

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**NADGRADNJA IN KVALIFIKACIJA SISTEMOV ZA
PROIZVODNJO PREČIŠČENE VODE PODJETJA BIA
SEPARATIONS D.O.O.**

MAGISTRSKO DELO

Rok Vidic

Mentorja: dr. Urh Černigoj in dr. Mario Šimić

Nova Gorica, 2013

IZJAVA

Izjavljam, da je magistrsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v magistrskem delu.

Rok Vidic

Zahvala

Zahvaljujem se svojim mentorjema, dr. Urhu Černigoju in dr. Mariu Šimiću, za potrpežljivost, ustrežljivost, smernice, napotke, gradivo, spodbude in znanje še posebej, ker mi je bilo vse to vedno na razpolago.

Zahvaljujem se podjetju BIA Separations d.o.o., ker mi je omogočilo eksperimentalno opravljanje dela. Rad bi se zahvalil tudi vsem zaposlenim, ki so mi prijazno pomagali pri nastajanju magistrskega dela.

Zahvaljujem se tudi Marku Keteju in Andražu Šuligoju za vso pomoč, podporo in nasvete pri delu v laboratoriju Univerze v Novi Gorici.

Posebna zahvala pa gre seveda tudi mojim staršem, ki so mi omogočili študij in so me na moji študijski poti brezpogojno podpirali in niso nikdar dvomili v moj uspeh. Hvala tudi sestrama, ter dekletu, ki me je potrpežljivo spodbujala in stala ob strani, ko sem to najbolj potreboval.

Brez vas mi ne bi uspelo. Hvala!

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
2. TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1. Uporaba prečiščene vode.....	3
2.1.1. Laboratorijska uporaba	3
2.1.2. Ne-laboratorijska uporaba	3
2.2. Različne vrste nečistoč v vodi.....	3
2.3. Prečiščena voda v farmacevtski industriji	4
2.4. Merila za ustreznost prečiščene vode.....	5
2.5. Različne metode za proizvodnjo prečiščene vode	5
2.5.1. Dvojna destilacija	7
2.5.2. Deionizacija	7
2.5.3. Elektrodeionizacija	7
2.5.4. Membranske filtracije	8
2.5.5. Odstranitev organskih in anorganskih snovi s pomočjo aktivnega oglja	10
2.5.6. Napredne oksidacijske metode.....	11
2.6. Shranjevanje in razdeljevanje prečiščene vode	15
2.7. Oprema.....	15
2.8. Različni nadzori sistema za proizvodnjo prečiščene vode.....	16
2.8.1. Spremljani parametri.....	16
2.8.2. Dezinfekcija sistema in nadzor biološkega bremena	16
2.8.3. Nadzor temperature in izmenjevalnikov toplote	17
2.8.4. Tehnike za nadzor biološkega onesnaženja	17
2.8.5. Stalni pregledi sistemov	17
2.8.6. Inšpekcijski nadzor sistemov za proizvodnjo prečiščene vode	18
2.8.7. Razni dejavniki nadzora onesnaženja.....	18
2.9. Kvalifikacija sistemov za proizvodnjo prečiščene vode.....	19
2.9.1. Kvalifikacija naprave za proizvodnjo prečiščene vode	19
2.9.2. Postopek kvalifikacije sistema za proizvodnjo prečiščene vode	20
3. NAMEN IN CILJI NALOGE	22

4. EKSPERIMENTALNI DEL	23
4.1. Uporabljeni materiali in metode	23
4.2. Kvalifikacija centralnega sistema	23
4.2.1. Centralni sistem za proizvodnjo prečiščene vode v podjetju BIA Separations d.o.o.	23
4.2.2. Ozonacija rezervoarja za prečiščeno vodo in celotnega sistema	24
4.2.3. Oznake odjemnih mestih	25
4.2.4. Razkuževanje pip na odjemnih mestih.....	26
4.2.5. Faza PQ1	26
4.2.6. Faza PQ 2	28
4.3. Poskusi zniževanja TOC na laboratorijskem nivoju	29
4.3.1. Sekundarni sistem za proizvodnjo prečiščene vode v podjetju BIA Separations d.o.o.	29
4.3.2. Fotoreaktor tipa Carberry	30
4.3.3. Čiščenje sistema ter ničti eksperiment	30
4.3.4. Poskusi zniževanja TOC z različnimi NOM	31
4.3.5. Merjenje vsebnosti TOC na merilniku	34
4.3.6. Umetno zvišanje TOC za preverjanje učinkovitosti metod	34
5. REZULTATI IN RAZPRAVA	36
5.1. Rezultati kvalifikacije centralnega sistema za proizvodnjo prečiščene vode.....	36
5.1.1. Faza PQ1	36
5.1.2. Faza PQ2	39
5.2. Uporaba NOM za zniževanje TOC prečiščene vode na laboratorijskem nivoju	42
5.2.1. Rezultati poskusov s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema	42
5.2.2. Razgradnja 1,2-propandiola, raztopljenega v vodi.....	46
6. ZAKLJUČKI	49
7. VIRI	50

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 1: Najvišje dovoljene vsebnosti TOC in števila koliformnih kolonij	5
Preglednica 2: Najvišje dovoljene vrednosti specifične prevodnosti pri dani temperaturi.....	5
Preglednica 3: Različne metode za proizvodnjo prečiščene vode.....	6
Preglednica 4: Razdelitev NOM (Litter M.I., 2005).....	11
Preglednica 5: Koncentracija ozona v rezervoarju	24
Preglednica 6: Oznake vzorčnih mest za meritve TOC na merilniku	26
Preglednica 7: Rezultati meritev vsebnost TOC vode med hranjenjem v reagenčni steklenici	42

SEZNAM SLIK

Slika 1: Poenostavljen prikaz delovanja reverzne osmoze	9
Slika 2: Princip delovanja spiralno navitega membranskega modula	10
Slika 3: Laboratorijski reaktorski sistem, ki sem ga uporabljal pri poskusih zniževanja TOC z različnimi NOM	30
Slika 4: Shema uporabljenih NOM pri poskusih zniževanja TOC	31
Slika 5: Specifična prevodnost po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ1....	37
Slika 6: Število koliformnih kolonij bakterij (CFU) v 250 mL vzorca po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ1	37
Slika 7: Primer koliformnih kolonij na filtru po petih dneh inkubacije v fazi PQ138	
Slika 8: Vsebnosti TOC na vseh treh vzorčnih mestih v fazi PQ1	39
Slika 9: Specifična prevodnost po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ2....	40
Slika 10: Število koliformnih kolonij bakterij (CFU) v 1 mL vzorca po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ2	40
Slika 11: Primer mikrobiološkega testa v fazi PQ2.....	41
Slika 12: Vsebnosti TOC na vseh treh vzorčnih mestih v fazi PQ2	41
Slika 13: Poskusi zniževanja TOC prečiščeni vodi z NOM, bazirajočih na kisiku kot oksidantu.....	44
Slika 14: Spekter ozona v vodi	45
Slika 15: Poskusi zniževanja TOC prečiščeni vodi z uporabo ozona	46
Slika 16: Učinkovitost posameznih metod pri zniževanju TOC vodi z dodanim 1-2 propandiolom	47

POVZETEK

Voda je ena od najpomembnejših naravnih surovin. Prečiščena voda pa je osnovni nosilec farmacevtskih izdelkov in postopkov. Eno izmed podjetji, ki v svojih procesih uporablja prečiščeno vodo, je tudi BIA Separations d.o.o. Prečiščeno vodo v podjetju se proizvaja iz pitne vode, ki jo celotna Ajdovščina pridobiva iz reke Hubelj. V dobri proizvodni praksi morajo biti vsi sistemi za proizvodnjo kvalificirani oz. dokazano ustrezni. Tako sem v svoji magistrski nalogi opravil kvalifikacijo centralnega sistema za pripravo prečiščene vode. Rezultati so pokazali popolno kemijsko-fizikalno kot mikrobiološko neoporečnost. S tem sem potrdil, da sistem deluje pravilno in izhodna prečiščena voda ustreza zahtevam evropske farmakopeje. V podjetju je vgrajen tudi sekundarni sistem za proizvodnjo prečiščene vode, katerega izhodna prečiščena voda nima enakovredne kakovosti. To zlasti velja za celotni organski ogljik (TOC). V svoji magistrski nalogi sem zato želel z uporabo naprednih oksidacijskih metod znižati vsebnost TOC v vodi, pri čemer sem uporabil metode, ki temeljijo na uporabi ozona, UV sevanja, TiO_2 ter kombinaciji le-teh. Najboljši rezultati so bili doseženi z metodo, pri kateri sem uporabil UVA sevanje in kisik. Zaradi boljšega razumevanja rezultatov sem učinkovitost izbranih metod želel potrditi še z vodo z umetno povečanim TOC. Rezultati teh poskusov so pokazali, da je ozon bistveno učinkovitejši pri zniževanju TOC kot kisik. Za najučinkovitejšo pa se je izkazala metoda, pri kateri sem uporabil TiO_2 kot katalizator, UVA sevanje in ozon. To metodo bi lahko tudi vključili v sekundarni sistem za proizvodnjo prečiščene vode in tako proizvajali vodo z nizko vrednostjo TOC, vendar bi bilo smiselno preveriti, ali bi bila uporaba te metode ekonomsko upravičena.

KLJUČNE BESEDE

Prečiščena voda, kvalifikacija, celotni organski ogljik, napredne oksidacijske metode

ABSTRACT

Water is one of the most important natural raw materials. Purified water is the basic carrier for pharmaceutical products and procedures. One of the companies that use purified water for its processes is also BIA Separations d.o.o. The company produces purified water from drinking water which the whole city of Ajdovščina obtains from the river Hubelj. In good manufacturing practice all systems have to be qualified or certificated. So, in my master's thesis, I carried out a qualification of the central system for preparing purified water. The results demonstrated a complete physico-chemical and microbiological irreproachableness. I confirmed that the system is operating correctly and that the output purified water complies with the European pharmacopoeia's demands. The company also has a secondary system for producing purified water whose output purified water is not of equivalent quality. This especially applies to total organic carbon (TOC). In my master's thesis I therefore intended, with the use of advanced oxidation processes, to reduce the value of TOC in water. I employed processes that are based on using ozone, UV radiation, TiO_2 and the combination of all. The process of using UVA radiation and oxygen provided the best results. Due to better understanding of the results, I wanted to confirm the efficiency of the used processes by using water with artificially increased TOC. The results of these experiments confirmed that the ozone is much more effective in decreasing TOC than oxygen. The most effective process proved to be the method of using TiO_2 as a catalyst, UVA radiation and ozone together. This process could also be integrated into the secondary system for manufacturing purified water which would produce water with low values of TOC. However, it would be sensible to check if the usage of this process would be economically justified.

KEY WORDS

purified water, qualification, total organic carbon, advanced oxidation processes

1. UVOD

Sestava vode v naravi se močno razlikuje glede na različne lokalne geološke pogoje. Niti podtalnica ali površinska voda ni čista spojina H_2O , saj voda vsebuje majhne količine plinov, mineralov in organske snovi naravnega izvora.

V določenih industrijskih procesih potrebujemo prečiščeno vodo, ki je v naravi ni mogoče najti. Prečiščena voda je voda, ki je mehansko filtrirana ali predelana tako, da se iz nje odstranijo razne nečistoče. Najpogostejši obliki prečiščene vode sta deionizirana in destilirana voda. Vodo lahko očistimo tudi z drugimi postopki, vključno z reverzno osmozo, ogljičnimi filtri, mikrofiltracijo, ultrafiltracijo, ultravijolično oksidacijo ali elektrodializo. Kombinacija omenjenih procesov je prišla v uporabo za proizvodnjo vode take čistosti, da se sledovi nečistoč merijo v $\mu g/L$. Prečiščena voda obsega zelo široko področje uporabe, predvsem v znanosti in nekaterih vejah industrije.

V farmacevtski industriji se prečiščena voda uporablja praktično na vseh področjih. Voda, ki se jo uporablja za izdelavo farmacevtskih izdelkov, mora imeti ustrezno mikrobiološko in kemijsko kakovost (Florjanič M., 2011). Farmacevtski objekti običajno vključujejo sisteme, ki proizvajajo vodo, ustrezno kriterijem, ki jih določa Farmakopeja. Ta dokument deli vodo na prečiščeno vodo, vodo za injiciranje in visoko prečiščeno vodo (Water management for the Pharmaceutical Industry, 2012).

