovog uređaja je da se postavi mjerenje jednog parametra dok se ostali parametri numerički izračunaju i prikazuju na monitoru (Talkline, 2021).

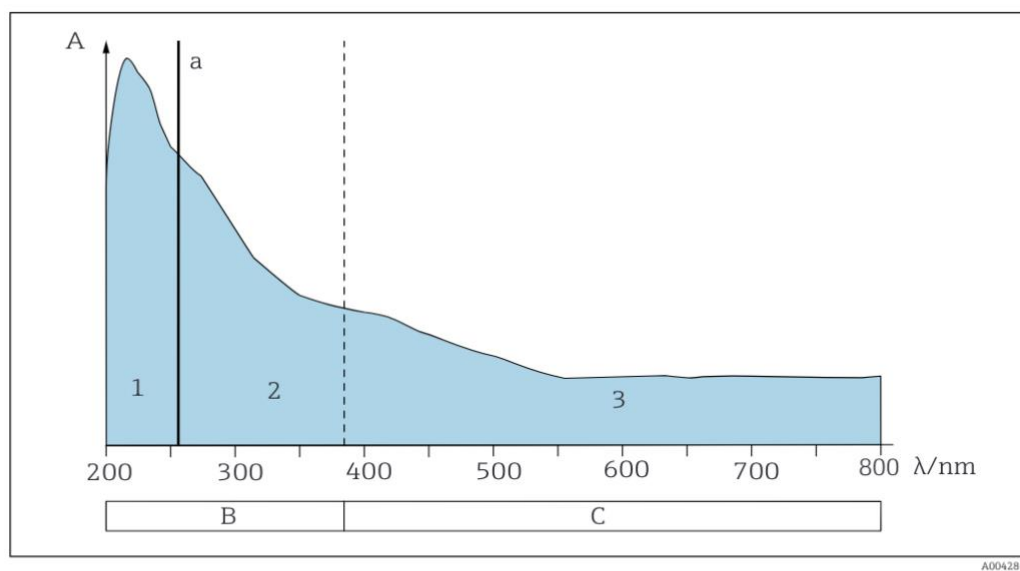
Spektrometar se sastoji od modula za opskrbu naponom, xenon strobo svjetiljka, modula za proizvodnju visokog napona za strobo svjetiljku, diode monitora, mjernog razmaka, mikrokontrolera te od UV-Vis spektrometra pri valnim duljinama od 200 do 800 nm (slika 2) Sonda radi na principu pretvaranja zraka svjetlosti u električne signale tako da se medij koji se analizira nalazi u mjernom razmaku te izvor svjetlosti šalje svjetlosnu zraku kroz taj medij

putem leća, a zatim se u modulu spektrometra ta zraka pretvara u električne signale. Spektrometar koristi apsorpciju elektromagnetskog zračenja specifičnu za tvar te tako naznači mjerne parametre iz snimljenog dijela spektra (Endress+Hauser, 2022 a).

Apsorpcija A može se izračunati usporedbom prethodno utvrđenog nultog spektra I_0 u ultračistoj vodi i mjernog spektra s intenzitetom I ili preko formule:

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad [2]$$

U navedenoj formuli ε označava apsorpcijski koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), d je duljina mjernog razmaka (cm) a koncentracija tvari u uzorku (mol L^{-1}) označena je sa c (Endress+Hauser, 2022 a). Izračun koristi iste valne duljine za određivanje različitih parametara što dovodi do „unakrsne osjetljivosti“, npr. ako se poveća mutnoća otkriva se manje svjetlosti pri određivanju drugih parametara (Endress+Hauser, 2022 a).



- λ Raspon duljine vala
- A Apsorpcija
- B Ultraljubičasto svjetlo (UV)
- C Vidljivo svjetlo (VIS)
- a 254 nm, SAC, SSK
- 1 Nitrat
- 2 Parametri zbroja BODeq, CODEq, TOCeq, DOCeq
- 3 Boja, замуćenost, TSS

Slika 3. Prikaz raspona parametara u spektru apsorpcije (izvor: Endress+Hauser, 2022 a)

3.3. Obrada podataka

Obrada podataka za mutnoću, temperaturu i TOC dobivenih analizom sirove vode iz laboratorija na postrojenju Butoniga (prilog 3), onih koji su bili izmjereni na sondi (prilog 2 i 3) te iz PBF laboratorija (prilog 1) provedena je pomoću Studentovog t-testa gdje se odredila učinkovitost sonde (t-broj) korištenjem formule:

$$t = \frac{mean_1 - mean_2}{\frac{(n_1 - 1) \times var_1^2 + (n_2 - 1) \times var_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad [3]$$

gdje $mean_1$ i $mean_2$ označavaju prosječnu vrijednost svakog seta uzoraka, var_1 i var_2 varijance svakog seta uzoraka, n_1 i n_2 broj mjerenja svakog seta uzoraka (Tomas i sur., 2013).

Također za utvrđivanje učinkovitosti računati su i stupnjeve slobode prema formuli:

$$n_1 + n_2 - 2 \quad [4]$$

Prosječne vrijednosti izračunate su prema formuli:

$$A = \frac{(a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n)}{n} \quad [5]$$

U kojoj je n broj mjerenja.

Varijanca uzorka izračunata je prema formuli:

$$Var = \frac{\sum(A - \bar{A})^2}{n} \quad [6]$$

Pri čemu je A srednja vrijednost uzorka, a n broj mjerenja.

Standardna devijacija računata je prema formuli:

$$\sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}} \quad [7]$$

U kojoj je x srednja vrijednost uzorka, a n veličina uzorka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

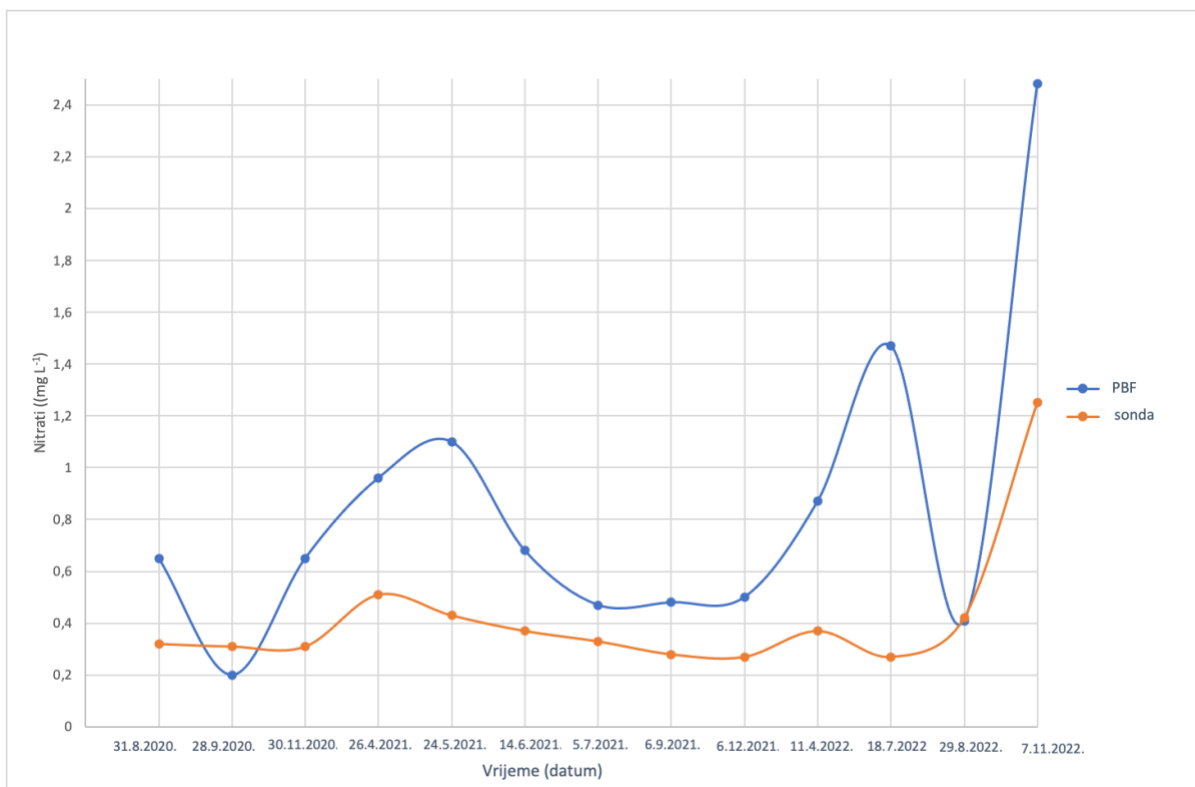
4.1. Analiza podataka sa sonde

Pokazatelji kakvoće vode (temperatura, mutnoća, ukupni organski ugljik, i nitrati) određivani su nizom različitih metoda. Rezultati mjerenja parametara vode koja je uzimana iz akumulacije prikazani su u prilogu 1, dok su oni koje je očitala sonda prikazani u prilogu 2. Prema datumima i rezultatima iz priloga 1 i 2 načinjen je prikaz (slika 4) koji prikazuje ovisnost nitrata o vremenu očitanih sa sonde i uspoređeni sa rezultatima koji su mjereni u laboratoriju. Također, iz laboratorija na postrojenju Butoniga dobiveni su podaci mjerenja TOC-a, mutnoće i temperature na određene datume te su uspoređeni s onima sa sonde (prilog 3). Maksimalna dopuštena temperatura vode za piće je 25 °C, mutnoće 4 NTU, dok za TOC nema određenog ograničenja, ali on ne smije odstupati od prosječnih vrijednosti za određeno izvorište.

Iako su rezultati laboratorija na postrojenju Butoniga i iz PBF laboratorija za mutnoću prikazani kao nefelometrijska jedinica zamućenja NTU (engl. *nephelometric turbidity unit*), a oni sa sonde u jedinici za mutnoću označeni kao FAU (engl. *formazin attenuation units*) u pravilu su oni podjednake veličine koje možemo uspoređivati tako da možemo reći da je 1 NTU = 1 FAU (The Pure Water Gazette, 2019).

U prilogu 3 prikazana je tablica usporedbe rezultata dobivenih iz laboratorija na postrojenju Butoniga i onih sa sonde te su prema tim datumima i rezultatima iz tablice načinjeni grafovi sa slika 5, 7 i 9 za ovisnosti temperature, mutnoće i TOC-a o vremenu očitani sa sonde i uspoređeni sa onima iz laboratorija na postrojenju Butoniga.

Ukupni rezultati dobiveni mjerenjem sondom i oni iz laboratorija su korišteni za dokazivanje učinkovitosti sonde pomoću Studentovog t-testa.