Prečiščena voda vključuje vse vrste vode, iz katerih se nečistoče odstranijo prek različnih postopkov. Eden izmed najenostavnejših procesov je uporaba filtra, ki zadrži določene spojine v pitni vodi. Dražji procesi pa uporabljajo tehniko reverzne osmoze, ki iz vode izloči različne nečistoče. Produkt tega procesa pa je voda brez vsebnosti najbolj značilnih kemikalij in nečistoč.

Eno izmed podjetij, ki za proizvodnjo svojih izdelkov potrebuje prečiščeno vodo, je tudi BIA Separations d.o.o. BIA Separations je edini svetovni proizvajalec kratkih monolitnih kolon (CIM[®] monoliti). Kromatografske kolone se uporabljajo za čiščenje in ločevanje makromolekul za potrebe farmacevtskih ter drugih biotehnoloških podjetij.

Strokovnjaki v podjetju stremijo k proizvodnji kromatografskih izdelkov stalne in enotne kakovosti, ki so v skladu s trenutnimi standardi dobre proizvodne prakse (DPP oz GMP v angleškem jeziku, kjer so GMP kratice za good manufacturing practice), v skladu z zadnjimi zahtevami urejevalnih organov in v skladu z ISO standardi. Ravno zaradi upoštevanja dobre proizvodne prakse je kvalificirani sistem prečiščene vode nujno potreben. Prečiščena voda se uporablja za raziskovalne namene in v proizvodnji izdelkov.

Težje je zagotoviti mikrobiološko kot kemijsko čistost vode v celotnem sistemu, ki obsega pripravo vode, shranjevanje in krožno zanko do uporabnikov (Florjanič M., 2011). Prav zaradi tega je potreben stalni nadzor kakovosti prečiščene vode. Za izdelavo GMP izdelkov pa mora imeti podjetje tudi kvalificiran sistem za proizvodnjo prečiščene vode. Pri kvalifikaciji sistema sem želel preveriti, ali vsi parametri prečiščene vode ustrezajo standardom evropske farmakopeje. Obenem ima podjetje v svojih prostorih nameščeno tudi sekundarno napravo za proizvodnjo prečiščene vode, ki pa ni v redni uporabi. Tudi parametri prečiščene vode iz sekundarne naprave imajo občutno višje vrednosti kot v vodi iz primarne naprave. To velja predvsem za celotni

organski ogljik (TOC). Tako sem v svoji magistrski nalogi želel s pomočjo naprednih oksidacijskih metod (NOM) znižati vsebnost TOC v prečiščeni vodi iz sekundarnega sistema. Pri tem sem želel tudi izbrati najbolj obetavno metodo in preveril možnost uvedbe dodatnega koraka čiščenja vode za primer okvare glavnega sistema.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1. Uporaba prečiščene vode

Prečiščena voda je primerna za različne uporabe, vključno z laboratorijskimi poskusi, avtoklavi, laserskim rezanjem in avtomobilsko industrijo.

2.1.1. Laboratorijska uporaba

Nekaj profesionalnih organizacij se je odločilo, da bodo uveljavile tehnične standarde za kakovost vode. Nekatere izmed teh profesionalnih organizacij so Ameriško kemijsko združenje (ACS), mednarodno Ameriško združenje za testiranje in materiale (ASTM International), ameriški Nacionalni odbor za klinične laboratorijske standarde (NCCLS), ki je sedaj preimenovan v CLSI in ameriška farmakopeja (USP).

Ne glede na zahteve za kakovost vode mora včasih biti uporabljena visoko prečiščena voda. Na primer, voda, ki jo uporabljamo za eksperimente v molekularni biologiji, ne sme vsebovati deoksiribonukleaze (DNase) ali ribonukleaze (RNase). Ta zahteva posebno dodatno obdelavo ali testiranje. Voda za mikrobiološke eksperimente mora biti povsem sterilna, kar običajno dosežemo s postopkom avtoklaviranja. Voda, ki jo uporabljamo za analiziranje sledi kovin, ne sme vsebovati sledi ostalih kovin.

2.1.2. Ne-laboratorijska uporaba

Prečiščena voda se običajno uporablja za izdelavo svinčenih akumulatorjev, ki se uporabljajo v avtomobilih in tovornjakih ter za druge uporabe. Prisotnost tujih ionov, ki jih pogosto najdemo v pitni vodi, bi drastično skrajšalo življenjsko dobo akumulatorja.

Uporaba prečiščene vode je potrebna tudi v napravah, kjer se voda uparja. Na primer uporaba vodovodne vode v parnem likalniku bi drastično skrajšala življenjsko dobo aparata.

Prečiščena voda se uporablja tudi v sladkovodnih in morskih akvarijih. Ker ne vsebuje nečistoč, kot so baker in klor, pomaga pri preprečevanju širitve bolezni rib. Prav tako pa preprečuje kopičenje alg v akvariju zaradi pomanjkanja fosfatov in silikatov. Deionizirano vodo je treba ponovno mineralizirati pred uporabo v akvariju, saj ne vsebuje veliko makro in mikrohranil, ki jih rastline in ribe potrebujejo za svojo rast.

2.2. Različne vrste nečistoč v vodi

V prečiščeni vodi lahko kljub visoki čistosti najdemo različne vrste nečistoč. V vodi se lahko nahajajo:

- Mikroorganizmi: Bakterije predstavljajo pravi izziv za sisteme za prečiščevanje vode. Njihova rast in robustnost zahtevata učinkovito oblikovanje. Poleg tega moramo odstraniti tudi njihove izločke in celične dele, da preprečimo okužbo. Prisotnost bakterij se meri s številom kolonij na mililiter.

- Raztopljena organska snov: Pesticidi, rastlinski ali živalski ostanki. Analizatorji celotnega organskega ogljika merijo CO₂, ki se sprosti iz organske snovi med oksidacijo. Voda brez organske vsebnosti se predvsem uporablja pri analizi organskih snovi (tekočinska kromatografija in masna spektrometrija).
- Raztopljene anorganske snovi: vključujejo fosfate, nitrate, silikate, kalcijeve, magnezijeve, železove, aluminijeve, kloridne, fluoridne ione in vsako ostalo umetno sol, ki je prišla iz okolja. Za merjenje visoke koncentracije ionov se uporablja specifična prevodnost (μS/cm), medtem ko se upornost (MΩcm) uporablja za prepoznavanje ionov v manjših koncentracijah (Method of producing purified water, 2012). Ta onesnaževala vplivajo na trdoto vode in na njeno alkalnost/kislost.
- Endotoksini, pirogeni, DNA in RNA: Celični delci in bakterijski stranski proizvodi. So škodljivi za tkivne kulture.

Znanstvena uporaba zahteva odstranitev določenih tipov onesnaževalcev. Farmacevtska proizvodnja v večini primerov zahteva odstranitev praktično vseh nečistoč (Method of producing purified water, 2012).

2.3. Prečiščena voda v farmacevtski industriji

Kakovost vode ima pomembno vlogo pri proizvodnji zdravil. Tako evropska kot ameriška farmakopeja sta bibliji v farmacevtski industriji, ki določata, kako procesi potekajo. Farmacevtski standardi vode se vedno razvijajo glede na sodobne tehnologije za proizvodnjo prečiščene vode.

Različne lastnosti vode, ki se uporablja v farmacevtski industriji, so opredeljene v farmakopejah:

Ameriška farmakopeja (United States Pharmacopeia (USP))

- Prečiščena voda (PW),
- voda za injiciranje (WFI).

Evropska farmakopeja (European Pharmacopeia (EP))

- Prečiščena voda (PW),
- visoko prečiščena voda (HPW),
- voda za injiciranje (WFI).

Prečiščena voda je voda, ki jo uporabljamo za pripravo tistih zdravil, za katera ni potrebe, da so hkrati sterilna in apirogena, razen, če je to upravičeno ali odobreno. Prečiščena voda je namenjena izdelavi izdelkov na prostem trgu, ki ne pridejo v stik s krvjo. Voda mora biti kemično čista, saj se kemikalije v vodi absorbirajo v telo skozi prebavni trakt, vendar ni nujno, da je biološko izredno čista, saj je naše črevesje sposobno filtrirati večino, vendar ne vseh škodljivih bioloških nečistoč.

Voda za injiciranje je voda, ki jo uporabljamo za pripravo zdravil za parenteralno aplikacijo, kjer voda služi kot nosilec in se ne uporablja za raztapljanje ali razredčevanje snovi, ali za pripravo preparatov za parenteralno aplikacijo.

Visoko prečiščena voda je namenjena za uporabo pri pripravi zdravil, pri katerih je potrebna voda visoke biološke kakovosti, razen kadar je potrebna voda za injiciranje (Water management for the Pharmaceutical Industry, 2012).

2.4. Merila za ustreznost prečiščene vode

Evropska farmakopeja je določila, da mora prečiščena voda ustrezati naslednjim zahtevam:

Preglednica 1: Najvišje dovoljene vsebnosti TOC in števila koliformnih kolonij

Parameter	Mejna vrednost
TOC	500 µg/L
Mikrobiologija	< 100 cfu/mL

Preglednica 2: Najvišje dovoljene vrednosti specifične prevodnosti pri dani temperaturi

Temperatura (°C)	Specifična prevodnost (µS/cm)
15	3,9
16	4,0
17	4,1
18	4,2
19	4,2
20	4,3
21	4,5
22	4,6
23	4,8
24	4,9
25	5,1

2.5. Različne metode za proizvodnjo prečiščene vode

V farmakopejah ni predpisanih metod za proizvodnjo prečiščene vode. Običajno se uporablja postopke ultrafiltracije, ionske izmenjave ali povratne osmoze. Lahko uporabljamo tudi destilacijo. Pri oblikovanju sistema za prečiščevanje vode moramo upoštevati naslednje:

- kakovost dovajane vode in njena spremenljivost preko leta,
- zahtevana ustreznost kakovosti vode,
- zaporedje faz prečiščevanja,
- primerno nameščene točke za odvzemanje vzorcev, ki so načrtovane tako, da se izognemo možnemu onesnaženju,
- obseg zahtevane predhodne obdelave, ki zaščiti končne faze prečiščevanja,
- poraba energije,
- optimizacija zmogljivosti, vključno z izkoristkom in učinkovitostjo korakov posameznih procesov enote.

Suspendirani ali raztopljeni delci, organske zmesi, nečistoče in ostala onesnaževala preprečujejo, da bi vodo iz pipe uporabljali v laboratorijske in znanstvene namene.

Parametri, kot so upornost, prevodnost, velikost delcev in koncentracija mikroorganizmov, razvrščajo kakovost vode in s tem določajo namen uporabe te vode. Nekatere uporabe dopuščajo prisotnost določenih nečistoč, druge, kot je tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC), pa zahtevajo odstranitev večine onesnaževalcev.

Sistemi za prečiščevanje vode, ki delujejo pri temperaturi okolja, so še posebej dojemljivi za mikrobiološko okužbo. To se rado zgodi medtem, ko oprema miruje, v času, ko potrebe po vodi ni ali pa je ta zelo majhna. Pomembno je, da se upošteva mehanizme za mikrobiološki nadzor in dezinfekcijo.

Preglednica 3: Različne metode za proizvodnjo prečiščene vode

Vrsta metode	Tip metode	Odstranjevanje onesnaževal	Prednosti	Slabosti
Destilacijske metode	Dvojna destilacija	ioni	enostavna metoda	ostanek organske snovi
	Deionizacija	kationi in anioni	enostaven proces	potrebna menjava smole
	Elektrodeionizacija	ioni	ne uporablja kemične obdelave	potrebna uporaba elektrod
Filtracijske metode	Mikrofiltracija	razpršeni trdi delci, patogene bakterije in ciste	zmanjšanje potrebe po kemikalijah	zmanjšanje pretoka zaradi zamašitve
	Ultrafiltracija	suspendirane trdne snovi, makromolekule, proteini, bakterije	zmanjšanje potrebe po kemikalijah	zmanjšanje pretoka zaradi zamašitve
	Nanofiltracija	večvalentni ioni, majhne organske molekule	velika selektivnost ionov	zmanjšanje pretoka zaradi zamašitve
	Reverzna osmoza	anorganske soli in majhne organske molekule	razsoljevanje vode	potrebna redna menjava membran
Dezinfekcijske metode	Kloriranje	bakterije in nekateri virusi	enostavna uporaba	ostanek prostega klora v vodi
	Ozonacija	TOC	enostavna in učinkovita metoda	dražja metoda od kloriranja
Adsorpcijske metode	Aktivno oglje	klor in organske spojine	dober absorbent	potrebna regeneracija ali menjava

V Preglednici 3 so predstavljene različne metode za proizvodnjo prečiščene vode, s poudarjenimi nekaterimi prednostmi in slabosti. V nadaljevanju so te metode podrobneje opisane.

2.5.1. Dvojna destilacija

Dvakrat destilirano vodo pridobimo z dvojno destilacijo. Ta je v zgodovini predstavljala standard za visoko prečiščeno laboratorijsko vodo za biokemijo z uporabo metode analize snovi, dokler kombinirane metode prečiščevanja niso postale splošno uporabljane.

2.5.2. Deionizacija

Deionizirana voda je voda, ki so ji odstranili ione. Na primer katione, kot so natrij, kalcij, železo in baker, ter anione, kot sta klorid in sulfat. Deionizacija je kemični proces, ki uporablja predvsem umetne smole, ki si izmenjajo vodikov ion in hidroksidni ion za raztopljenih minerale, ki se potem ponovno združijo tako, da nastane voda. Ker je večina nečistoč v vodi v obliki raztopljenih soli, z deionizacijo pridobimo zelo čisto vodo, ki je podobna destilirani vodi.

Mehčanje vode je proces, kjer se izločajo Ca in Mg ioni iz vode. Mehčanje vode z ionskimi izmenjevalci poteka tako, da se Ca in Mg ioni v vodi izmenjajo z Na ioni na smoli ionskega izmenjevalca. Izčrpana smola ionskega izmenjevalca se regenerira z raztopino NaCl.

Metoda prečiščevanja vode z uporabo toplotne črpalke je nov proces proizvodnje prečiščene vode, ki je enake kakovosti kot običajna vodna destilacija, vendar s prednostjo prihranka energije in hlajenja vode. Prečiščeno vodo dobimo z razvlaževanjem s pomočjo toplotne črpalke in z adiabatnim vlažilnim sistemom. Oprema sestoji iz dveh delov: toplotne črpalke, ki deluje na stiskanje pare ter iz prekata, kjer se zrak navlaži.

Trenutne naprave za vodno destilacijo lahko predstavljajo oviro, saj uporabljajo velike količine vode za hlajenje. Ta količina se spreminja glede na opremo, vendar znaša približno 30 do 40 l vode za hlajenje na en liter destilirane vode.

Do porabe energije toplotne črpalke pride v kompresorju, pri stiskanju hladilne tekočine. Toplota, ki jo izmenja toplotna črpalka, je vsota kompresijskega dela in izmenjane toplote v uparjevalniku. Toplotna črpalka ima torej prednost pred ostalimi ogrevalnimi tehnologijami, saj električno energijo neposredno spremeni v toploto.

Toplotne črpalke obratujejo na toploto, pridobljeno iz zunanjega vira, kot je zrak, kar omogoča uporabo zmanjšane količine energije potrebne za njeno delovanje. Njena uporaba lahko doseže zmanjšanja v porabi energije vse do 80% (Querioz L. in sod, 2011).

2.5.3. Elektrodeionizacija

Elektrodeionizacija je običajno obravnavana kot tehnologija vodne obdelave, ki za ionizacijo vodnih molekul uporablja elektrodo in ločuje raztopljenih ione od vode. Od drugih tehnologij prečiščevanja vode se loči po tem, da ne uporablja kemične obdelave in običajno predstavlja terciarno obdelavo za reverzno osmozo (Wood J. in sod., 2010).

Voda prehaja med anodo (pozitivno elektrodo) in katodo (negativno elektrodo). Ionsko selektivne membrane dovoljujejo pozitivnim ionom, da se iz vode izločijo proti negativni elektrodi, negativnim ionom pa proti pozitivni elektrodi. Rezultat tega procesa je visoko prečiščena deionizirana voda.

2.5.4. Membranske filtracije

Membranska filtracija je uspešna metoda, ki iz vode odstrani širok razpon onesnaževalcev. Delovanje membrane lahko razdelimo v štiri kategorije naraščajoče selektivnosti (Macedonio F. in Drioli E., 2008):

- mikrofiltracija,
- ultrafiltracija,
- nanofiltracija
- in reverzna osmoza.

Tlak se povišuje hkrati s selektivnostjo. Konvektivno ločevanje se doseže z membranami za mikrofiltracijo in ultrafiltracijo, medtem ko sta kapilarni tok ali difuzija raztopine odgovorna za ločevanje v nanofiltracijskih membranah in v membranah reverzne osmoze. Sestava membrane skupaj z značilnostmi topila in topljenca lahko vpliva na zavračanje preko elektrostatičnih dvoplastnih povezav ali na nastanek drugih težav. Ko raztopina, ki vsebuje ione pride v stik z membranami, ki imajo stalen površinski naboj, je prehod ionov, ki imajo enak naboj kot membrana, lahko oviran. Membrana, ki ima rahlo negativen naboj, omogoča malo boljšo odstranitev arzena in bora iz pitne vode (Macedonio F. in Drioli E., 2008).

2.5.4.1. Mikrofiltracija

Pri mikrofiltraciji se uporabljajo pore velikosti od 50 do 100 nm. Ločevanje pa poteka na nivoju delcev. Ta vrsta filtracije se uporablja za sterilizacijo, v elektrokemični industriji, v farmacevtski industriji za pripravo prečiščene vode in v vedno večjem obsegu na področju biotehnologije in biomedicinske tehnologije. Glede na velikost por zadržuje patogene bakterije, ciste in druge bakterije (Bauman M. in sod., 2010). Največji problem pri uporabi mikrofiltracije je zmanjšanje pretoka. Vzrok za to je zamašitev zaradi nalaganja topljenca znotraj por v membrani.

2.5.4.2. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je membranski proces, ki deluje pod tlakom in se na naravo procesa nahaja nekje med mikrofiltracijo in reverzno osmozo. Ultrafiltracija se uporablja v mlečni, tekstilni, papirni, kemični industriji in farmaciji. Struktura ultrafiltracijskih membran je običajno asimetrična, proizvedena po Loeb-Sourirajan procesu (Rushton A, 2000). Pri ultrafiltraciji se uporabljajo pore velikosti od 1 do 100 nm. Tako membrane zadržijo tudi makromolekule. Materiali so tako organski kot anorganski. Pogosto pa se zaradi vzdržljivosti in kemijske odpornosti uporabljajo različni polimeri (Baker R. W, 2000). Pri ultrafiltraciji se iz vode izločijo bakterije, suspendirane trdne snovi, makromolekule in proteini.

2.5.4.3. Nanofiltracija

Nanofiltracija je glede na velikost por umeščena med reverzno osmozo in ultrafiltracijo, saj omogoča odstranjevanje različnih snovi, med njimi tudi večvalentnih ionov težkih kovin. Primerna je za ločevanje nizko molekularnih raztopljenih snovi, kot so

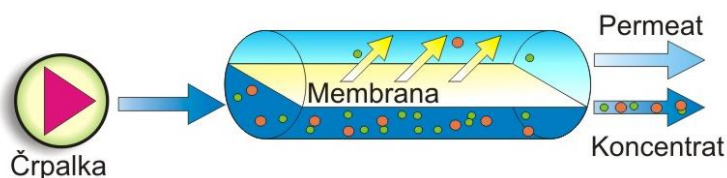
anorganske soli ali majhne organske molekule. (Španbauer A, 2010). Za nanofiltracijo se uporabljajo membrane z velikostjo por od 0,5 do 5 nm. Potrebne so membrane z višjo hidrodinamično upornostjo, kot jih imajo membrane za ultrafiltracijo. Nanofiltracijski procesi ločujejo spojine glede na velikost in molekulsko maso ter elektrostatične povezave med ioni in površinsko nabito membrano, kar je vzrok za veliko selektivnost ionov in nabitih molekul (Baker R.W, 2000).

2.5.4.4. Reverzna osmoza

Osmoza je naraven pojav, kjer topilo prehaja skozi polprepustno membrano. Topilo prehaja iz področja z nižjo koncentracijo raztopljenih snovi v področje z višjo koncentracijo.

Reverzna osmoza pa je proces, kjer se umetno poveča tlak na tisti strani polprepustne membrane, kjer je višja koncentracija raztopljenih snovi. Tako poteka prehod snovi v nasprotni smeri. Ker membrana ni prepustna za raztopljene snovi, gre skozi njo le čista voda (*Slika 1*). Reverzna osmoza je ena izmed najučinkovitejših sodobnih tehnologij filtriranja vode. Proces reverzne osmoze iz vode odstrani klor, organske primesi, pesticide, insekticide, elemente v sledovih, nitrate, viruse in bakterije.

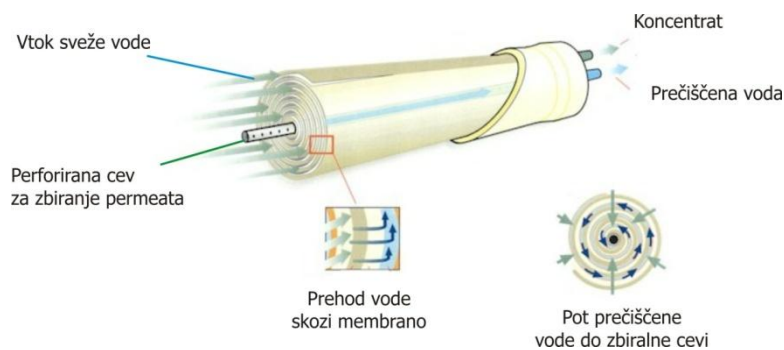
Membrana, ki je vgrajena v sistem reverzne osmoze, je hidrofilna, zato na svojo površino privlači molekule vode. Tako lahko voda s pomočjo difuzije prehaja v strukturo membrane in skozi njo. Z membranskim ločevanjem se ločijo tekočine na permeat, v katerem so raztopljene majhne količine snovi, in koncentrat, v katerem je skoraj večina raztopljenih snovi.



Slika 1: Poenostavljen prikaz delovanja reverzne osmoze

Membrane so selektivne in zadržujejo dvovalentne ione in nekatere enovalentne ione. Membrana zadržuje tudi organske snovi z molekulsko maso nad 200, kar je zelo velika prednost reverzne osmoze.

Zelo razširjena je tudi uporaba spiralno navitih modulov. Primer navitega modula je prikazan na *Sliki 2*. V tem modulu so membrane v cilindričnem ohišju in zvite na cev, na kateri se zbira permeat. To je način, s katerim lahko z relativno majhno prostornino dosežemo visoko stopnjo izkoristka.



Slika 2: Princip delovanja spiralno navitega membranskega modula

Trenutno sta tvorjenje biofilma in razgradnja klora še vedno največji težavi pri razvoju tehnologije membran reverzne osmoze. V sedanjem času se izvajajo številne raziskave, s katerimi poskušajo najti čim bolj ugodno rešitev, kako te probleme obiti. (Xu J. in sod., 2013).

2.5.5. Odstranitev organskih in anorganskih snovi s pomočjo aktivnega oglja

Adsorpcija je proces vezave raztopljenih komponent iz vode na površini trdne faze s kemijskimi ali površinskimi silami. Aktivno oglje je absorbent, ki je sestavljen iz ogljika in drugih primesi. Uporablja se za zaščito proti kloru in drugim organskim spojinam. Glavne lastnosti aktivnega ogljika je predvsem njegova velika površina, ki je eden izmed vzrokov visoke adsorpcijske sposobnosti aktivnega oglja. Delec aktivnega ogljika je sestavljen iz zapletene mreže por, ki se delijo v dva različna razreda, glede na velikost: makropore in mikropore. Te pore so velike kapilare, ki prepredajo notranjost delca. Aktivna oglja proizvajajo iz vsake možne oblike organske snovi. Najbolj uporabljani materiali so les, premog, šota, lignin, orehove lupine, žagovina in naftni koks. Zaradi velikega volumna in velikosti por je zelo ustrezen za izboljšanje okusa in vonja vode ter za odstranjevanje klora, ozona, organskih snovi, pesticidov in drugih substanc, ki so raztopljene v vodi. Dobra lastnost adsorbentov je, da so sposobni na svojo površino vezati določene delce iz vode. Adsorbent mora biti tako močan, da se delci iz njega ne sprostijo, tudi ko njihova koncentracija v prečiščeni vodi upade. Slabost aktivnega oglja pa je v tem, da se dokaj hitro zasiči in takrat je potrebna regeneracija ali zamenjava. Ker je regeneracija dražja, se ga običajno zamenja (Samuel D. F. in Osman M. A., 1999).