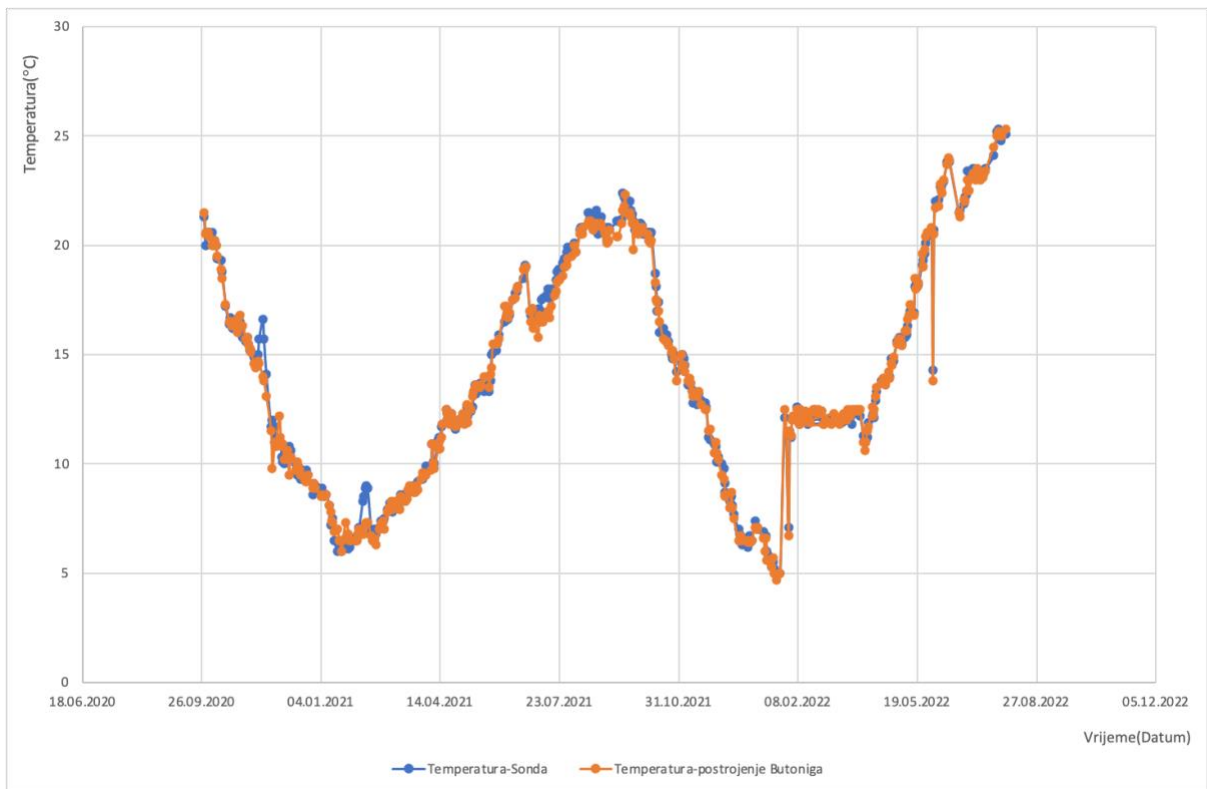


Slika 4. Usporedba izmjerene koncentracije nitrata sa sonde i rezultata dobivenih u laboratoriju PBF

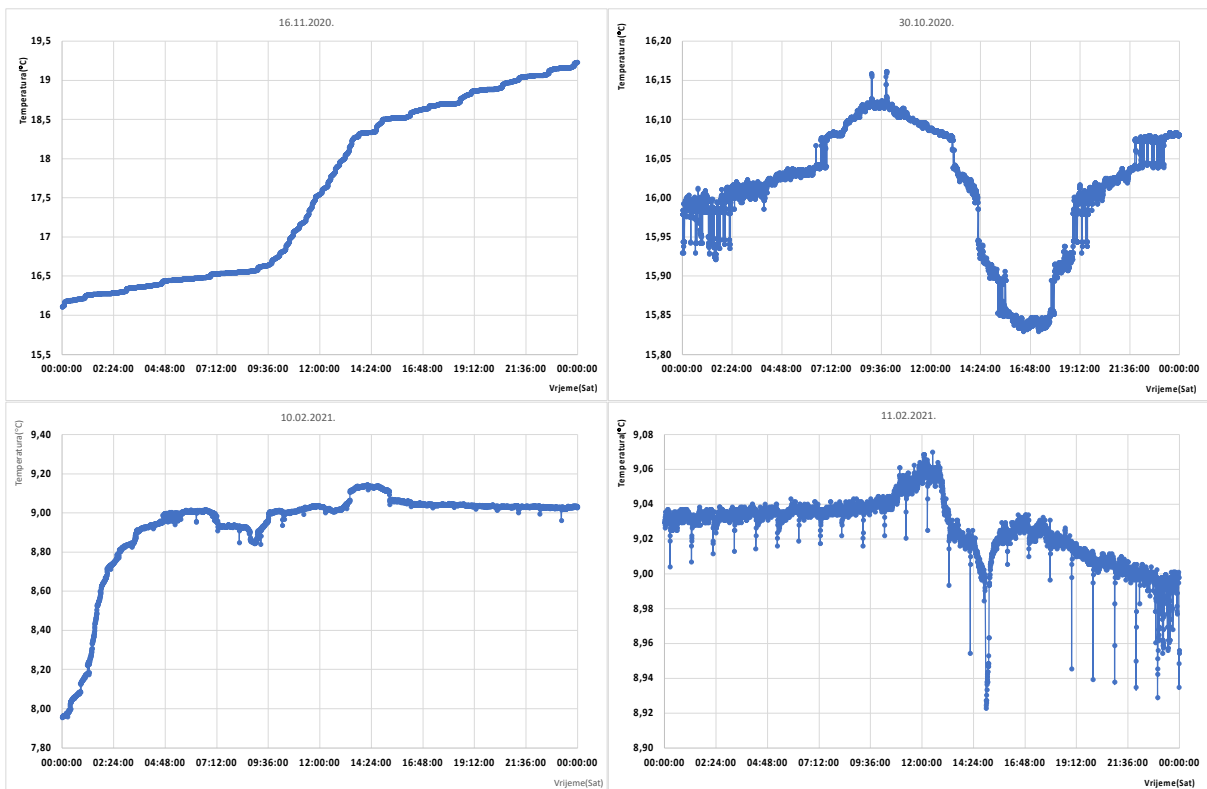
Na slici 4 prikazana je usporedba koncentracije nitrata sa sonde i rezultata iz PBF laboratorija.

Prema Pravilniku (NN 64/2023) MDK za nitrate je 50 mg L^{-1} . Iz priloga 1 i 2 vidljivo je da je koncentracija nitrata u ispitivanoj vodi dosta niža od MDK. U nekim slučajevima, koncentracija nitrata zna naglo porasti, kao na primjer 29.8.2022. gdje je koncentracija nitrata iznosila $0,41 \text{ mg L}^{-1}$, a 7.11.2022. iznosila je $2,48 \text{ mg L}^{-1}$. Mogući razlog takvim naglim porastima koncentracije nitrata dolazi zbog toga što se u blizini akumulacije nalazi veliki broj poljoprivrednih zemljišta te uslijed obilnih kiša nitrati iz gnojiva koji se koriste u poljoprivredi dopijevaju u vodu te se tako njihova koncentracija naglo povećava (Hajduk Černeha, 2021).

Najveći problem koji narušava kvalitetu vode iz akumulacije su temperatura, mutnoća i TOC koji su usko vezani jedan uz drugoga.



Slika 5. Prikaz vrijednosti temeprature izmjerene sondom Memosens Wawe CAS80E te temperature izmjerene u laboratoriju na postrojenju Butoniga



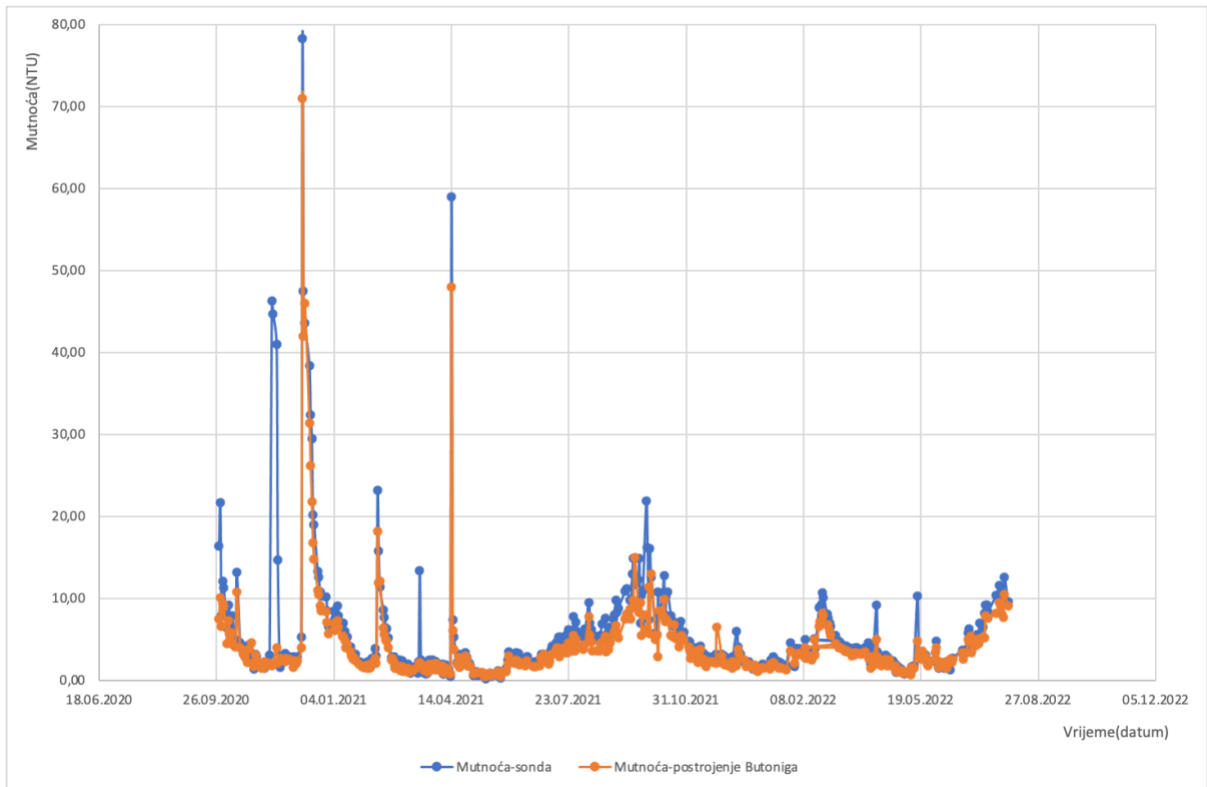
Slika 6. Grafovi promjene temperature sirove vode u vremenu sa sonde

Na slici 5 prikazan je graf ovisnosti izmjerene temperature sa sonde te rezultata dobivenih iz laboratorija na postrojenju Butoniga u vremenu. Kako u svom radu navodi Hajduk Černeha (2021) najveći problemi s temperaturom događaju se ljeti jer je tada najveća temperatura vode u akumulaciji što je i vidljivo na slici 5. Kako se približavaju ljetni mjeseci tako raste i temperatura vode, a najviša izmjerena temperatura bila je 26.07.2022. te je iznosila 25,3 °C što je više od MDK za temperaturu. Ostale izmjerene vrijednosti temperature, izuzev srpnja 2022., nalaze se u granicama MDK što je poželjno obzirom da je najveći problem povišena temperatura koja se ne može korigirati procesom kondicioniranja (Hajduk Černeha, 2021).