Tip aktivnega oglja, ki najbolj pride v poštev na področju industrije za čiščenje vode, je aktivno oglje v zrnih, poznano tudi kot GAC (granular activated carbon). GAC filter odstranjuje klor, kemične spojine in ostale organske snovi, ki se nahajajo v zalogah prečiščene vode. Proces adsorpcija iz vode odstrani snovi s tem, ko gre voda skozi ogljeni stolpec (Samuel D. F. in Osman M. A., 1999).

Biološki aktivni ogljik je proces, ki se vse bolj uporablja v evropskih sistemih za prečiščevanje vode in je kombinacija aktivnega oglja ter mikroorganizmov v njegovi okolici.. Postopek omogoča odstranitev topnih organskih snovi z uporabo adsorpcijske sposobnosti ogljika in biološko oksidacijo z mikroorganizmi. Prednosti postopka so biološka oksidacija organskih spojin, biološka nitrifikacija amonijaka in delna biološka regeneracija gred zrnatega aktivnega ogljika (Samuel D. F. in Osman M. A., 1999).

Kombinacija aktivnega oglja z ozonom se je do sedaj pokazala kot najboljši postopek v zaključni fazi obdelave vode (Rismal M., 1995). Dobri absorbenti so tudi silicijeve spojine in različne vrste glin.

2.5.6. Napredne oksidacijske metode

Napredne oksidacijske metode (NOM) se pogosto uporabljajo za odstranjevanje organskih spojin iz industrijskih in komunalnih odpadnih voda. Vse NOM imajo eno skupno lastnost, to je sposobnost izkoriščanja visoke reaktivnosti OH radikalov v oksidacijskih procesih. S temi metodami se lahko preko mineralizacije (zmanjševanje TOC) kot preko dezinfekcije onesnaženje zelo zmanjša, zaradi izjemne oksidacijske moči hidroksilnih radikalov se lahko znebimo celo manj reaktivnih onesnaževalcev (Andreozzi R. in sod., 1999).

Ločimo tri mehanizme, kako hidroksilni radikal reagira z organsko molekulo (Legrini O. in sod., 1993):

- Odcep vodikovega atoma iz organske molekule. Pri tem kot produkta nastaneta voda in reaktivni organski radikal.



- Prenos elektrona na hidroksilni radikal.



- Adicija hidroksilnega radikala na dvojno vez v aromatskih strukturah.



NOM lahko delimo na več načinov, v enem izmed njih se delijo v dve glavni skupini, in sicer na fotokemijske in nefotokemijske. Razdelitev je prikazana v *Preglednici 4*.

Preglednica 4: Razdelitev NOM (Litter M.I., 2005)

Fotokemijske metode	Nefotokemijske metode
UV / vodikov peroksid	ozonacija z vodikovim peroksidom (O ₃ / H ₂ O ₂)
vakuumska UV (VUV) oksidacija	alkalna ozonacija (O ₃ / OH ⁻)
UV / O ₃	elektrokemijska razgradnja
fotofentonova reakcija	Fentonova razgradnja (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)
heterogena fotokataliza	vodna piroliza v vakuumu
UV / perjodat	plazma
γ- Radioaliza in obdelava z elektronskimi žarki	oksidacija v sub in superkritični vodi
	Uporaba ferata (K ₂ FeO ₄ , Fe(VI))

NOM pri proizvodnji prečiščene vode se lahko uporabljajo za:

- izboljšanje kakovosti prečiščene vode tako, da se odstranijo odvečne organske spojine,
- razkuževanje prečiščene vode. To predstavlja dodatno možnost ob običajnemu kemičnemu razkuževanju, ki tvori strupene stranske produkte,
- povišanje biorazgradljivosti prečiščene vode (Rizzo L., 2011).

Velika prednost NOM je, da njihovo delovanje ni selektivno pri odstranjevanju onesnaževal. Največja pomanjkljivost teh metod pa so visoki stroški, ki nastanejo ob sintezi radikalov. V nadaljevanju bom podrobneje opisal nekatere pogostejše uporabljene metode.

2.5.6.1. Ultravijolično sevanje

Ultravijolično sevanje vključuje sodelovanje svetlobe z molekulami. V prisotnosti vode pride do razklenjevanja po naslednjih poteh (Pera M.T. in sod., 2004).



UV sevanje brez dodatkov se lahko neposredno za mineralizacijo uporablja le v vakuum UV območju (pod 200 nm), kjer je energija tako visoka, da pride do cepitve vode na OH radikale. Na omenjeni način deluje tudi TOC merilec, ki sem ga uporabljal pri svojem delu in je opisan v magistrskem delu.

2.5.6.2. Fentonov postopek

OH radikale s pomočjo Fentonovega reagenta se lahko pridobi z dodajanjem H₂O₂ dvovalentnim železovim solem. Pri reakciji prihaja do oksidacije železa(II) v železo(III), medtem ko vodikov peroksid razpade v hidroksilni radikal ter hidroksidni ion.



To je zelo preprost način pridobivanja OH radikalov, saj ne potrebujemo nikakršnih posebnih reaktantov ali naprav (Andreozzi R. in sod., 1999), ima pa svoje omejitve, npr. potrebujemo vodo z relativno nizkim pH-jem, v vodo dodajamo soli, ki jih je v primeru pridobivanja prečiščene vode, na koncu potrebno odstraniti. Ta reakcija je enosmerna. Ko se reagenti porabijo, se reakcija ustavi.

2.5.6.3. Foto fentonov postopek

Izboljšava Fentonovega postopka je uporaba UV sevanja pri valovnih dolžinah, višjih od 300 nm. Fotoliza Fe³⁺ kompleksov omogoča Fe²⁺ regeneracijo in zaradi prisotnosti H₂O₂ pojav Fentonove reakcije (Legrini O. in sod., 1993). Na ta način zelo zmanjšamo porabo dvovalentnega železa, ki sedaj postane katalizator, kar ne drži v primeru Fentonove reakcije.



Je pa celoten proces bolj primeren za odpadno vodo. Ob dodajanju železa v proces prečiščene vode se vodo onesnažuje.

Dominantni [Fe(OH)]²⁺ kompleks absorbira v UV/Vis območju, pod 400 nm. Železova sol mora biti po končanem postopku z nevtralizacijo in obarjanjem Fe(OH)₃ odstranjena (Oppenlander T, 2003).

Glavne slabosti pri foto fentovi reakciji so: nizek pH med reakcijo, odstranjevanje železovih soli in uporaba ter ostanek H₂O₂ po končanem procesu.

2.5.6.4. Fotokataliza

Pri fotokatalitskih postopkih kot katalizator uporabljamo polprevodni kovinski oksid, kot oksidirajoči element pa kisik (Ollis D. in Al-Ekabi H., 1993). Preizkušenih je bilo veliko katalizatorjev, čeprav ima le TiO₂ v anatazni obliki primerne lastnosti, kot so visoka stabilnost, dobra zmogljivost in nizki stroški (Zhang Y. in sod., 1994).

TiO₂

TiO₂ fotokataliza je bila na laboratorijskem nivoju uspešno uporabljena za razgradnjo večine organskih onesnaževalcev (Tang W.Z. in An H., 1995).

Pri oksidaciji na TiO₂ z UV fotonom primerne energije vzbudimo elektron iz valenčnega pasu polprevodnika v prevodni pas, pri čemer nastaneta elektronska vrzel (h⁺) v valenčnem pasu ter prost elektron (e⁻) v prevodnem pasu. Visoko oksidacijski potencial vrzeli (E^o = +2.7V) omogoča neposredno ali posredno reakcijo z organskimi molekulami (Kusvuran E. in sod., 2004).



Fotokataliza (O₂/TiO₂/UV) predstavlja veliko možnost za odstranitev organskih onesnaževal iz odpadnih vod, čeprav ga v praksi še vedno ne uporabljajo zaradi slabe učinkovitosti procesa (Kaneko M. in Okura I., 2002).

Kombinacija fotokatalize in ozona je primerna za obdelavo organskih molekul, saj obstajajo dokazi, da je fotokatalitična ozonacija (O₃/TiO₂/UV) močnejši proces od vsote ozonacije in UV sevanja (O₃/UV) in (O₂/TiO₂/UV) (Augustina T.E. in sod., 2005).

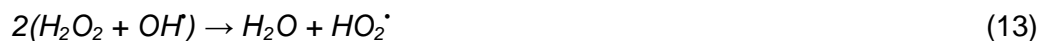
2.5.6.5. Fotoliza H₂O₂

Vodikov peroksid je močan oksidant in relativno nestabilna spojina, ki ob določenih pogojih disproporcionira (Litter M.I., 2005). Pri pripravi prečiščene vode se uporablja za odstranjevanje nizkih koncentracij onesnaževal predvsem v kombinaciji z drugimi procesi, kot sta npr. UV sevanje ali pa ozonacija. Tako je fotoliza H₂O₂ z UV sevanjem z valovnimi dolžinami pod 280 nm, kjer poteka homolitski razpad vodikovega peroksida v dva hidroksilna radikala, ena izmed najpogosteje uporabljenih NOM-ov in se uspešno uporablja za odstranjevanje onesnaževal iz vode tudi na industrijskem nivoju (Gogate P.R. in Pandit A.B., 2004).

Na to metodo vpliva obsevanje onesnažene raztopine, ki vsebuje H₂O₂, z UV sevanjem, ki ima manjšo valovno dolžino od 280 nm. To povzroči homolitski razpad H₂O₂ (Baxendale J.H. in Wilson J.A., 1957).



Ker H_2O_2 napadejo OH radikali, je splošni kvantni izkoristek enak ena.



Hitrost fotolize vodne H_2O_2 je odvisna od pH in je povišana v bolj alkalnih pogojih (Legrini O. in sod., 1993). Slabost metode je, da je uporaba vodikovega peroksida pri visokih koncentracijah onesnaževal zaradi počasnosti reakcije in/ali zaradi cene samega vodikovega peroksida nesprejemljiva za realne uporabe.

2.5.6.6. Ozonacija

Ozonacija je že dobro znan proces, ki odstranjuje mikro onesnaževalce v vodi. Ozonacija se uporablja tudi za dezinfekcijo vode (druga možnost ob kloriranju). Ozon je močan oksidant, ki ima standardni oksidacijski potencial 2.07V v kisli raztopini in 1.25V v bazični raztopini (Hoare, 1985). Ozon se lahko pridobiva iz zraka, kisika ali z elektrolizo vode. Je razmeroma nestabilen, saj je njegov razpolovni čas v prečiščeni vodi pri pH 7 in pri 20°C, 25 minut (Summerfelt S.T., 2003).

Ozon lahko s spojinami reagira na dva različna načina: neposredno in posredno. Neposredna reakcija je selektivna. Z neposredno reakcijo se lahko razgradijo le deli organskih molekul. (Kishimoto in sod., 2005). Ozon se uporablja tudi na industrijskem nivoju za proizvodnjo prečiščene vode.

Ozonizacija (v alkalnih pogojih) spada med NOM, ker prihaja v prisotnosti hidroksidnih ionov do razpada ozona, kar preko niza reakcij vodi do nastanka hidroksilnih radikalov (Hoigné J., 1988). Še bolj pa pride do izraza tvorba hidroksilnih radikalov v primeru obsevanja ozona z UV fotoni. Ozon absorbira UV sevanje pod 320 nm in se posledično bolje razgradi z UVC ali UVB fotoni, pri čemer v nizu reakcij nastanejo tudi hidroksilni radikali (Hernandez-Alonso M.D. in sod., 2002), kar je podrobneje prikazano v naslednjem poglavju.



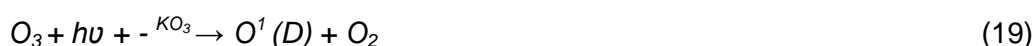
Na industrijskem nivoju se v procesih priprave pitne ali prečiščene vode ozon največkrat uporablja kot dezinfekcijsko sredstvo. Ozon je eno izmed najučinkovitejših razkužilnih sredstev (Stucki S. in sod., 2005). Hidroksilni radikali, ki nastanejo pri razgradnji ozona, reagirajo z deli celic (Siddiqui M.S. in sod., 1997). Ozon z oksidacijo uniči vitalne celične dele mikroorganizmov. Tudi dvojne vezi nenasičenih lipidov so občutljive na oksidacijo z ozonom. Posledica teh mehanizmov je poškodba citoplazemske membrane in razkroj celice (Victorin K., 1992). Ker je ozon nestabilen v vodi, ga je potrebno stalno dovajati v sistem. Preden se prečiščeno vodo lahko uporablja, moramo ozon odstraniti iz vode. To je najbolj učinkovito z UV sevanjem z

valovno dolžino 254 nm, ki ozon spremeni v kisik in v radikal kisika. Radikal kisika pa nato dalje tvori hidroksilne radikale z vodo. Ti radikali reagirajo z raztopljenimi organskimi snovmi. Mikrobiološko kakovost prečiščene vode se z ozonom stroškovno ugodnejše vzdržuje kot v s toploto (Bruno R. in Lorenz M.R., 1999).

O₃/UV

O₃/UV metoda je napredna metoda prečiščevanja vode za učinkovito oksidacijo in uničenje strupenih in težko razgradljivih organskih snovi v vodi. Vodni sistemi, ki so nasičeni z ozonom, so obsevani z UV sevanjem pri 254 nm. (Andreozzi R in sod., 1999).

O₃/UV oksidacijska metoda je bolj zapletena od ostalih, saj OH radikali nastanejo preko različnih reakcijskih poti (Peyton G.R. in Glaze W.H., 1988):



Razvidno je, da se v teh pogojih sistem kemično obnaša kot kombinacija O₃/H₂O₂ in H₂O₂/UV sistema (Glaze W.H. in sod., 1987). Pri vseh metodah, kjer nastopa UV sevanje, kalnost vode preprečuje prodiranje UV in zmanjšata učinkovitost (Kishimoto N. in sod., 2005).

2.6. Shranjevanje in razdeljevanje prečiščene vode

Shranjevanje vode in razdeljevanje bi morala delovati skupaj z napravo za proizvodnjo prečiščene vode. Tako naj bi zagotovili optimalno delovanje opreme za prečiščevanje vode in stalno dobavo vode uporabnikom. Shranjevanje in razdeljevalni sistem bi morala biti ključni del celotnega sistema. Sistem naj bi v celoti bil integriran v sestavne dele sistema prečiščevanja vode. Ko je voda s primerno metodo prečiščena, je primerna za uporabo, ali pa se jo shrani v posodo za shranjevanje (rezervoar) in jo lahko uporabimo pozneje. Sistem shranjevanja in razdeljevalni sistem morata biti oblikovana tako, da preprečita ponovno okužbo vode. Prav tako ju moramo nenehno nadzorovati, da lahko zagotovimo primerno kakovost vode (Water Management for the Pharmaceutical Industry, 2012).

2.7. Oprema

Ena najpomembnejših spremenljivk v postopku prečiščevanja vode za farmacevtske namene je kakovost in konstantna kvaliteta vodooskrbnega sistema.

Učinkovitost vse vgrajene opreme mora biti zadovoljiva in imeti mora vse funkcionalne in tehnične značilnosti. To pomeni, da je glede na postavljene zahteve proizvodnja prečiščene vode kvalificirana (Ravagnani M. in sod., 2007).

Obtočne črpalke morajo biti sanitetno oblikovane s primernimi tesnili, ki preprečujejo okužbo sistema. Nastavljene in upravljane morajo biti tako, da se izognejo mrtvim območjem ujetim v sistemu (WHO, 2005).

Razdeljevanje prečiščene in visoko prečiščene vode je potrebno doseči s sklenjenim krogom cevi, po katerem voda neprestano kroži. Razmnoževanje onesnaževal v rezervoarju in v razdeljevalni zanki mora biti nadzorovano.

2.8. Različni nadzori sistema za proizvodnjo prečiščene vode

2.8.1. Spremljani parametri

Med kvalifikacijo sistema za proizvodnjo prečiščene vode se spremljajo naslednji parametri:

- specifična prevodnost,
- celotni organski ogljik,
- koliformne bakterije.

Specifična prevodnost je lastnost vode, da prevaja električni tok. Prevodnost je odvisna od koncentracije, naboja in gibljivosti ionov, ki so raztopljeni v vodi. Specifična prevodnost pa se spreminja tudi s temperaturo vode. Enota za električno prevodnost je mikro Siemens na cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Na električno prevodnost vode običajno vplivajo koncentracije magnezijevih, kalcijevih, kalijevih, natrijevih, sulfatnih in kloridnih ionov. Specifična prevodnost je indikatorski parameter in njena sprememba kaže na morebitno nečistost vode. Prečiščena voda ni dober električni prevodnik, ker vsebuje zelo malo raztopljenih ionov. Tako je njena specifična prevodnost od 0,5 do 4,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Celotni organski ogljik (Total organic carbon ali krajše TOC) je izraz za koncentracijo vseh organskih ogljikovih atomov, kovalentno vezanih v organske molekule v vodi. Ta parameter se pogosto uporablja kot kazalnik kakovosti vode ali čistosti farmacevtske proizvodne opreme. TOC se običajno meri v enotah mg/L. V prečiščeni vodi pa se TOC meri v enotah $\mu\text{g}/\text{L}$.

Koliformne bakterije je izraz za skupino različnih bakterij, ki jih najdemo ne samo v vodi, ampak tudi v okolju. Koliformne bakterije so lahko v vodi prisotne kot normalna flora. Vsako nenadno povečanje v številu teh bakterij je lahko zgodnji pokazatelj motenj kjerkoli v celotnem sistemu za proizvodnjo prečiščene vode. Koliformne bakterije je skupina bakterij nekaterih rodov iz družine *Enterobacteriaceae*. Koliformne bakterije so po Gramu negativni, nesporogeni, oksidaza negativni bacili, ki imajo sposobnost fermentacije laktoze v 24 – 48 urah pri 35°C in pri tem proizvajajo plin, kislino in aldehyd (Rupel T, 2002).

2.8.2. Dezinfekcija sistema in nadzor biološkega bremena

Oprema za prečiščevanje vode, shranjevalni in razdeljevalni sistemi, ki jih uporabljamo za prečiščeno in visoko prečiščeno vodo, bi morali biti opremljeni tako, da bi nadzorovali razmnoževanje mikrobioloških organizmov med običajno uporabo. To velja tudi za tehnike dezinfekcije in sterilizacije sistema po vzdrževanju ali prilagoditvah. Uporabljane tehnike moramo upoštevati že med načrtovanjem sistema, njihovo zmogljivost pa dokazati med postopkom kvalifikacije.

Sistemi, ki delujejo in so vzdrževani pri višjih temperaturah, med 70 in 80°C, so običajno manj dovzetni za mikrobiološko okužbo kot sistemi, ki so vzdrževani pri nižjih

temperaturah. Potrebni so posebni ukrepi, ki bi preprečili prihajanje in razmnoževanje mikrobioloških onesnaževalcev pri nižjih temperaturah, ki so potrebne za obdelavo vode ali pri posebnih temperaturnih zahtevah za vodo v uporabi (WHO, 2005).

2.8.3. Nadzor temperature in izmenjevalnikov toplote

Pomembno je, da se zagotovi, da ogrevanje ali hlajenje vode ne bi slednje okužilo tam, kjer so izmenjevalniki toplote uporabljeni za hlajenje ali ogrevanje vode v farmacevtske namene znotraj sistema. Potrebno je uporabiti bolj varne tipe izmenjevalnikov toplote, ki imajo dvojno ploščo ali dvojno cevno steno ter obliko okvirja. Kjer ti tipi niso uporabljeni, se lahko uporabi drugačen pristop, dokler je naprava vzdrževana in nadzorovana pri nižjem tlaku, kot pa bi morala biti obdelana voda za farmacevtsko uporabo. Izmenjevalniki toplote morajo biti postavljeni v nenehno krožeči podzanki ali zanki sistema. Namen teh je, da se izognemo nezaželeni statični vodi v sistemu. Zmanjšanje bi se moralo pojaviti za najkrajši čas, ko je temperatura znižana v procesne namene. Hladilni cikli in njihovo trajanje morajo med kvalifikacijo sistema zadovoljivo delovati (WHO, 2005).

2.8.4. Tehnike za nadzor biološkega onesnaženja

Nadzorne tehnike, ki so opisane v nadaljevanju, se lahko uporablja posamezno ali pogosteje v kombinaciji.

- Vzdrževanje stalnega turbulentnega tokovnega kroženja v sistemih razdeljevanja zmanjšuje možnost nastanka biofilmov. Vzdrževanje načrtovane hitrosti za določen sistem mora biti dokazano med kvalifikacijo sistema. Vzdrževanje zadovoljive zmogljivosti mora biti nadzorovano. Med delovanjem razdeljevalnega sistema kratkotrajna nihanja v hitrosti pretoka malo verjetno povzročijo okužbo, razen če pride do prekinitve toka. Do obratnega toka ali izgube tlaka ne pride nikoli (WHO, 2005).
- Cevovod mora biti postavljen padajoče, kar omogoča odtekanje.
- Načrt sistema mora vključevati najkrajšo možno dolžino cevovoda.
- Za sisteme, ki obratujejo pri temperaturi prostora, mora cevovod biti ločen od sosednjih vročih cevi.
- Tlačni merilci morajo biti ločeni od sistema z membranami.
- Priporočljivo je uporabiti higienske vzorčne diafragme.
- Rast mikroorganizmov se lahko prepreči z:
 - vzdrževanjem toplote v sistemu (priporočena temperatura 70-80°C),
 - s sterilizacijo ali dezinfekcijo sistema preko uporabe zelo vroče vode ali pare,
 - z dezinfekcijo s toplo vodo (priporočena temperatura > 70°C),
 - z uporabo virov ultravijoličnega sevanja v cevovodu,
 - z rutinsko kemično dezinfekcijo z uporabo ozona ali drugih primernih kemičnih spojin. Ozon se učinkovito odstrani z uporabo ultravijoličnega sevanja.

2.8.5. Stalni pregledi sistemov

Voda, ki se uporablja v farmacevtske namene, bi morala biti redno pregledana. Ekipe za preglede bi morala vključevati strojnike, upravljavce in vzdrževalce (WHO, 2005). Pregled bi moral vsebovati vprašanja, kot so:

- spremembe od prejšnjega pregleda,
- zanesljivost,
- zmogljivost sistema,
- okvare,
- trendi kakovosti,
- rezultati, ki kažejo odstopanja od značilnosti,
- preiskave,
- posodobljena dokumentacija o nameščanju,
- spremembe pri nameščanju,
- dnevniki.

2.8.6. Inšpekcijski nadzor sistemov za proizvodnjo prečiščene vode

Voda za farmacevtsko rabo je večkrat pod drobnogledom inšpekcijskih služb. Uporabniki sistemov morajo sami izvajati rutinsko kontrolo sistemov. Ta dobra proizvodna praksa je temelj inšpekcije. Spodnji seznam navaja posamezne točke in logično zaporedje pri inšpekciji vode za farmacevtske namene:

- načrt zbiranja vzorcev in nadzora skupaj s skico vseh zbirnih točk,
- rezultate nadzorovanja in ocena trendov,
- lokacija najvišje stopnje pripravljenosti in ravni delovanja,
- inšpekcija lanskoletnega pregleda sistema,
- pregled odstopanj in njihova preiskava,
- pregled vsakršnih sprememb v sistemu od zadnje revizije in pregled vseh izvedenih sprememb,
- pregled vzdrževanja, dnevniki odpovedi in popravil,
- glavna inšpekcija sistema glede statusa in stanja,
- preverjanje kalibracije in standardizacije kritičnih inštrumentov.

Za nove sisteme ali sisteme, ki kažejo nestabilnost ali nezanesljivost, je potrebno pregledati tudi sledeče:

- kvalifikacijo obratovanja,
- kvalifikacijo zmogljivosti,
- kvalifikacijo namestitve. (WHO, 2005)

2.8.7. Razni dejavniki nadzora onesnaženja

Za učinkovit nadzor onesnaženja je potrebno upoštevati sledeče.

Predkolona v rezervoarju predstavlja območje tveganja, kjer zrak in vodne kapljice lahko pridejo v stik pri temperaturah, ki spodbujajo razmnoževanje mikroorganizmov. Zanka razdeljevanja vode mora biti oblikovana tako, da je predkolona v rezervoarju dovolj mokra. Uporabljati je potrebno pršilne krogle ali razdeljevalne naprave, ki zmočijo površino.

Na mestih onesnaženja je dobro uporabiti šobe, ki so nastavljene tako, da pokrivajo vsa mrtva območja.

Filtri v zračnikih rezervoarja omogočajo notranjemu nivoju tekočine, da niha. Filtri morajo biti zato hidrofobni, odporni proti bakterijam in nameščeni tako, da dovoljujejo

testiranje skladnosti na mestu samem. Vendar je druge vrste testiranje (brez povezave) tudi zadovoljivo. Uporaba ogrevanih filtrov bo preprečila kondenzacijo znotraj matrice filtra. Zaradi tega se lahko filter zamaši, pri čemer bi prišlo do mikrobiološke rasti skozi zračnik, kar bi lahko okužilo rezervoar.