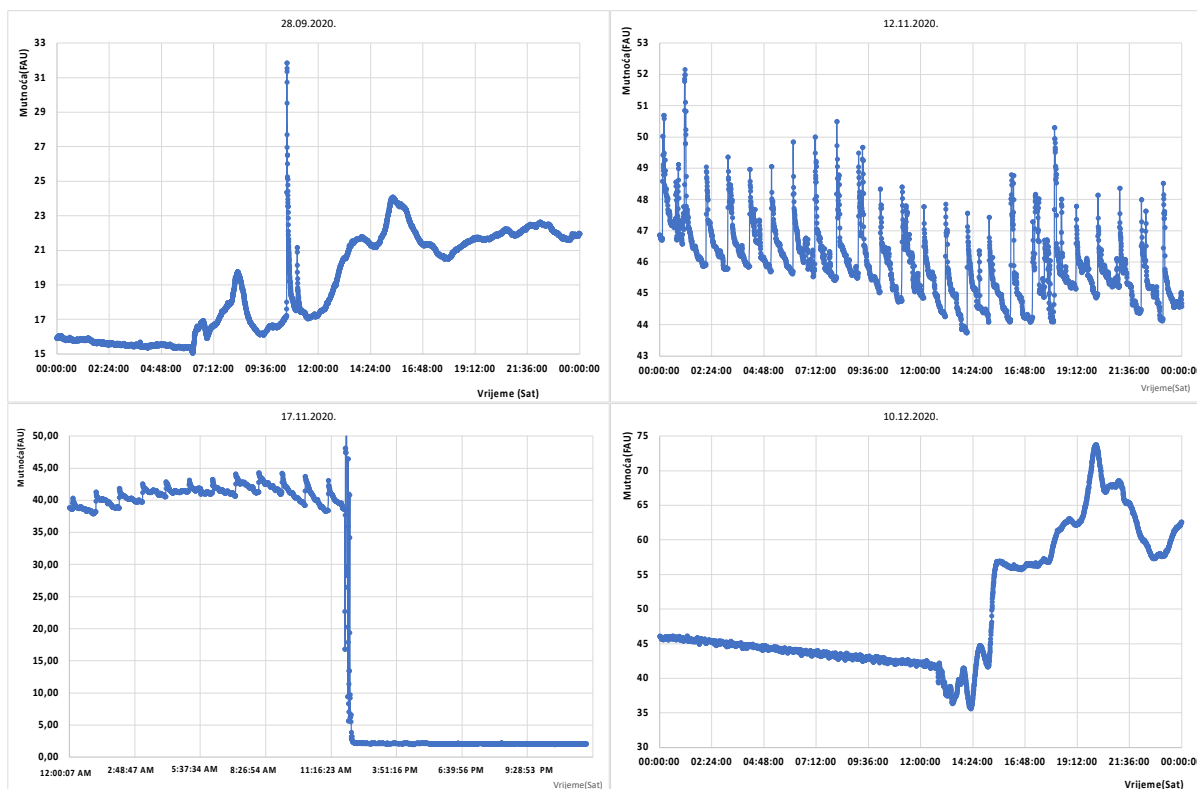
Na slici 5 također je vidljivo da se sukladno promjeni godišnjeg doba mijenjala i temperatura, tako je najniža temperatura zabilježena u siječnju 2022. godine te je iznosila 4 °C dok su najviše zabilježene tijekom ljetnih mjeseci. Raspon temperature u akumulaciji je velik s obzirom na godišnja doba te u usporedbi s podzemnom vodom u kojoj je konstantan neovisno o godišnjem dobu i ne prelazi 5 °C.

Sa slike 5 također je vidljivo da je razlika u temperaturama koje je očitala sonda i onih dobivenih iz laboratorija na postrojenju Butoniga u većini slučajeva približno jednaka, a one koje odstupaju prikazani su na slici 6.

Na slici 6 izdvojeni su datumi 30.10.2020., 16.11.2020, 10.02.2021. te 11.02.2021. upravo iz razloga jer je tih dana temperatura koju je očitala sonda bila viša od onih iz laboratorija na postrojenju Butoniga, što je izraženo kao pik na grafu, no izdvajanjem te grafičkim prikazom svih očitanih temperatura sa sonde toga dana možemo uočiti da je na te dane temperatura oscilirala. Na primjer 16.11.2020. najniža dnevna temperatura vode iznosila je 16,11 °C dok je najviša temperatura bila 19,23 °C, a u podacima laboratorija na postrojenju Butoniga očitana temperatura iznosila je 16,3 °C. Dakle uočavamo da je u jednom trenutku temperatura vode očitana na sondi iznosila 16,3 °C, ali i da se ona tijekom dana povećavala, što inače ne bi znali bez sonde. Mogući razlog ovakvih oscilacija je u tome što se tijekom usisa vode može mijenjati razina s koje se voda uzima, pa tako na početku mjerenja imamo hladniju vodu jer je ona uzimana sa hladnijeg dijela usisa, a preko dana se uzima voda sa toplijeg dijela usisa pa temperatura poraste. Kada se tijekom dana uzima samo jedan uzorak, oscilacije se ne vide te tu uočavamo dobru stranu učestalog mjerenja sonde.

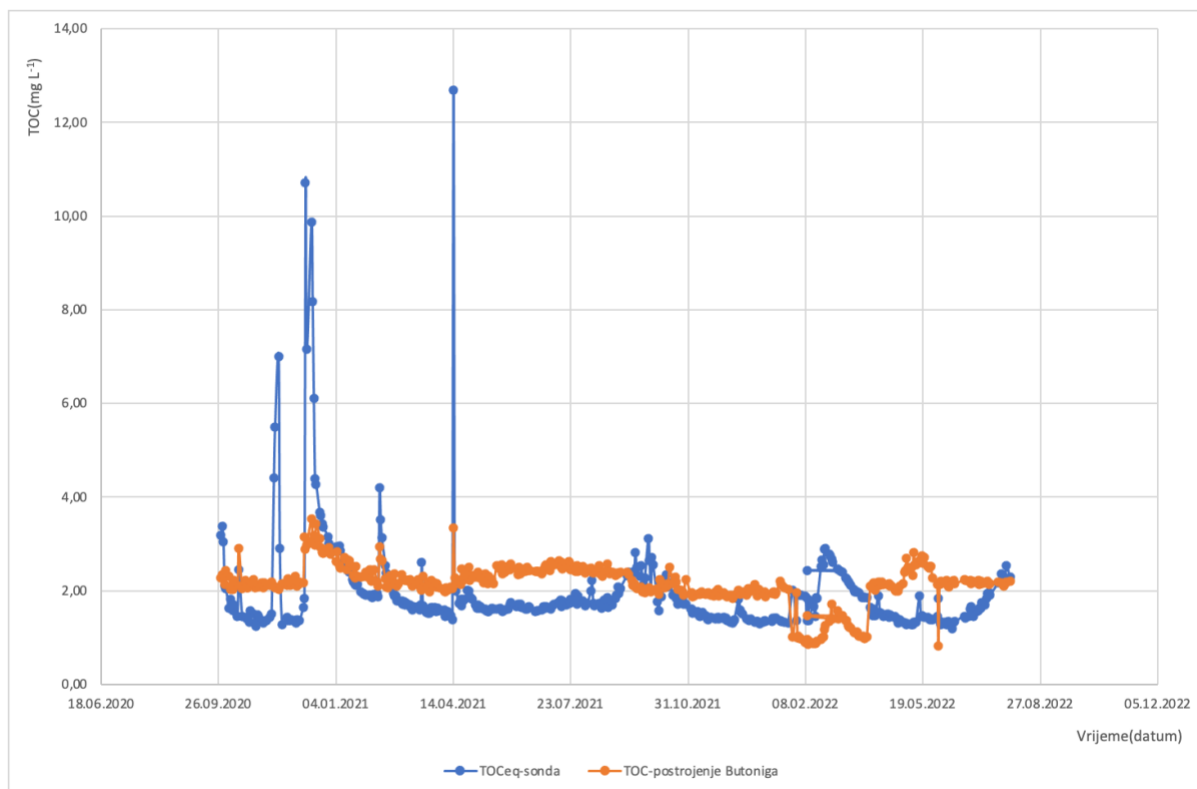


Slika 7. Prikaz vrijednosti mutnoće izmjerene sondom Memosens Wawe CAS80E te mutnoće izmjerene u laboratoriju na postrojenju Butoniga

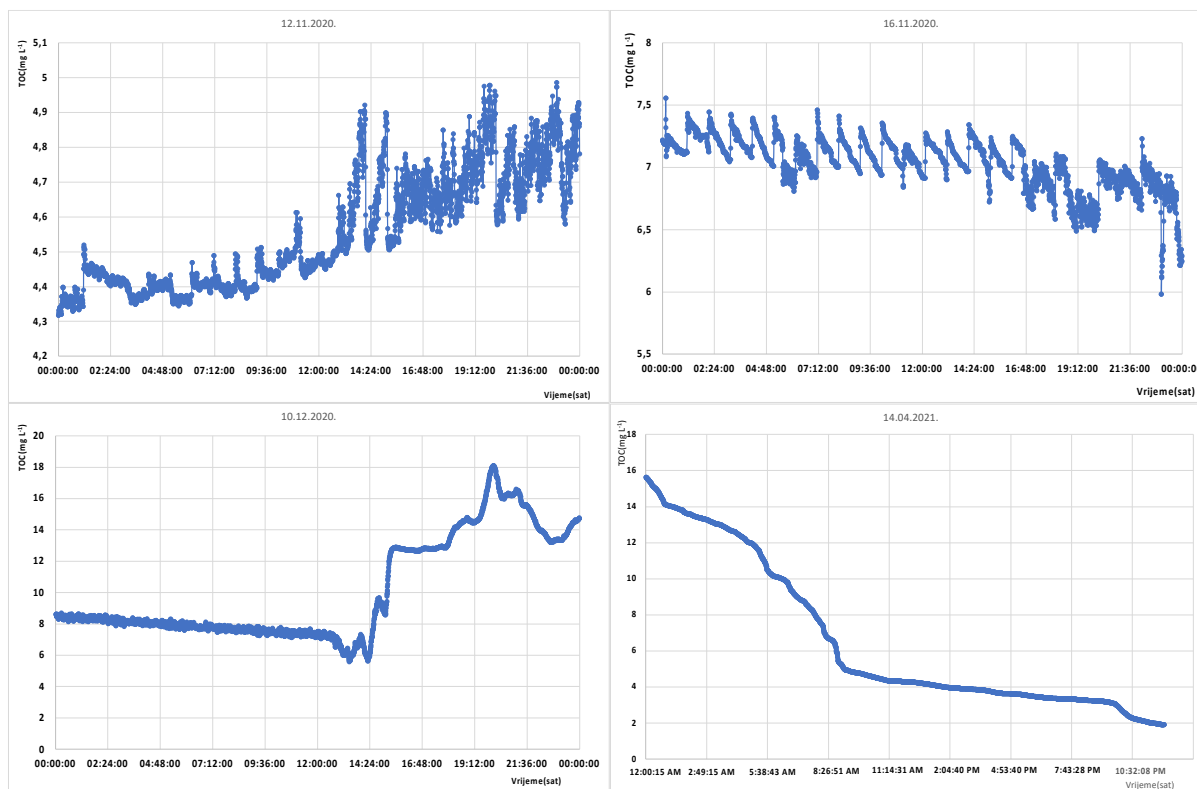


Slika 8. Promjene mutnoće izmjerene pomoću sonde za 4 datuma

Kako navode Tomas i sur. (2013) kvaliteta vode u akumulaciji ovisi o godišnjem dobu i njezinoj dubini, a uslijed obilnih padalina dolazi do zamućenja vode. Na slici 7, tijekom jesenskih i proljetnih mjeseci kada je razina akumulacije niža zbog ispuštanja dijela vode te su uobičajene obilne kiše, vidljive su velike promjene mutnoće u akumulaciji. Tako je najveća izmjerena mutnoća bila 8.12.2020. te je na sondi ona iznosila 78,27 FAU, dok je u laboratoriju na postrojenju Butoniga izmjerena mutnoća iznosila 71,00 NTU. Sa slike 7 vidljivo je da su rezultati sa sonde u trendu sa onima iz laboratorija na postrojenju Butoniga, a oni koji odstupaju izdvojeni su na slici 8 gdje je isto kao kod temperature vidljivo da 28.09.2020., 12.11.2020, 17.11.2020. te 10.12.2020. vrijednosti osciliraju od nižih prema višima i obrnuto.



Slika 9. Prikaz izmjerenih vrijednosti TOC-a sondom Memosens Wawe CAS80E te TOC-a izmjerenog u laboratoriju na postrojenju Butoniga



Slika 10. Promjene TOC-a izmjerenih pomoću sonde

Na slici 7 prikazana je usporedna ovisnost TOC-a u vremenskom razdoblju sa sonde i iz laboratorija na postrojenju Butoniga. Kao što je i navedeno ne postoji MDK za TOC, samo je bitno da prati trend za određeno područje.

Osim velikih problema s visokim temperaturama vode u akumulaciji, još jedan od problema koji se javlja je visoka koncentracija organskih tvari, navodi Hajduk Černeha (2021). Ovaj problem koji se ističe vidljiv je na slici 9 od razdoblja 14.6.2022. do 01.08.2022. gdje se vrijednosti TOC-a postepeno povećavaju kako se voda u akumulaciji zagrijava, a to je usko vezano i sa rastom temperature u tom razdoblju.

TOC sa sonde u većini slučajeva prati trend sa podacima iz laboratorija na postrojenju Butoniga, no u par slučajeva se vrijednosti razlikuju, zbog toga su izdvojeni datumi 12.11.2020, 16.11.2020., 10.12.2020. te 14.4.2021. koji su prikazani na slici 10.

Posebno bih izdvojila datum 14.04.2021. gdje je na slici 10 vidljivo da je najmanja izmjerena vrijednost TOC-a iznosila 1,90 mg L⁻¹ dok je najveća bila 15,65 mg L⁻¹ što su velike oscilacije tijekom dana te da sonda ne mjeri parametre za njih ne bi ni znali. Takvi rezultati pokazatelj su da sonda ima dobru svrhu unatoč odstupanjima u mjerenju TOC-a.

Unatoč svim problemima oko kvalitete vode na ulazu u postrojenje, uzorci koji se uzimaju na izlazu iz postrojenja bili su zdravstveno ispravni navodi Hajduk Černeha (2021), a Tomas i sur. (2013) ističu kako se akumulacija Butoniga prema vrijednosti WQI tijekom ljetnog i zimskog razdoblja svrstava u izvrsnu vrstu vode. Rezultati dobiveni mjerenjem sonde potvrđuju navedene navode jer su svi parametri uglavnom konstantni te u većini slučajeva ne prelaze MDK što je vrlo poželjno i uvelike utječe na kvalitetu vode na izlazu.

4.2. Obrada podataka

Za obradu podataka mjerenja sonde te za dokazivanje učinkovitosti sonde izabrana je Studentov t-test koji se pokazao kao najprikladniji obzirom da se radi o dva seta podataka s istim brojem mjerenja, ali su metode mjerenja drugačije te se želi dokazati učinkovitost jedne metode u odnosu na drugu.

Prije računanja t brojeva postavila se nulta hipoteza - H_0 , tj. pretpostavka da nema različitosti između dva seta podataka, uz vjerojatnost pogreške od 0,05 ($P=0,05$ tj $P=5\%$), što označava najmanje 95 % sigurnosti. Time je definirana statistička opravdanost i značajnost. Nulta hipoteza je pretpostavka da je razlika između srednjih vrijednosti dva seta podataka zanemariva.

Tablica 1. Rezultati t-testa usporedbe izmjerenih vrijednosti pomoću sonde i od laboratorija na postrojenju Butoniga u periodu od 2019. do 2023. (prilog 3)

	Postrojenje Butoniga			Sonda		
	Temperatura	Mutnoća	TOC	Temperatura	Mutnoća	TOC
	°C	NTU	mg L ⁻¹	°C	FAU	mg L ⁻¹
Prosjek	14,21	5,64	1,95	14,10	4,29	2,15
Broj podataka	426	426	426	426	426	426
Varijanca	27,05	57,27	1,16	26,76	33,45	0,19
Varijanca na kvadrat	731,87	3280,20	1,35	715,97	1118,72	0,04
Standardna pogreška	5,21	7,58	1,08	5,18	5,79	0,44
	Rezultati t-testa					
t(temperatura)	0,0022					
t(mutnoća)	0,0089					
t(TOC)	11,54					

Preko podataka iz priloga 3, izračunati su podaci u tablici 1 te se preko tih podataka izračunao t-broj za temperaturu, mutnoću i TOC te se dobio indikator koji govori koliko su

metode različite. Dakle što je manji t-broj to je učinkovitost sonde veća, pritom se negativni predznaci t vrijednosti u ovom slučaju mogu zanemariti (Tomas i sur., 2013).

Stupanj slobode izračunat prema formuli [4] za navedene podatke iznosi 850, te su se iz tablice za t-test prema $P=0,05$ očitali podaci da je granična vrijednost 1,96, što znači da su svi rezultati t-broja manji od 1,96 prihvatljivi i tada se nulta hipoteza potvrđuje, a ako su veći od granične vrijednosti nulta hipoteza se odbacuje te to označava značajnu razliku među metodama.

Za temperaturu i mutnoću t-brojevi bili su manji od granične vrijednosti te se naša nulta hipoteza može prihvatiti, dok je za TOC t-broj veći od granične vrijednosti te se nulta hipoteza odbacuje. Odbacivanjem nulte hipoteze vrijednosti izmjerene sondom su značajno lošije od vrijednosti izmjerene na sondi. Jedan od razloga ove razlike je taj što sonda TOC vrijednost aproksimira iz TOC vrijednosti izmjerenih u laboratoriju, pa je moguće da je došlo do značajne promjene u kvaliteti i karakteristici organske tvari u akumulaciji Butoniga te je potrebno da se kalibracija sonde vrši češće kada dođe do takvih promjena.

Tablica 2. Rezultati t-testa usporedbe izmjerenih vrijednosti pomoću sonde i određenih u laboratoriju PBF od 2019. do 2023.

	PBF				Sonda			
	Temp.	Mutnoća	TOC	NO ₃	Temp.	Mutnoća	TOC _{eq}	NO ₃
	°C	NTU	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	°C	FAU	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Prosjek	16,94	7,48	2,35	0,84	17,05	6,91	2,00	0,41
Broj podataka	14	14	14	14	14	14	14	14
Varijanca	24,08	66,50	0,07	0,34	20,93	31,15	0,43	0,05
Varijanca na kvadrat	48,17	133,00	0,15	0,69	41,87	62,31	0,87	0,11
Standardna pogreška	5,09	8,46	0,28	0,59	4,75	5,79	0,68	0,25
	Rezultati t-testa							
t(temp)	0,013							
t(mutnoća)	0,026							
t(TOC)	1,42							
t(nitrati)	2,88							

Za ovaj set podataka, koji je manji od prethodnog te je upitna vjerodostojnost rezultata zbog količine uzoraka, očitana granična vrijednost za $P=0,05$ i za 26 stupnjeva slobode iznosi 2,06. Prema ovim podacima, na isti način kao i za prethodni set podataka, nulta hipoteza je prihvaćena za temperaturu, mutnoću i TOC, dok se za nitrate ona odbacuje jer je t-broj za nitrate veći od granične vrijednosti. Mogući razlog zašto je ovdje usporedba za TOC prihvaćena je u tome što je broj izmjerenih uzoraka mali ($n=14$) te se može zaključiti da je za provođenje uspješne usporedbe dviju metoda potrebno napraviti veći broj mjerenja kako bi se dobili veći set podataka iz kojih se može zaključiti jesu li neke metode usporedive ili ne (Vasilj, 2000.)