Kjer hranilna telesa vsebujejo razbremenilne ventile in lomilne ploščice, ki preprečujejo prekomerni tlak, morajo slednje biti higienske. Lomilne ploščice morajo imeti zunanje indikatorje preloma, da ne bi slučajno prišlo do izgube skladnosti sistema.

2.9. Kvalifikacija sistemov za proizvodnjo prečiščene vode

Kvalifikacija je proces, kjer doseganje visokega nivoja zagotavlja, da se redno proizvaja izdelek, ki bo potrjeval že vzpostavljeno kvaliteto. Ta sistem je nujen in mora biti dokumentiran. Kritične parametre in njihove operativne razpone je potrebno vzpostaviti pred in med najbolj zgodnjimi fazami kvalifikacije. Kvalifikacijski program kvalificira in dokumentira načrtovanje, operacijo, postavitvev in zmogljivost opreme. Začne se, ko je sistem določen in se pomika skozi razne faze. Te faze so: kvalifikacija obratovanja, kvalifikacija namestitve in kvalifikacija zmogljivosti (U.S. Pharmacopeia, 2005).

Vzpostavitev zanesljivega farmacevtskega sistema za prečiščevanje, shranjevanje in razdeljevanje vode zahteva določeno obdobje opazovanja in nadzorovanja. Možnost uporabe celotnega organskega ogljika in prevodnosti za določitev kemične čistosti je uporabniku omogočila, da bolj kvantitativno oceni kemično čistost vode in njeno spremenljivost. Gre za funkcijo rutinskega vzdrževanja in regeneracije sistema predhodne obdelave. Celo prisotnost takih operacijskih enot, kot so cevi na uporabniških točkah in izmenjevalniki toplote, lahko ogrozijo kemično kakovost vode v drugače skrbno nadzorovanem vodnem sistemu. Sčasoma mora ocena skladnosti kemične čistosti vode postati del kvalifikacijskega programa. Kljub temu je, celo z najboljšim nadzorom kemične kakovosti, včasih težje dosegati uveljavljene mikrobiološke kriterije kakovosti. V glavnem se to dogaja zaradi pojava, ki se zgodi med in po kemičnem čiščenju. Običajen program vključuje dnevno jemanje vzorcev in testiranje glavnih procesnih točk vsaj en mesec po vzpostavitvi operacijskih kriterijev za vsako operacijsko enoto, točko uporabe in mesto odvzema (U.S. Pharmacopeia, 2005).

Prezrt vidik kvalifikacije vodnega sistema je dostava vode na dejansko lokacijo uporabe. Če je ta postopek prenosa od odvoda razdeljevalnega sistema do cevi točke uporabe vode definiran kot zunanji del vodnega sistema, potem mora imeti ta postopek prenosa prav tako potrjeno veljavnost, da ne bi huje vplival na kvaliteto vode, ki bi tako postala neprimerna za uporabo. Ker se rutinski mikrobiološki nadzor uporablja za isti proces prenosa in sestavne dele (npr. cevi in izmenjevalnike toplote) kot za tistega za rutinsko uporabo vode, je logično, da se ta sistem prenosa vode vključi v kvalifikacijo razdeljevalnega sistema (U.S. Pharmacopeia, 2005).

2.9.1. Kvalifikacija naprave za proizvodnjo prečiščene vode

Sistemi za proizvodnjo prečiščene vode morajo biti kvalificirani tako, da zagotavljajo stalno kakovost vode, ki je namenjena tako analizi, produkciji, pitju in čiščenju. Kvalifikacija je pomembna za razrešitev problemov, ki se pojavijo v sistemu za prečiščevanje.

Voda je pomembna za industrijske, bolnišnične in farmacevtske namene. Pomembna je predvsem pri pripravi in izdelavi zdravil ter drugih farmacevtskih izdelkov in za čistilne ter higienske namene. Sistemi za prečiščevanje vode morajo biti kvalificirani zato, da izpolnijo zahteve po čistosti, tudi glede vsebnosti mikroorganizmov. Vsaka industrijska ali farmacevtska tovarna, ki izdeluje farmacevtske izdelke, se mora zanesti na primerne sisteme za prečiščevanje vode, kar jim zagotavlja doseganje določenih pogojev, še posebej pri težavah s shranjevanjem in notranjim razdeljevanjem.

Nadzor kakovosti vode med proizvodnimi, shranjevalnimi in razdeljevalnimi procesi, vključujoč kemično in mikrobiološko kakovost, predstavlja veliko skrb. V nasprotju z drugimi izdelki in procesnimi sestavinami se vodo običajno pridobi iz sistema samega in se je pred uporabo ne testira. Zagotavljanje kakovosti je zelo pomembno. Poleg tega določeni testi zahtevajo čas za inkubacijo, kar pomeni, da bodo rezultati verjetno zaostajali za časom uporabe vode. Nadzor mikrobiološke kvalitete vode za farmacevtsko uporabo je najvišjega pomena. Nekatere vrste organizmov se lahko razmnožujejo v sestavnih delih čistilnega sistema ali v sistemih shranjevanja in razdeljevanja. Zelo pomembno je, da z rutinsko dezinfekcijo zmanjšamo možnost onesnaženja z mikroorganizmi. Pomembno je tudi, da s pravilnim ukrepanjem preprečimo razmnoževanje mikroorganizmov (WHO, 2005).

Farmaceutski proizvodni, shranjevalni in razdeljevalni sistemi vode morajo biti načrtovani, odobreni, postavljeni in vzdrževani tako, da zagotavljajo zanesljivo proizvodnjo vode primerne kakovosti. Ne smejo obratovati preko načrtovane zmogljivosti. Voda naj bo proizvedena, shranjena in dobavljena na način, ki preprečuje nesprejemljivo kemično, fizikalno ali mikrobiološko okužbo.

2.9.2. Postopek kvalifikacije sistema za proizvodnjo prečiščene vode

Kvalifikacija sistemov za proizvodnjo prečiščene vode se izvaja v treh fazah. Te faze so:

Faza 1 (preiskovalna faza) traja od enega do dveh tednov. Vse kvalifikacije morajo biti izvedene v skladu s standardnim postopkom. Razviti so operativni parametri, čiščenje, dezinfekcijski postopki in frekvence. Vzorce je treba jemati dnevno, pri vsaki točki uporabe, prav tako je potrebno za vsak vodni sistem pripraviti standardni operativni postopek. Pri tem se preverja specifično prevodnost vode, celotni organski ogljik v vodi in število koliformnih bakterij. Vsi ti trije spremljani parametri morajo ustrezati merilom, ki jih določa farmakopeja.

Faza 2 (preverjanje) traja od štiri do osem tednov. Ta faza je pomembna, da se zagotovi kontrolo celotnega sistema. Vzorčenje poteka po enakem postopku kot v fazi 1.

Faza 3 (potrjevanje dolgoročnega nadzora) traja vsaj eno leto. Med tem časom se izvede zmogljivostna kvalifikacija. Zbiranje vzorcev poteka tedensko. Mikrobiološka testiranja potekajo na vseh točkah enkrat na teden. Fizikalno-kemijsko testiranje se tedensko izvede za vsako obratno zanko. Vzorce se zbira v sterilno, očiščeno steklenico, pri čemer se prepreči morebitno okužbo. (Khutia A.R., 2010)

Po uspešno zaključeni tretji fazi sledi normalno obratovanje. Vseeno pa je potrebno imeti celoten sistem še vedno pod kontrolo. Glede na to je potrebno osnovati rutinski načrt nadzora.

Nadzor mora vključevati kombinacijo nadzora parametrov, ki so bili spremljani tudi tekom kvalifikacije

Testiranja morajo pokazati, da so izbrani farmakopejski kriteriji izpolnjeni. Prav tako bi bilo dobro vključiti določanje prevodnosti, pH vrednosti, nitratov, težkih kovin, prisotnost specifičnih patogenov in endotoksinov (WHO, 2005).

3. NAMEN IN CILJI NALOGE

Vsako farmacevtsko podjetje, ki za svoje procese izdelave zdravilnih učinkovin uporablja prečiščeno vodo, mora imeti kvalificiran sistem za proizvodnjo prečiščene vode. Podjetje BIA Separations d.o.o. proizvaja procesno opremo za biotehnoška in farmacevtska podjetja, ki s to opremo proizvajajo zdravilne učinkovine. Ker je v fazah proizvodnega in pakirnega procesa vedno medij voda, mora slednja biti ustrezne kakovosti, sam sistem proizvodnje vode pa mora biti kvalificiran za proizvodnjo prečiščene vode. Sistem za proizvodnjo in razvod prečiščene vode podjetja BIA Separations d.o.o. mora ustrezati zahtevam evropske farmakopeje. Zato sem v okviru svoje magistrske naloge sodeloval pri kvalifikaciji centralnega sistema. Cilj kvalifikacije je bil preveriti centralno napravo, ki proizvaja vodo, in razvode, ki dostavljajo vodo uporabnikom preko 35 odvzemnih mest. Tekom kvalifikacije sem ugotavljal tako fizikalno-kemijsko kot tudi biološko ustreznost prečiščene vode po planiranih protokolih. Spremljal sem naslednje parametre: specifično prevodnost, celotni organski ogljik (TOC) in število koliformnih kolonij.

V podjetju je nameščena tudi sekundarna naprava za proizvodnjo prečiščene vode. Zmogljivost te naprave je manjša od zmogljivosti centralnega sistema, vseeno pa je ta naprava primerna za proizvodnjo vode v primeru okvare centralne naprave. Predhodni rezultati so pokazali, da so vrednosti parametrov vode iz sekundarnega sistema višje kot vrednosti parametrov prečiščene vode iz centralnega sistema. To velja predvsem za celotni organski ogljik. Cilj magistrske naloge je bil zato tudi preveriti možnost uporabe nekaterih NOM za izboljšanje kakovosti vode iz sekundarnega sistema, predvsem za znižanje vrednosti celokupnega organskega ogljika. Tako sem na laboratorijskem nivoju izbral najučinkovitejšo metodo zmanjševanja TOC iz že predhodno prečiščene vode sekundarnega sistema in utemeljil smiselnost razvoja preučevane metode za prenos na pilotni nivo.

4. EKSPERIMENTALNI DEL

4.1. Uporabljeni materiali in metode

Pri izvajanju kvalifikacije centralnega sistema sem uporabljal naslednje snovi: prečiščeno vodo, gojišče R2A Agar, 70% etanol in razkužilo Incidin Liquid. Tekom kvalifikacije pa sem potreboval tudi naslednjo laboratorijsko opremo: vakuumsko črpalko, filtrirno nučo, konduktometer, tehtnico, hladilnik, sušilnik, avtoklav, brezprašno komoro, TOC merilnik in napravo za spremljanje prečiščene vode.

Za poskuse zniževanja TOC na laboratorijskem nivoju pa sem uporabljal dva fotoreaktorja, fotokatalitski celici iz borosilikatnega in kvarčnega stekla, čisti kisik (5,0), ozonator (Pacific Ozone Technology equipment), TiO₂ ploščice, prečiščeno vodo in 1,2-propandiol, proizvajalca Sigma-Aldrich.

4.2. Kvalifikacija centralnega sistema

Kvalifikacija sistema za proizvodnjo prečiščene vode (PW) je del zagotavljanja kakovosti proizvodnje GMP CIM® produktov. Postopek je razdeljen na tri faze, ki si v primeru ustreznih rezultatov sledijo zaporedoma. Te faze so: PQ1, PQ2 in PQ3. V svoji magistrski nalogi bom predstavil potek in rezultate le prvih dveh faz. Ti dve fazi sta tudi najbolj intenzivni in ključni za samo kvalifikacijo. PQ faza 3 nato traja še 1 leto in v bistvu predstavlja že del normalnega obratovanja sistema.

Kakovost prečiščene vode sem preverjal z naslednjimi preskusi:

- določanje TOC vsebnosti,
- merjenje specifične prevodnosti,
- mikrobiološko preizkušanje prečiščene vode.

4.2.1. Centralni sistem za proizvodnjo prečiščene vode v podjetju BIA Separations d.o.o.

Prečiščena voda se proizvaja v centralni napravi za proizvodnjo prečiščene vode, ki je nameščena v pritličju podjetja. Vstopna voda je pitna vodovodna voda. Izstopna voda je prečiščena voda, ki se prek treh razvodov dostavlja do posameznih odjemnih mest.