5. ZAKLJUČCI

1. Memosens Wawe CAS80E pokazala se vrlo učinkovita te u većini slučajeva pokazuje približno iste rezultate koji su u trendu s podacima izmjerenim u laboratoriju.
2. Tijekom online mjerenja potrebno je često kontrolirati vrijednosti koje izmjeri sonda te u slučaju različitih vrijednosti mjerenja napraviti kalibraciju sonde.
3. Kada se radi usporedba dviju metoda mjerenja poželjno je izvršiti što je moguće veći broj usporednih mjerenja kako bi se pouzdanije mogla provesti usporedba.
4. Prednosti online mjerenja je učestalost mjerenja te trenutno dobivanje rezultata što omogućuje pravovremenu reakciju u slučaju rezultata koji odstupaju od uobičajenih.
5. Nedostatak ovakvih metoda je njihova pouzdanost, ali sve većim napredovanjem uređaja i uočavanjem njihovih mana ti su nedostaci iz godine u godinu sve manji.

6. POPIS LITERATURE

Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J., King, P. H. (1987) Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter. *Journal / American Water Works Association* , **79**, 43–49.

Bates, B.C., Kundzewicz, Z.W., Wu S., Palutikof, J.P. (2008) *Climate Change and Water*. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, 210 pp., 54-58.

Blagajac, A. (2020) Fizikalno-kemijski pokazatelji kakvoće površinskih voda u Hrvatskoj, Završni rad, Prehrambeno- biotehnološki Fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Burić, B. (2021) Prirodne organske tvari u površinskim vodama, Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Chow, A. T., Gao, S., Dahlgren, R. A. (2005) Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, **54**(8), 475–507.

Delpla, I., Jung, A.V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O. (2009) Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production, *Environment International* **35**(8), 1225–1233.

Endress+Hauser (2022 a) Upute za rad Memosens Wave CAS80E.

Endress+Hauser (2022 b) Technical Information Memosens Wave CAS80E.

European Commission, Environment, Surface Water

https://environment.ec.europa.eu/topics/water/surface-water_en#overview Pristupljeno 16.travanj 2023.

Gorek, M. (2018) Variografska analiza prostorne raspodjele otopljenog organskog Ugljika u Dugopolju, Diplomski rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin.

Guo, Y., Liu, C., Ye, R., Duan, Q. (2020) Advances on Water Quality Detection by UV-Vis Spectroscopy, *Appl. Sci.*, **10**, 6874.

Habijanec, T. (2020), Određivanje ukupnog dušika u površinskim vodama, Diplomski rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin.

Hajduk Černeha, B. (2021) Akumulacija Butoniga u Istri- Prva iskustva u korištenju za vodoopskrbu, Rimske Toplice.

Hayes, A. (2023) T-test: What It Is With Multiple Formulas and When To Use Them, *Investopedia* <https://www.investopedia.com/terms/t/t-test.asp> Pristupljeno 12. Lipanj 2023.

Horvat, A. (2015) O nazivima spektrometrija i spektroskopija, Imenje i nazivlje u kemiji i kemijskom inženjerstvu, *Kem. Ind.* **64**(9-10).

Hrvatska enciklopedija: Dušik (2021 a) *Leksikografski zavod Miroslav Krleža*, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=16715> Pristupljeno 6. svibnja 2023.

Hrvatska enciklopedija: Dušična kiselina (2021 b) *Leksikografski zavod Miroslav Krleža*, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=16713> Pristupljeno 6. svibnja 2023.

Huebsch, M., Grimmeisen, F., Zemann, M., fenton, O., Richards, K. G., Jordan, P. i sur. (2015) Technical Note: Field experiences using UV/VIS sensors for high-resolution monitoring of nitrate in groundwater, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **19**, 1589-1598.

HZJZ (2022.) Izvještaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2021. godinu, Zagreb.

Istarski vodovod, Akumulacija Butoniga, <https://www.ivb.hr/o-vodovodu/distribucija-i-izvori/akumulacija-butoniga/> Pristupljeno 30. travnja 2023.

Jambrušić, S. (2016) Određivanje dušikovih spojeva u otpadnim vodama s pročištača otpadnih voda, Završni rad, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec.

Janoš, P. (2003) Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A*, **983**(1–2), 1–18.

Knežević, T., Ille, T., (2000.), Voda za piće Zdravstveni aspekt, Savezni zavod za zaštitu i unapređenje zdravlja, Beograd.

Leenheer, J.A., Croué, J.P. (2003) Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. In *Environmental Science & Technology*, **37**, 18A-26A.

Ljubas, D. (2000.) Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Matilainen, A., Gjessing, E. T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2011) An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, **83**(11),1431-42.

Mijatović, I., Matošić, M. (2020) Tehnologija vode (interna skripta), dopunjeno izdanje, Zagreb.

Minor, E. C., Swenson, M. M., Mattson, B. M., Oyler, A. R. (2014) Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, **16**(9), 2064–2079.

National Geographic , Surface Water

<https://education.nationalgeographic.org/resource/surface-water/> Pristupljeno 17. travanj 2023.

Parsons, S. A., Jefferson, B., Goslan, E. H., Jarvis, P. R., Fearing, D. A. (2004) Natural organic matter – the relationship between character and treatability, *Water Science and Technology: Water Supply*, **4**(5-6), 43-48.

Pintarić, I., (2021) Analiza odabranih fizikalno-kemijskih parametara kakvoće vode na primjeru malih vodnih tijela, Diplomski rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.

Pravilnik (2023) Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe. Narodne novine 64/2023

Sertić, R. (2015.) Hidrografija jezera Butoniga i njegov značaj za vodoopskrbu Istre, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Shi, Z., Chow, C. W. K., Fabris, R., Liu, J., Jin, B. (2022) Applications of Online UV-Vis Spectrophotometer for Drinking Water Quality Monitoring and Process Control: A Review, *Sensors*, **22**, 2987.

Štrkalj, A. (2014) Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški Fakultet, Sisak.

Talkline (2021) An efficient assistant for water analysis, <https://www.talklinemagazine.com/water/product-stories/an-efficient-assistant-for-water-analysis/> Pristupljeno 30. Svibanj 2023.

The Pure Water Gazette (2019) Measuring Turbidity: NTU, FTU, FAU, <http://www.purewatergazette.net/blog/measuring-turbidity-ntu-ftu-fau/> Pristupljeno 24. Lipanj 2023.

Tomas, D., Maldini, K., Matic, N., Marijanović Rajčić, M. (2013) Primjena indeksa kvalitete vode u ocjeni kakvoće vode krških jezera, *Hrvatske vode*, **86**, 303-310.

Ujević Bošnjak, M., Bućan, Ž., Capak, K., Jeličić, P. (2019) Mogući utjecaji klimatskih promjena na kvalitetu vode za ljudsku potrošnju, *Hrvatske vode*, **27**, 110.

Vasilj, Đ., (2000) *Biometrika i eksperimentiranje u bilinogojstvu, Nulta hipoteza i testiranje nulte hipoteze*, Zagreb

Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F. L., Snyder, S. A. (2009) Using Ultraviolet Absorbance and Color to Assess Pharmaceutical Oxidation during Ozonation of Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4858-486.

PRILOZI

Prilog 1. Rezultati provedenih laboratorijskih analiza sirove vode akumulacije Butoniga koja ulazi u postrojenje za obradu vode Butoniga u Laboratoriju za tehnologiju vode PBF-a.

Datum	Vrijeme	Temperatura (°C)	Mutnoća (NTU)	TOC (mg L ⁻¹)	Nitrat (mg L ⁻¹)
31.08.2020.	12:35	20,2	5,43	2,300	0,65
28.09.2020.	10:40	21,4	11,10	2,400	0,20
30.11.2020.	10:25	10,9	1,88	2,200	0,65
26.04.2021.	11:00	11,0	3,80	2,200	0,96
24.05.2021.	10:15	13,3	1,59	2,300	1,10
14.06.2021.	10:30	17,1	2,62	2,300	0,68
05.07.2021.	10:35	17,2	2,23	2,600	0,47
06.09.2021.	10:30	21,4	7,65	2,500	0,48
06.12.2021.	8:10	9,1	2,00	1,900	0,50
11.04.2022.	10:55	11,7	3,84	2,100	0,87
16.05.2022.	10:50	18,5	3,05	2,700	-
18.07.2022.	13:00	24,8	11,30	2,182	1,47
29.08.2022.	11:00	23,9	15,50	2,215	0,41
07.11.2022.	10:35	16,6	32,80	3,055	2,48

Prilog 2. Podaci prikupljeni tijekom mjerenja kvalitete sirove vode akumulacije Butoniga na ulazu u postrojenje Butoniga s Memosens Wawe CAS80E Endress+Hauser sondom

Datum	Vrijeme	Temperatura (°C)	Mutnoća (FAU)	TOC _{eq} (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)
31.08.2020.	12:35	20,9	10,76	2,797	0,32
28.09.2020.	10:40	21,2	17,63	3,146	0,31
30.11.2020.	10:25	11,3	1,38	1,276	0,31
26.04.2021.	11:00	11,9	6,13	2,327	0,51
24.05.2021.	10:15	13,7	1,11	1,638	0,43
14.06.2021.	10:30	17,5	2,38	1,631	0,37

05.07.2021.	10:35	17,1	5,16	1,823	0,33
06.09.2021.	10:30	21,1	18,61	2,818	0,28
06.12.2021.	8:10	10,0	1,80	1,317	0,27
11.04.2022.	10:55	12,0	3,92	1,569	0,37
16.05.2022.	10:50	16,9	4,56	1,511	0,30
18.07.2022.	13:00	24,5	11,03	2,161	0,27
29.08.2022.	11:00	23,6	9,56	2,957	0,42
07.11.2022.	10:35	17,1	2,84	1,136	1,25

Prilog 3. Podaci kvalitete sirove vode akumulacije Butoniga koja ulazi u postrojenje za obradu vode dobivene od laboratorija na postrojenju Butoniga i izmjereni sa sondom Memosens Wawe CAS80E Endress+Hauser