Naprava za proizvodnjo prečiščene vode deluje avtomatsko in je vedno v funkciji pripravljenosti. Voda ves čas kroži preko UV reaktorja ter mešanega filtra. Sistem priprave vode ustreza za doseganje kvalitete vode, ki je skladna z zahtevami evropske farmakopeje.

Na centralnem sistemu za proizvodnjo prečiščene vode poteka priprava v sledečih tehnoloških stopnjah:

1. Filtracija vode
2. Odstranjevanje ionov
3. Čiščenje vode z uporabo reverzne osmoze
4. UV sterilizacija
5. Čiščenje vode na mešanem filtru

Vodo, ki prihaja na napravo, je potrebno najprej obdelati. To se izvede s pomočjo kartušnega filtra, kjer se izločijo mehanski delci. Tako se v tej stopnji odstranijo mehanske nečistoče, ki bi lahko v nadaljnjem procesu poškodovale opremo za pripravo vode. Filtracija se izvaja z dvema vzporedno vgrajenima kartušnima filtroma.

Nato se v fazi odstranjevanja ionov odstranijo ve raztopljene nabite snovi. V fazi čiščenja vode z uporabo reverzne osmoze pa se iz vode odstranijo raztopljene anorganske snovi, drobni delci, organske snovi in mikroorganizmi.

Naprava za dezinfekcijo z UV žarki se uporablja za urejanje mikrobiološke kvalitete prečiščene vode. Med zatiranjem mikroorganizmov UV žarki prodrejo skozi membrano celice in razbijejo DNA v celici. To prepreči nadaljnje razmnoževanje mikroorganizmov. Sterilizirani mikroorganizmi pa ostanejo v vodi. UV žarnica ni v stiku z vodo.

Postopek čiščenja vode na mešanem filtru poteka v dveh zaporedno vezanih izmenjevalcih. Razdeljevanje prečiščene vode poteka tako, da se po pripravi prečiščene vode s pomočjo črpalke črpa v rezervoar. S pomočjo črpalk se nato prečiščeno vodo krožno črpa po razvodih.

Odjemna mesta so nameščena v prostore, kjer se uporablja prečiščeno vodo. Pritrjena so fiksno na steno ob tehnoloških lijakih. Vsako odjemno mesto ima sanitarni priklp.

4.2.2. Ozonacija rezervoarja za prečiščeno vodo in celotnega sistema

Prečiščena voda, ki se proizvaja v napravi za proizvodnjo prečiščene vode, se shranjuje v rezervoarju. Ker je v rezervoarju stalna količina vode, je potrebno v vodo vnašati ozon. Generator ozona je postavljen tik ob rezervoarju. Način vnosa ozona v vodo je s pomočjo venturijeve cevi. Ozonacija tu poteka neprestano.

Preko ozonatorja pa se ozon dovaja tudi v centralni sistem po vseh razvodih, in sicer ob sobotah in nedeljah. Takrat se namreč prečiščena voda ne uporablja in lahko ozonacija poteka nemoteno. Koncentracija ozona v rezervoarju med normalno uporabo in razkuževanjem je prikazana v *Preglednici 5*.

Zagotavljanje majhnega števila mikroorganizmov v krožni razdelilni zanki je možno s 70 µg/L ozona v rezervoarju v času proizvodnje in 250 µg/L med razkuževanjem celotnega sistema, ki se izvede enkrat tedensko. Ozon vsakič tako učinkovito zmanjša število mikroorganizmov v rezervoarju, da je število mikroorganizmov v vodi, ki vstopa v krožno razdelilno zanko, izredno nizko (Florjanič M., 2011).

Preglednica 5: Koncentracija ozona v rezervoarju

Normalna uporaba	3g O ₃ /h vnosa v rezervoar 50 µg/L koncentracija raztopljenega ozona v vodi v rezervoarju
Razkuževanje	4g O ₃ /h vnosa v rezervoar 110 µg/L na povratku 140 µg/L na senzorju O ₃

4.2.3. Oznake odjemnih mestih

Iz centralnega sistema za proizvodnjo prečiščene vode so razpeljani trije razvodi, ki dostavljajo vodo uporabnikom preko 35 odjemnih mest:

- V14-PW1,
- V15-PW1,
- V16-PW1,
- V17-PW1,
- V18-PW1,
- V19-PW1,
- V20-PW1,
- V21-PW1,
- V22-PW1,
- V23-PW1,
- V24-PW1,
- V25-PW1,
- V26-PW1,
- V4-PW1,
- V5-PW1,
- V6-PW1,
- V7-PW1,
- V11-PW1,
- V12-PW1,
- V13-PW1,
- V3-PW1,
- V8-PW1,
- V9-PW1,
- V10-PW1,
- V7-PW2,
- KK-2,
- V3-PW3,
- V5-PW2,
- V4-PW2,
- V11-PW2,
- V10-PW3,
- V3-PW2,
- V8-PW3,
- V9-PW3,
- V4-PW3.

Razvod PW1 je razpeljan po pritličju zgradbe, medtem ko sta razvoda PW2 in PW3 razpeljana v prvem nadstropju. Odjemno mesto KK-2 je nameščeno na razvodu PW2.

Vsebnosti TOC pa se spremljajo preko TOC merilnika, na katerega se lahko priključi po en ventil iz vsakega razvoda (*Preglednica 6*). Tako se lahko spremlja vsebnosti TOC po vseh treh razvodih.

Preglednica 6: Oznake vzorčnih mest za meritve TOC na merilniku

Vzorčno mesto	Prostor
V28-PW1	Merilnik TOC – Razvod 1
V9-PW2	Merilnik TOC – Razvod 2
V12-PW3	Merilnik TOC – Razvod 3

4.2.4. Razkuževanje pip na odjemnih mestih

Pred pričetkom vzorčenja v fazi PQ1 je bilo potrebno vse pipe razkužiti. Pipe sem razkužil tako, da sem jih potopil v 0,5 M NaOH. Najprej sem si v 150 litrskem sodu pripravil 120 litrov 0,5 M NaOH. Nato sem po celotni stavbi pobral vse pipe za prečiščeno vodo in jih potopil v natrijev hidroksid. V raztopini sem jih namakal 64 ur. Po 64 urah sem jih pobral iz soda in jih dobro opral s prečiščeno vodo. Nato pa sem še notranjost in zunanost vsake pipe obrizgal s 70% etanolom. Ko so se pipe posušile, sem jih ponovno namestil na odjemna mesta po stavbi.

4.2.5. Faza PQ1

Vsakodnevno smo vzorčili prečiščeno vodo in ji določil prevodnost ter izmeril TOC. Opravili smo tudi mikrobiološke teste, kjer smo uporabili metodo membranske filtracije.

4.2.5.1. Priprava gojišč

Pred začetkom faze PQ1 sem si pripravil petrijeve plošče z gojišči. Pri mikrobiološkem preizkušanju prečiščene vode sem potreboval že strjena gojišča. Najprej sem pripravil 10 litrov gojišča R₂A Agar (selektivno gojišče za koliformne bakterije). Za pripravo enega litra tekočega gojišča sem zatehtal 18,2 g R₂A Agarja v prahu. Nato sem tej masi dodal še prečiščeno vodo tako, da je skupna masa znašala 1000 gramov. Reagenčni steklenici z gojišči sem nato avtoklaviral v avtoklavu 15 minut pri 121°C. Po končanem avtoklaviranju sem v vsako od petrijevk odpipetiral 30 mL tekočega gojišča. Skupaj sem pripravil približno 350 petrijevk. Petrijevke sem označil z imenom gojišča in datumom ter jih nato po 20 kosov zapakiral v plastične vrečke. Tako pripravljena gojišča sem shranil v hladilniku pri 5°C. Nato sem dne 11.3.2013 po enakem postopku pripravil še 185 petrijevk.

4.2.5.2. Vzorčenje prečiščene vode

Prečiščeno vodo sem vzorčil vsak dan na vseh petintridesetih odvzemnih mestih. Vzorce za določitev specifične prevodnosti in mikrobioloških testov sem odvil v 300 mL čiste sterilne plastenke. Vsakokrat sem vzorčil po 3 vzorce. Dva vzorca sem potreboval za določanje mikrobioloških testov, enega pa za meritve specifične prevodnosti vode.

Odvzet vzorec mora odsevati realno stanje, kar pomeni, da sem vzorec odvil iz cevne nastavke, ki ga pred vzorčenjem nisem snel.

Ventil sem odprl do 3/4 in pustil vodo iztekati najmanj 1 minuto. Ventil sem nato popolnoma zaprl in počakal, da je voda nehala iztekati. Pri tem je pomembno, da se cevni nastavek in spodnji del ventila v celoti izpraznita. Nato sem s 70% etanolom obrizgal zunanost in notranost cevne nastavke oziroma ventila, če cevni nastavek ni bil pritrjen. Odjemno mesto sem pustil v mirovanju najmanj 30 sekund. Po 30

sekundah sem ventil ponovno odprl in pustil, da je voda iztekala 1 minuto. Po 1 minuti sem nato odvzel tri paralelke vzorcev.

4.2.5.3. Določanje vsebnosti TOC

Vsak dan sem opravil meritve vsebnosti TOC na povratku treh razvodov v rezervoar naprave za proizvodnjo prečiščene vode. Vsebnosti TOC sem zabeležil na prikazovalniku na kvalificiranem merilniku za merjenje totalnega organskega ogljika 5000TOCe Sensor, Mettler Toledo. Najprej sem na posamezen ventil priklopil cev, ki je bila pritrjena na on-line merilnik, ter nato odprl ventil. Po nekaj sekundah sem vklopil še UV luč na merilniku ter počakal še dodatnih 30 minut in nato odčital vrednost na zaslonu. Enak postopek sem ponovil za vse tri razvode.

4.2.5.4. Merjenje specifične prevodnosti

Vsem pobranim vzorcem sem izmeril tudi specifično prevodnost. Za meritve sem uporabljal konduktometer s kalibriranim senzorjem za specifično prevodnost, Mettler Toledo SevenMulti. Najprej sem elektrodo dobro spral s prečiščeno vodo iz centralnega sistema. Nato sem jo še dvakrat spral s preiskovanim vzorcem. Elektrodo sem nato pomočil v vzorec in izmeril specifično prevodnost ter temperaturo vode. Meritve specifične prevodnosti pa sem izvajal tudi na izhodu iz priprave PW na treh zankah.

4.2.5.5. Mikrobiološko preizkušanje prečiščene vode

Mikrobiološko preizkušanje prečiščene vode sem izvajal, da sem ugotovil število aerobnih mikroorganizmov v prečiščeni vodi.

Zaradi zahtev glede količine vzorca je potrebno vzorčiti v večjo embalažo. Med kvalifikacijo sistema za pripravo prečiščene vode med fazo PQ1 in PQ2 sem moral vzorčiti v 300 mL sterilne plastenke. Da bi se izognil spremembam števila mikroorganizmov s časom, sem moral vzorce prečiščene vode analizirati najkasneje v 4 urah po odvzemu vzorcev. V tem času mi vzorcev ni bilo potrebno shranjevati v hladilniku.

Ugotavljanje skupnega števila mikroorganizmov z metodo membranske filtracije

Postopek je primeren za ugotavljanje kakovosti vod s strožjimi zahtevami kot 10 CFU/mL, zato sem moral analizirati več kot 1 mL vzorca. V fazi PQ1 sem uporabil metodo membranske filtracije.

Celoten postopek membranske filtracije sem izvajal v brezprašni komori. Preden sem platenke z vzorci prečiščene vode prenesel v brezprašno komoro, sem jih dobro razkužil z razkužilom Incidin Liquid. Pred pričetkom filtracije sem platenko dobro pretresel, da sem zagotovil zastopanost vzorca. Skozi sterilni membranski filter velikosti 0,45 µm in premera 47 mm sem s pomočjo filtrne nuče in vakuumske črpalke prefiltriral 250 mL vzorca. S sterilno pinceto, ki sem jo predhodno avtoklaviral 20 minut na 121°C, sem prijel filter in ga položil na filtrirno nučo ter nato prefiltriral vzorec. Po končani filtraciji sem prijel filter s pinceto in ga z onesnaženo površino obrnjeno navzgor prenesel na že prej pripravljeno petrijevo ploščo, napolnjeno z agarjem R₂A. Analize sem izvajal v paralelki. Vse petrijeve plošče, ki sem predhodno označil z

odvzemnim mestom in datumom, sem inkubiral v sušilniku v obrnjenem položaju pri temperaturi 30 – 35°C vsaj 5 dni.