Datum	Sonda Memosens Wawe CAS80E			Postrojenje Butoniga		
	Temperatura (°C)	Mutnoća	TOC _{eq} (mgL ⁻¹)	Temperatura (°C)	Mutnoća (NTU)	TOC (mgL ⁻¹)
28.09.2020	21,30	16,41	3,19	21,50	7,46	2,27
29.09.2020	20,00	21,74	3,37	20,50	10,10	2,35
30.09.2020	20,60	7,94	3,04	20,60	6,57	2,27
01.10.2020	20,50	12,09	2,09	20,60	9,40	2,14
02.10.2020	20,60	11,27	2,05	20,40	9,03	2,43
05.10.2020	20,60	6,37	1,63	20,00	4,50	2,30
06.10.2020	20,20	9,22	1,83	20,00	7,30	2,04
07.10.2020	20,20	7,82	1,74	20,20	5,70	2,10
08.10.2020	20,00	5,47	1,58	20,00	4,50	2,02
09.10.2020	19,40	7,94	1,70	19,50	5,80	2,22
12.10.2020	19,30	4,98	1,46	18,90	4,12	2,12
13.10.2020	18,80	13,18	2,45	18,50	10,80	2,91
16.10.2020	17,20	4,57	1,46	17,30	3,96	2,04
19.10.2020	16,40	3,52	1,43	16,50	3,20	2,22
20.10.2020	16,70	2,86	1,39	16,50	2,90	2,06
21.10.2020	16,30	3,58	1,44	16,30	3,50	2,06
22.10.2020	16,20	2,36	1,33	16,50	2,20	2,16
23.10.2020	16,40	4,33	1,57	16,50	3,80	2,15
26.10.2020	16,30	3,24	1,51	16,00	4,62	2,24
27.10.2020	16,60	2,26	1,31	16,70	2,13	2,07
28.10.2020	16,50	1,38	1,24	16,80	1,65	2,12

29.10.2020	16,10	3,19	1,49	16,30	3,10	2,11
30.10.2020	15,80	2,84	1,45	16,30	2,45	2,09
02.11.2020	15,60	2,01	1,36	15,70	1,80	2,17
03.11.2020	15,80	1,60	1,32	15,80	1,50	2,07
04.11.2020	15,50	1,87	1,35	15,50	1,80	2,16
05.11.2020	15,20	1,62	1,37	15,30	1,50	2,11
06.11.2020	15,20	1,47	1,36	15,10	2,30	2,11
09.11.2020	14,90	2,19	1,43	14,60	2,07	2,11
10.11.2020	14,60	3,07	1,50	14,40	2,13	2,19
12.11.2020	15,00	46,26	4,40	14,70	1,83	2,09
13.11.2020	15,70	44,71	5,50	14,60	1,96	2,07
16.11.2020	16,60	40,98	7,00	14,00	4,00	2,03
17.11.2020	15,70	14,71	2,91	13,80	2,10	2,08
19.11.2020	14,10	1,54	1,28	13,10	2,67	2,15
23.11.2020	11,70	3,25	1,43	11,50	2,32	2,12
24.11.2020	12,00	2,38	1,36	9,80	2,69	2,26
26.11.2020	11,70	2,56	1,37	11,00	2,60	2,12
27.11.2020	11,20	2,86	1,39	10,80	2,54	2,19
30.11.2020	11,00	2,93	1,37	12,20	1,63	2,31
01.12.2020	10,90	2,01	1,32	11,20	1,80	2,15
02.12.2020	10,30	2,77	1,38	10,80	2,34	2,10
03.12.2020	10,10	2,58	1,36	10,90	2,12	2,13
04.12.2020	10,00	2,89	1,37	10,20	2,39	2,18
07.12.2020	10,60	5,30	1,64	10,60	4,00	2,17
08.12.2020	10,80	78,27	1,84	9,50	71,00	3,15
09.12.2020	10,40	47,46	10,70	10,30	42,00	2,88
10.12.2020	10,60	43,62	7,15	10,30	46,00	2,97
14.12.2020	10,00	38,35	9,87	9,70	31,40	3,53
15.12.2020	9,50	32,42	8,18	10,10	26,20	3,08
16.12.2020	9,80	29,51	6,11	9,90	21,80	3,19
17.12.2020	9,80	20,17	4,39	9,70	16,80	2,97
18.12.2020	9,30	18,95	4,28	9,50	14,80	3,44
21.12.2020	9,40	13,30	3,68	9,30	11,00	3,12
22.12.2020	9,50	12,59	3,60	9,20	10,50	2,92
23.12.2020	9,70	10,79	3,42	9,20	9,10	2,82
24.12.2020	9,50	10,25	3,36	9,50	8,50	2,80
28.12.2020	8,60	10,21	3,15	8,90	8,40	2,86
29.12.2020	9,00	8,54	3,00	9,10	7,07	2,93
30.12.2020	9,00	6,62	2,81	8,90	5,73	2,77
04.01.2021	8,70	8,45	2,93	8,50	7,00	2,63

05.01.2021	8,90	7,37	2,83	8,60	6,10	2,84
07.01.2021	8,50	9,06	2,96	8,50	7,30	2,53
08.01.2021	8,60	7,87	2,85	8,60	6,50	2,48
11.01.2021	8,10	6,96	2,64	8,10	5,41	2,70
12.01.2021	7,20	7,02	2,60	7,80	5,35	2,68
13.01.2021	7,20	5,98	2,50	7,40	4,93	2,45
14.01.2021	7,50	5,28	2,43	7,30	4,02	2,65
15.01.2021	6,50	5,34	2,40	6,90	4,41	2,64
18.01.2021	6,00	4,08	2,23	7,00	3,50	2,51
19.01.2021	6,40	3,53	2,18	6,50	3,00	2,33
20.01.2021	6,50	3,14	2,14	6,50	2,60	2,27
21.01.2021	6,00	3,21	2,12	6,00	2,80	2,51
22.01.2021	6,40	3,14	2,14	6,50	2,40	2,30
25.01.2021	6,60	2,31	1,98	7,30	1,96	2,30
27.01.2021	6,10	2,18	1,95	6,80	1,82	2,30
28.01.2021	6,20	1,92	1,93	6,50	1,67	2,30
29.01.2021	6,40	1,64	1,90	6,50	1,54	2,40
01.02.2021	6,60	1,74	1,90	6,50	1,50	2,27
02.02.2021	6,50	2,25	1,91	6,50	1,90	2,45
03.02.2021	6,60	1,83	1,87	6,50	1,50	2,20
04.02.2021	6,80	1,60	1,85	6,80	1,55	2,23
05.02.2021	7,10	2,70	1,93	7,00	2,10	2,46
08.02.2021	8,30	3,88	1,94	6,80	2,65	2,19
09.02.2021	8,50	3,01	1,87	6,80	2,12	2,09
10.02.2021	8,90	23,22	4,20	7,20	18,20	2,94
11.02.2021	9,00	15,74	3,52	7,30	11,90	2,68
12.02.2021	8,90	11,35	3,13	7,30	12,10	2,64
15.02.2021	6,90	8,60	2,53	6,70	6,40	2,26
16.02.2021	6,50	7,68	2,38	6,50	5,60	2,08
17.02.2021	7,00	6,35	2,26	6,60	4,90	2,06
18.02.2021	6,60	6,27	2,26	6,50	4,80	2,09
19.02.2021	6,80	5,15	2,14	6,30	4,00	2,33
22.02.2021	7,10	2,83	1,93	7,00	2,46	2,17
23.02.2021	7,40	2,47	1,89	7,20	2,70	2,36
24.02.2021	7,30	2,93	1,89	7,30	2,30	2,15
25.02.2021	7,40	1,78	1,78	7,40	1,50	2,10
26.02.2021	7,50	1,96	1,79	7,00	1,50	2,15
01.03.2021	7,90	2,46	1,79	7,80	1,72	2,34
02.03.2021	8,00	1,42	1,71	8,00	1,20	2,23
03.03.2021	8,20	2,41	1,76	8,00	1,70	2,23

04.03.2021	8,10	1,39	1,69	8,30	1,13	2,22
05.03.2021	7,80	1,78	1,73	7,90	1,42	2,21
08.03.2021	8,30	1,99	1,69	8,30	1,50	2,23
09.03.2021	8,20	1,30	1,64	8,30	1,00	2,16
10.03.2021	8,30	0,87	1,59	8,00	1,10	2,09
11.03.2021	8,20	1,61	1,66	7,90	1,20	2,18
12.03.2021	8,60	1,55	1,64	8,50	1,20	2,14
15.03.2021	8,40	1,68	1,67	8,40	1,53	2,25
16.03.2021	8,60	0,85	1,58	8,30	1,60	2,12
17.03.2021	8,70	2,33	1,70	8,40	1,71	2,07
18.03.2021	8,70	13,39	2,60	8,80	2,17	2,02
19.03.2021	8,80	2,47	1,68	9,00	1,94	2,31
22.03.2021	8,80	0,90	1,54	8,80	1,20	2,12
23.03.2021	9,00	0,76	1,52	8,70	1,60	2,06
24.03.2021	8,80	1,91	1,61	8,70	1,50	2,16
25.03.2021	8,90	0,89	1,52	9,00	1,00	1,98
26.03.2021	9,20	2,52	1,64	8,80	2,00	2,23
29.03.2021	9,30	2,48	1,63	9,30	2,00	2,17
30.03.2021	9,30	1,35	1,56	9,60	1,32	2,09
31.03.2021	9,40	2,34	1,63	9,40	1,94	2,15
01.04.2021	9,50	2,28	1,62	9,50	2,05	2,08
02.04.2021	9,90	1,80	1,58	9,50	1,32	2,06
06.04.2021	9,80	2,03	1,60	9,70	1,80	1,99
07.04.2021	10,90	0,83	1,46	10,90	1,00	1,98
08.04.2021	10,10	0,77	1,47	10,00	0,90	2,07
09.04.2021	10,00	1,89	1,55	9,80	1,50	2,01
12.04.2021	11,10	1,27	1,47	10,70	1,10	2,08
13.04.2021	11,20	0,51	1,39	11,00	0,80	2,05
14.04.2021	11,10	58,98	12,69	10,70	48,00	3,34
15.04.2021	11,70	7,41	2,10	11,20	6,10	2,28
16.04.2021	11,80	5,29	2,00	11,80	3,80	2,14
19.04.2021	12,50	2,18	1,72	12,50	2,00	2,22
20.04.2021	12,30	3,21	1,82	12,30	2,80	2,13
21.04.2021	12,20	1,78	1,69	12,00	1,60	2,46
22.04.2021	12,10	2,94	1,81	11,80	2,30	2,21
23.04.2021	12,30	2,69	1,80	12,30	2,10	2,31
26.04.2021	11,70	3,42	2,01	11,90	2,95	2,38
27.04.2021	11,60	2,76	2,00	11,70	2,59	2,51
28.04.2021	12,00	1,75	1,87	12,00	1,82	2,21
29.04.2021	11,90	2,05	1,84	11,80	1,81	2,28

30.04.2021	11,90	1,78	1,81	12,00	1,69	2,33
03.05.2021	12,20	0,63	1,69	12,30	0,83	2,29
04.05.2021	12,20	0,76	1,63	11,80	0,90	2,35
05.05.2021	12,10	1,05	1,69	12,20	0,90	2,39
06.05.2021	12,60	0,59	1,62	12,70	1,00	2,27
07.05.2021	12,20	0,90	1,66	11,90	0,95	2,29
10.05.2021	12,40	0,55	1,61	12,50	1,02	2,18
11.05.2021	12,60	0,58	1,62	13,10	0,93	2,36
12.05.2021	13,20	0,45	1,57	13,30	0,48	2,31
13.05.2021	13,60	0,21	1,55	13,50	0,50	2,15
14.05.2021	13,20	0,39	1,55	13,60	0,74	2,32
17.05.2021	13,70	0,89	1,62	13,50	0,90	2,24
18.05.2021	13,40	0,46	1,62	13,60	0,60	2,16
21.05.2021	13,30	0,66	1,61	14,00	0,80	2,53
24.05.2021	13,60	1,17	1,63	14,00	1,04	2,47
25.05.2021	13,30	0,69	1,58	13,50	0,85	2,55
26.05.2021	13,80	0,33	1,56	14,10	0,53	2,37
27.05.2021	15,00	0,91	1,59	14,40	0,87	2,44
28.05.2021	15,10	1,05	1,59	15,50	1,10	2,39
31.05.2021	15,20	1,50	1,60	15,50	1,10	2,52
01.06.2021	15,50	2,54	1,69	15,50	2,00	2,45
02.06.2021	15,90	3,50	1,74	15,70	3,00	2,57
07.06.2021	16,50	2,32	1,66	17,20	2,07	2,46
08.06.2021	16,70	3,34	1,71	17,20	2,48	2,34
09.06.2021	16,60	3,00	1,69	16,80	2,34	2,50
10.06.2021	16,60	3,27	1,71	16,70	2,26	2,37
11.06.2021	16,80	2,55	1,64	16,90	1,89	2,47
14.06.2021	17,50	2,58	1,61	17,50	2,00	2,41
16.06.2021	17,80	2,35	1,61	17,60	1,80	2,50
17.06.2021	17,90	2,92	1,66	18,00	2,40	2,45
18.06.2021	18,10	2,85	1,64	18,10	2,00	2,43
23.06.2021	18,50	1,91	1,56	18,90	1,72	2,41
24.06.2021	19,10	2,27	1,57	18,90	1,72	2,41
25.06.2021	19,00	2,05	1,57	19,00	1,68	2,42
28.06.2021	17,00	2,26	1,59	17,00	1,80	2,37
29.06.2021	16,80	2,57	1,61	16,50	2,80	2,40
30.06.2021	17,10	3,20	1,66	17,10	2,60	2,45
01.07.2021	16,80	2,72	1,62	16,20	2,30	2,53
02.07.2021	17,00	3,21	1,66	16,50	3,20	2,55
05.07.2021	16,70	2,76	1,63	15,80	2,58	2,43

06.07.2021	17,10	2,47	1,61	16,80	2,00	2,62
07.07.2021	17,00	3,34	1,67	16,50	2,30	2,57
08.07.2021	17,50	3,82	1,69	16,50	3,10	2,56
09.07.2021	17,60	4,15	1,71	16,50	3,20	2,55
12.07.2021	17,70	4,55	1,74	16,80	3,80	2,61
13.07.2021	18,00	4,68	1,75	17,00	4,00	2,63
14.07.2021	17,60	5,31	1,80	17,00	3,90	2,52
15.07.2021	17,60	3,67	1,67	16,70	2,90	2,61
16.07.2021	18,00	5,30	1,79	17,20	3,60	2,46
19.07.2021	17,80	4,24	1,70	17,70	4,00	2,58
20.07.2021	18,40	5,10	1,74	17,90	3,40	2,51
21.07.2021	18,80	5,56	1,77	18,30	3,40	2,62
22.07.2021	18,90	5,02	1,72	18,40	3,40	2,59
23.07.2021	18,90	6,23	1,82	18,40	4,60	2,44
26.07.2021	19,20	5,74	1,79	18,60	3,60	2,49
27.07.2021	19,40	7,74	1,94	19,00	5,50	2,41
28.07.2021	19,40	5,00	1,71	19,00	3,60	2,53
29.07.2021	19,70	7,12	1,88	19,10	5,00	2,42
30.07.2021	19,90	6,01	1,79	19,40	4,00	2,43
02.08.2021	19,90	5,73	1,78	19,50	4,24	2,52
04.08.2021	20,10	5,26	1,67	20,00	3,80	2,38
06.08.2021	19,70	6,26	1,74	19,70	4,41	2,47
09.08.2021	20,70	9,51	1,99	20,50	7,80	2,48
10.08.2021	20,80	6,95	2,22	20,70	5,53	2,39
11.08.2021	20,80	6,21	1,74	20,50	4,66	2,38
12.08.2021	20,80	5,01	1,67	20,80	3,56	2,41
16.08.2021	21,50	5,37	1,72	21,00	3,58	2,54
17.08.2021	21,50	5,26	1,70	21,10	3,67	2,36
18.08.2021	21,30	4,85	1,63	21,10	3,61	2,41
19.08.2021	21,40	5,44	1,66	20,90	4,46	2,31
20.08.2021	20,90	6,91	1,80	20,70	4,67	2,41
23.08.2021	21,60	7,54	1,85	21,00	5,37	2,57
24.08.2021	20,50	4,97	1,63	20,90	3,44	2,43
25.08.2021	21,30	5,79	1,71	20,90	4,23	2,37
26.08.2021	21,20	6,53	1,74	21,00	3,76	2,38
27.08.2021	21,30	5,56	1,70	20,90	4,63	2,40
30.08.2021	20,70	7,49	1,83	20,60	5,58	2,33
31.08.2021	20,80	8,03	1,90	20,40	6,00	2,37
01.09.2021	20,20	9,77	2,07	20,10	6,68	2,36
02.09.2021	20,80	8,34	1,95	20,20	5,89	2,38

03.09.2021	20,70	8,76	2,05	20,70	5,20	2,39
09.09.2021	21,10	10,89	2,32	20,40	7,52	2,40
10.09.2021	21,10	11,19	2,39	20,40	8,08	2,34
13.09.2021	21,20	9,84	2,35	21,00	8,66	2,23
14.09.2021	22,40	9,76	2,40	21,60	7,50	2,12
15.09.2021	22,20	12,98	2,41	21,80	8,90	2,15
16.09.2021	22,30	14,94	2,81	22,30	9,80	2,08
17.09.2021	22,10	11,70	2,51	21,50	15,00	2,05
20.09.2021	22,00	12,26	2,31	21,50	9,00	2,05
21.09.2021	21,60	14,92	2,54	21,30	8,30	2,08
22.09.2021	21,40	7,02	2,01	21,00	9,50	1,97
23.09.2021	21,10	10,34	2,14	19,80	5,50	2,02
24.09.2021	20,70	10,96	2,27	21,00	8,00	1,96
27.09.2021	20,80	21,87	3,11	20,50	8,00	2,01
28.09.2021	21,00	16,14	2,64	20,70	6,27	2,06
29.09.2021	21,00	7,37	1,99	20,80	11,40	1,98
30.09.2021	20,90	16,09	2,71	20,80	5,65	2,01
01.10.2021	20,50	12,60	2,55	20,60	13,00	2,01
05.10.2021	20,60	5,79	1,77	20,50	5,00	2,04
06.10.2021	20,60	5,55	1,58	20,20	5,50	1,93
07.10.2021	20,50	10,80	2,17	20,10	2,90	2,23
08.10.2021	20,60	7,96	1,88	20,20	8,50	2,17
11.10.2021	18,70	10,74	2,19	18,30	7,97	2,06
12.10.2021	18,10	12,79	2,35	17,50	9,94	2,13
13.10.2021	17,00	7,95	2,12	17,40	7,18	2,11
14.10.2021	17,40	10,30	2,09	17,00	7,50	2,15
15.10.2021	16,00	10,78	2,16	16,50	7,15	2,50
18.10.2021	16,20	7,94	1,90	15,70	5,45	2,14
20.10.2021	15,80	7,20	1,93	15,60	5,30	2,29
21.10.2021	15,90	6,60	1,84	15,60	6,76	2,19
22.10.2021	15,60	5,28	1,71	15,40	5,14	2,03
25.10.2021	15,00	6,63	1,80	15,10	4,05	2,01
26.10.2021	14,80	7,16	1,83	15,20	5,40	1,97
27.10.2021	15,00	5,44	1,71	14,80	5,50	1,90
29.10.2021	14,20	5,87	1,72	13,80	4,90	2,23
02.11.2021	14,60	4,78	1,62	15,00	4,10	1,93
03.11.2021	15,00	4,72	1,61	14,50	3,70	1,96
04.11.2021	14,80	3,47	1,52	14,50	2,70	1,87
05.11.2021	14,50	3,83	1,53	14,20	3,00	1,89
08.11.2021	13,60	4,02	1,55	13,80	3,60	1,92

09.11.2021	13,70	3,14	1,48	13,90	2,50	1,93
10.11.2021	13,70	2,88	1,45	13,70	2,20	1,92
11.11.2021	13,40	3,75	1,51	13,30	2,90	1,98
12.11.2021	12,80	4,14	1,54	13,10	3,80	1,93
15.11.2021	12,70	3,30	1,47	13,10	2,60	1,92
16.11.2021	12,90	2,43	1,40	13,20	1,90	1,94
17.11.2021	13,20	2,10	1,37	13,30	1,70	1,95
19.11.2021	12,90	2,84	1,44	12,70	2,27	1,91
22.11.2021	12,80	2,80	1,41	12,50	2,30	1,89
23.11.2021	12,60	2,64	1,40	12,50	2,20	1,97
25.11.2021	11,20	3,21	1,44	11,50	2,10	2,03
26.11.2021	11,10	2,58	1,39	11,60	6,50	1,88
30.11.2021	10,90	3,23	1,43	10,50	3,00	1,95
01.12.2021	10,80	2,64	1,39	11,00	2,10	1,90
02.12.2021	10,10	2,95	1,41	10,50	2,20	1,90
03.12.2021	10,30	2,32	1,37	10,20	1,90	1,88
06.12.2021	10,00	2,01	1,33	9,50	1,80	1,91
08.12.2021	9,80	1,77	1,31	9,30	1,80	1,84
09.12.2021	9,10	2,86	1,39	8,50	1,50	1,90
09.12.2021	8,70	2,29	1,36	8,60	2,30	1,90
13.12.2021	8,30	6,02	1,82	8,00	1,80	2,01
14.12.2021	8,50	4,06	1,59	8,70	3,80	1,93
15.12.2021	8,10	3,49	1,54	8,00	3,20	1,96
16.12.2021	7,70	3,23	1,50	7,50	2,70	1,98
20.12.2021	7,00	2,15	1,40	6,50	2,50	1,91
21.12.2021	6,80	2,11	1,39	6,50	1,70	2,04
22.12.2021	6,70	1,78	1,36	6,70	1,88	1,98
23.12.2021	6,30	2,26	1,41	6,50	2,00	1,99
27.12.2021	6,40	1,41	1,33	6,50	1,45	2,14
28.12.2021	6,20	1,70	1,35	6,40	1,84	1,98
29.12.2021	6,70	1,55	1,34	6,50	1,40	1,90
30.12.2021	6,40	1,45	1,33	6,40	1,32	2,04
31.12.2021	6,50	1,18	1,29	6,50	1,09	1,94
03.01.2022	7,40	1,46	1,32	7,10	1,50	1,94
04.01.2022	7,10	1,99	1,37	7,00	1,60	1,98
05.01.2022	7,00	1,62	1,34	7,10	1,50	1,88
10.01.2022	6,90	1,67	1,34	6,60	1,40	1,95
11.01.2022	6,60	2,53	1,41	6,00	2,00	1,96
12.01.2022	6,70	2,16	1,38	6,60	1,70	1,98
13.01.2022	6,00	2,90	1,42	5,60	2,20	1,93

14.01.2022	5,80	2,73	1,41	5,60	2,10	1,96
17.01.2022	5,30	2,28	1,37	5,30	1,60	2,20
18.01.2022	5,50	1,88	1,34	5,70	1,45	2,13
19.01.2022	5,20	2,14	1,35	5,00	1,60	2,11
21.01.2022	5,00	1,95	1,34	4,70	1,45	2,06
24.01.2022	5,00	1,81	1,32	5,00	1,30	2,02
28.01.2022	12,10	4,55	2,01	12,50	3,60	1,02
31.01.2022	7,10	1,64	1,36	6,70	2,10	1,95
01.02.2022	11,40	3,85	1,94	11,50	3,20	0,99
02.02.2022	11,20	3,92	1,93	11,30	3,00	1,03
03.02.2022	12,10	3,73	1,91	12,00	3,30	0,98
04.02.2022	12,10	3,87	1,90	12,20	3,30	0,97
07.02.2022	12,60	3,87	1,89	12,50	3,10	0,91
08.02.2022	12,50	3,48	1,87	12,50	3,00	0,89
09.02.2022	11,90	2,77	1,36	12,00	2,80	0,95
10.02.2022	12,30	3,49	1,82	12,50	2,70	0,86
11.02.2022	12,30	3,54	1,36	12,30	3,10	0,92
14.02.2022	12,30	3,10	1,75	12,40	3,00	0,88
15.02.2022	12,10	2,93	1,66	12,00	2,50	0,90
16.02.2022	11,80	3,08	1,45	12,00	2,90	0,87
17.02.2022	12,00	5,05	1,86	12,20	5,00	0,89
18.02.2022	12,00	3,85	1,84	11,90	3,10	0,93
21.02.2022	12,20	8,85	2,52	12,50	6,60	0,96
22.02.2022	12,40	8,99	2,65	12,50	7,20	0,99
23.02.2022	12,40	9,26	2,56	12,40	7,20	1,02
24.02.2022	12,30	10,66	2,89	12,30	8,23	1,17
25.02.2022	12,40	10,10	2,91	12,50	8,00	1,25
28.02.2022	12,40	8,08	2,78	12,40	6,70	1,34
01.03.2022	12,00	7,60	2,75	11,80	6,80	1,40
02.03.2022	11,90	7,03	2,68	11,80	6,00	1,72
03.03.2022	11,90	6,56	2,60	12,00	5,50	1,41
07.03.2022	12,00	5,47	2,46	11,90	4,50	1,57
08.03.2022	11,90	4,96	2,44	11,80	4,40	1,40
09.02.2022	11,80	4,97	2,43	11,80	4,00	1,47
10.03.2022	12,20	4,75	2,41	12,30	4,00	1,46
11.03.2022	12,10	4,64	2,39	12,00	4,00	1,48
14.03.2022	12,00	4,20	2,28	12,00	3,80	1,36
15.03.2022	12,00	4,24	2,25	11,80	3,60	1,36
16.03.2022	12,00	4,22	2,21	12,00	3,50	1,25
17.03.2022	11,90	4,05	2,17	12,20	3,60	1,22

18.03.2022	12,10	3,99	2,12	12,30	3,50	1,21
21.03.2022	12,00	3,90	2,03	12,00	3,00	1,11
22.03.2022	12,30	3,70	1,98	12,50	3,20	1,10
23.03.2022	12,00	3,87	1,97	12,30	3,06	1,12
24.03.2022	12,10	4,02	1,98	12,20	3,37	1,11
25.03.2022	11,80	3,99	1,96	12,50	3,30	1,04
28.03.2022	12,40	3,83	1,86	12,50	3,33	1,01
29.03.2022	12,30	3,74	1,87	12,40	3,20	1,04
30.03.2022	12,30	3,68	1,85	12,50	3,30	0,98
01.04.2022	12,20	3,96	1,86	12,50	3,47	1,01
04.04.2022	11,30	4,64	1,65	11,00	2,90	2,11
05.04.2022	11,00	3,66	1,60	10,60	2,60	2,09
06.04.2022	11,10	2,00	1,47	11,00	1,50	2,06
07.04.2022	11,20	3,94	1,61	11,50	2,90	2,17
08.04.2022	11,90	2,22	1,47	11,70	1,75	2,01
11.04.2022	12,20	9,19	1,89	12,60	5,00	2,19
12.04.2022	12,30	3,51	1,54	12,20	2,90	2,12
13.04.2022	12,10	3,06	1,51	12,50	2,40	2,13
14.04.2022	12,90	2,87	1,50	13,10	2,25	2,18
15.04.2022	13,30	2,12	1,45	13,50	1,80	2,14
19.04.2022	13,80	3,13	1,50	13,70	2,60	2,14
20.04.2022	13,70	2,16	1,44	13,90	1,80	2,15
21.04.2022	13,90	2,79	1,48	13,90	2,50	2,10
22.04.2022	13,80	2,44	1,46	13,60	2,50	2,10
25.04.2022	13,90	2,44	1,46	14,20	1,70	2,03
26.04.2022	14,00	2,01	1,42	13,90	1,70	2,00
27.04.2022	14,80	1,97	1,40	14,60	1,80	2,05
28.04.2022	14,60	0,94	1,31	14,50	1,10	1,99
29.04.2022	14,70	1,69	1,37	14,90	1,40	2,10
02.05.2022	15,60	1,38	1,34	15,50	1,23	2,16
03.05.2022	15,70	0,91	1,30	15,70	0,90	2,39
04.05.2022	15,80	1,09	1,31	15,70	1,10	2,43
05.05.2022	15,70	0,80	1,28	15,60	1,10	2,69
06.05.2022	15,50	0,92	1,29	15,40	0,86	2,50
09.05.2022	15,80	0,90	1,28	16,10	1,00	2,48
10.05.2022	15,90	0,98	1,28	16,10	0,72	2,33
11.05.2022	16,30	1,71	1,33	16,60	1,60	2,81
12.05.2022	16,80	1,70	1,33	16,80	1,40	2,56
13.05.2022	17,00	1,80	1,33	17,30	1,48	2,56
16.05.2022	16,90	10,30	1,89	16,80	4,80	2,64

17.05.2022	18,10	3,36	1,45	18,50	3,10	2,63
18.05.2022	18,20	3,52	1,46	18,00	3,10	2,74
19.05.2022	18,10	3,14	1,45	18,10	2,62	2,60
20.05.2022	18,20	2,96	1,43	18,30	3,60	2,71
23.05.2022	19,10	3,04	1,44	19,60	2,86	2,52
24.05.2022	19,30	2,47	1,40	19,00	2,00	2,48
25.05.2022	19,60	2,39	1,39	19,80	1,81	2,52
26.05.2022	20,10	2,34	1,39	20,40	2,23	2,52
27.05.2022	20,40	2,26	1,37	20,60	2,30	2,27
31.05.2022	20,70	3,39	1,46	20,80	3,40	2,14
01.06.2022	14,30	4,76	1,83	13,80	4,00	0,81
02.06.2022	20,70	1,99	1,34	20,50	2,37	2,13
03.06.2022	22,00	1,45	1,27	21,70	1,60	2,20
06.06.2022	22,10	1,99	1,33	21,80	2,20	2,17
07.06.2022	22,70	1,87	1,31	22,80	1,70	2,19
08.06.2022	22,60	1,53	1,27	22,50	1,70	2,22
09.06.2022	22,80	2,19	1,34	22,40	2,30	2,09
10.06.2022	22,90	1,83	1,33	23,00	1,50	2,08
13.06.2022	23,80	1,25	1,20	23,70	2,60	2,20
14.06.2022	23,90	2,68	1,33	24,00	2,20	2,22
15.06.2022	23,80	2,65	1,34	23,90	2,50	2,15
23.06.2022	21,50	3,70	1,45	21,50	3,40	2,23
24.06.2022	21,60	3,06	1,41	21,30	2,60	2,22
27.06.2022	21,90	3,80	1,46	22,10	3,40	2,20
28.06.2022	22,20	5,82	1,61	22,00	5,00	2,22
29.06.2022	22,30	6,34	1,66	22,50	4,70	2,15
30.06.2022	23,40	5,41	1,58	23,00	5,40	2,21
01.07.2022	23,00	3,63	1,44	22,50	3,40	2,19
04.07.2022	23,10	4,80	1,56	23,10	4,20	2,17
05.07.2022	23,50	4,92	1,58	23,30	4,30	2,22
06.07.2022	23,40	5,60	1,62	23,30	5,00	2,13
07.07.2022	23,10	5,56	1,63	23,00	4,50	2,21
08.07.2022	23,40	7,00	1,75	23,50	5,10	2,15
11.07.2022	23,20	6,50	1,70	23,00	5,30	2,17
12.07.2022	23,20	8,14	1,84	23,20	5,20	2,19
13.07.2022	23,30	9,16	1,93	23,10	7,90	2,21
14.07.2022	23,30	9,21	1,96	23,30	7,70	2,13
15.07.2022	23,50	8,43	1,90	23,40	7,60	2,15
22.07.2022	24,10	10,42	2,17	24,50	8,20	2,18
25.07.2022	25,20	11,60	2,36	25,00	9,50	2,17

26.07.2022	25,30	10,65	2,28	25,20	9,00	2,13
27.07.2022	25,10	9,84	2,29	25,00	8,10	2,10
28.07.2022	24,80	9,48	2,25	25,00	7,70	2,15
29.07.2022	25,00	12,60	2,53	25,00	10,50	2,19
01.08.2022	25,10	9,60	2,29	25,30	9,10	2,21

TOC_{eq}- aproksimirana vrijednost TOC izmjerena pomoću sonde Memosens Wawe CAS80E

Endress+Hauser