Po petih dneh sem s pomočjo označevanja preštel porasle kolonije in vedno upošteval le plošče, na katerih je zraslo do 100 kolonij na filter. V PQ fazi 1 sem rezultat zabeležil kot število aerobnih mikroorganizmov na 250 mL vzorca.

4.2.6. Faza PQ 2

Ker so bili rezultati faze PQ1 ustrezni in so bile vse merjene vrednosti pod zahtevanimi kriteriji, sem začel z izvajanjem faze PQ2. Fazo PQ2 sem izvajal štiri tedne, in sicer med 15. aprilom in 17. majem 2013. Na vseh odjemnih mestih, ki so razporejeni po celotni zgradbi, sem vzorce odzema tedensko. Vseh odjemnih mest je 35, zato sem v enem dnevu opravil vzorčenje na sedmih odjemnih mestih. Tako sem v enem tednu ravno obdelal vsa odjemna mesta.

Prav tako kot v fazi PQ1 sem dnevno opravljal meritve TOC na povratku treh razvodov v rezervoar naprave za proizvodnjo prečiščene vode in meritve prevodnosti na izhodu iz priprave PW na povratki vseh treh zank in-line ter meritve specifične prevodnosti vzorcem vode na vseh odjemnih mestih.

Vzorčenje prečiščene vode je potekalo po enakem postopku kot v fazi PQ1 (glej poglavje 4.2.5.2). Ravno tako sem vsem pobranim vzorcem izmeril tudi specifično prevodnost.

Glavna razlika med fazo PQ1 in PQ2 je pri mikrobiološkem preizkušanju prečiščene vode. V tej fazi sem ugotavljal skupno število aerobnih mikroorganizmov z metodo štetja na ploščah. Postopek je primeren za ugotavljanje mikrobiološke kakovosti vod z zahtevo ne manj kot 10 CFU/mL, zato sem lahko analiziral le 1 mL vzorca. Vseeno pa sem moral vzorčiti 250 mL prečiščene vode. Tudi v tej fazi sem analize izvajal v paralelki.

Pri izvajanju teh testov sem potreboval tekoče gojišče. Vsak dan sem si najprej zjutraj v 1 litrsko reagenčno steklenico zatehtal 18,2 grama R₂A Agarja in jo nato dopolnil s prečiščeno vodo do skupne mase 1000 g. Reagenčno steklenico sem nato avtoklaviral v avtoklavu 15 minut pri 121°C.

Cepljenje gojišč z vzorci prečiščene vode sem nato izvajal v brezprašni komori. Vso uporabljeno opremo sem pred delom dobro razkužil. Najprej sem si petrijeve plošče ustrezno označil z imenom vzorčnega mesta in datumom. Nato sem sterilno plastenko, v kateri je bil vzorec vode, dobro pretresel in v ploščo s sterilno pipeto odpipetiral 1 mL vzorca. Nato sem z drugo pipeto dodal 20 mL R₂A Agarja, ki je bil prej utekočinjen in ohlajen na temperaturo nižjo od 45°C. Vse skupaj sem nato dobro premešal. Po končanem delu sem petrijevke pustil v laminariju še približno 10 minut, da se je agar popolnoma strdil, ter jih nato inkubiral v sušilniku v obrnjenem položaju pri temperaturi 35°C vsaj 5 dni. Po 5 dneh inkubacije sem s pomočjo flomastra preštel porasle kolonije in rezultat zabeležil kot število aerobnih mikroorganizmov na 1 mL vzorca.

4.3. Poskusi zniževanja TOC na laboratorijskem nivoju

4.3.1. Sekundarni sistem za proizvodnjo prečiščene vode v podjetju BIA Separations d.o.o.

Sekundarni sistem za proizvodnjo prečiščene vode je sestavljen iz:

1. avtomatske enojne mehčalne naprave
2. sorazmerne odmerne naprave za odmerjanje inhibitorja
3. reverzne osmoze
4. zbirnega rezervoarja za prečiščeno vodo

Avtomatsko napravo za mehčanje vode sestavljajo: tlačna posoda ionskega izmenjevalca iz polietilena, ionska smola, krmilni ventil, solnik za sol s solnim ventilom, vodomermom in mešalnim ventilom, mikroprocesor za upravljanje delovanja naprave in razdeljevalnik.

V postopku mehčanja vode z ionskimi izmenjevalci poteka vezava magnezija in kalcija iz vode. Proces mehčanja poteka pri pretoku vode skozi plast ionskega izmenjevalca. Pri redni uporabi se ionski izmenjevalec po določenem času izčrpa. Takrat je potrebna regeneracija z raztopino natrijevega klorida. Pri procesu mehčanja se ciklusa obratovanja in regeneracije izmenjujeta.

Mikroprocesorski krmilnik skrbi, da delovanje naprave poteka nemoteno. Na posodi izmenjevalca je nameščen večpotni ventil, ki skrbi za izvajanje operacij obratovanja in regeneracije. Najvišja dopustna obratovalna temperatura naprave je 40°C.

Sorazmerno odmerno postajo sestavljajo: dozirna črpalka, dozirni ventil, sesalna garnitura z nivojskim stikalom in impulzni vodomerm.

Naprava deluje odvisno od pretoka vode. Dozirna črpalka je namenjena doziranju raztopine natrijevega hidroksida (NaOH). Pri tem potegne raztopino preko sesalne garniture iz posode in ga potisne preko dozirnega ventila v vodo pred napravo reverzne osmoze.

Naprava za reverzno osmozo je sestavljena iz: zaščitnega filtra, visokotlačne črpalke, membranskega modula reverzne osmoze v tlačnem ohišju, elektromagnetnih ventilov, rotametra, mikroprocesorske krmilne enote, merilca prevodnosti in manometrov.

Voda v sistem reverzne osmoze vstopi potem, ko se obdela v mehčalni napravi. Skozi zaščitni filter vstopa v visokotlačno črpalko in z visokim tlakom gre v modul reverzne osmoze. Zaradi visokega tlaka prehaja prečiščena voda skozi membrane in se zbira v rezervoarju. Koncentrat, v katerem so skoncentrirane soli, pa odteka v kanal. Zaradi boljšega izkoristka se del koncentrata vrača nazaj pred visokotlačno črpalko v modul. Kvaliteto prečiščene vode se meri s prevodnostjo na vgrajenem merilniku prevodnosti.

Celoten sistem ima na koncu procesa vgrajen še zbirni rezervoar v katerega se zbira proizvedena prečiščena voda.

4.3.2. Fotoreaktor tipa Carberry

Za poskuse zniževanja TOC na laboratorijskem nivoju z UVA in TiO_2 sem uporabil fotoreaktor tipa Carberry. Ta fotoreaktor je sestavljen iz sosrediščno postavljenih šestih UVA svetilk (15W, 438 mm x 26 mm, Philips; z emisijskim maksimumom pri 355 nm), šestih paraboličnih zrcal iz poliranega aluminija, ki so fotone usmerjala v center reaktorja, ter fotokatalitske celice iz borosilikatnega stekla, postavljene v centru reaktorja. Prostornina te celice znaša 1500 mL (Černigoj U. in sod., 2007). Celico v fotoreaktorju sem s cevmi povezal z rezervoarjem ter s kvarčno celico, ki sem jo uporabljal pri poskusih z UVC sijalkami (Slika 3). V rezervoar sem lahko vstavil sondo, iz katere sem nato v sistem vpihoval kisik ali ozon.



Slika 3: Laboratorijski reaktorski sistem, ki sem ga uporabljal pri poskusih zniževanja TOC z različnimi NOM

Za poskuse z UVC lučmi pa sem uporabljal večji reaktor s petimi UVC svetilkami (Philips TUV 15W / G15T8). Reaktor je sestavljen iz enega modula, v katerem je vključena komora z sijalkami in elektronika. V centru tega reaktorja je postavljena fotokatalitska celica iz kvarčnega stekla. Prostornina te celice znaša 200 mL.

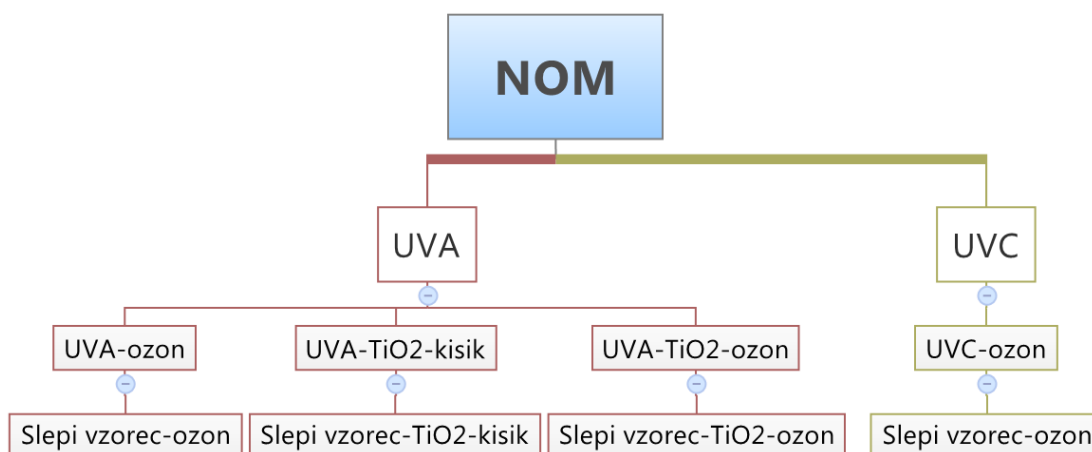
4.3.3. Čiščenje sistema ter ničti eksperiment

Pred vsakim poskusom sem na merilniku TOC v podjetju BIA Separations izmeril vsebnost TOC v vodi iz sekundarnega sistema. Nato sem vodo v dveh 5 litrskih reagenčnih steklenicah dostavil v laboratorij Univerze v Novi Gorici, kjer sem izvajal poskuse.

Najprej sem dobro očistil vse dele sistema za fotokatalizo. Vse cevke, celice in priključke sem najprej namočil v vreli vodi, ki sem ji dodal še čistilo za čiščenje kemijskega pribora. Nato sem vse dele dobro spral pod vrelo vodo, potem pa jih še oplaknil s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema podjetja BIA Separations. Nato sem sistem sestavil in ga napolnil z vzorčno prečiščeno vodo. Sistem je bil pri vseh poskusih enako sestavljen, kar je omogočalo konstantne pogoje delovanja. Vodo sem krožno črpal skozi sistem približno 30 minut pri pretoku 350 mL/min. Nato sem sistem izpraznil in ga še enkrat napolnil z vzorčno prečiščeno vodo. Vodo sem krožno črpal 1 uro in nato vzel vzorec vode v 1 litrsko reagenčno steklenico. S tem poskusom sem želel le dokazati, da se vsebnost TOC prečiščeni vodi ne zviša zaradi samega sistema.

4.3.4. Poskusi zniževanja TOC z različnimi NOM

Zmanjševanje TOC v vodi sem izvajal s štirimi različnimi NOM. Te so: UVA-ozon, UVC-ozon, UVA-TiO₂-kisik in UVA-TiO₂-ozon. Tem metodam pa sem dodal še metodi UVA-kisik in UVC-kisik. Shema uporabljenih NOM je prikazana na *Sliki 4*. Vse te poskuse sem izvajal pri enakih pogojih. Tako je bila celotna prostornina vode vedno 1825 mL. Vodo pa sem skozi sistem krožno črpal pri pretoku 350,3 mL/min.



Slika 4: Shema uporabljenih NOM pri poskusih zniževanja TOC

4.3.4.1. UVA-kisik

Pripravljen sistem sem napolnil s prečiščeno vodo in v rezervoar vstavil sondo za dovajanje kisika. V vodo sem dovajal čisti kisik. Pri vseh poskusih je bila temperatura vode 23°C ± 1°C. Najprej sem vodo krožno črpal 2 minuti, ter nato prižgal UVA sijalke. Po 2 urah krožnega črpanja, sem odvzel vzorec vode v 1 litrsko reagenčno steklenico. Tej vodi sem nato v podjetju BIA Separations določil TOC vsebnost. Postopek sem ponovil še enkrat, da sem imel dve paralelki rezultatov.

Za to metodo sem naredil tudi poskus za slepi vzorec, pri katerem sem pustil UVA luči ugasnjene. Prav tako pa sem vodo krožno črpal 2 uri. S tem poskusom sem želel ugotoviti, če se vsebnost TOC kaj spremeni le zaradi prisotnosti kisika.

4.3.4.2. UVA-ozon

V laboratoriju sem vklopil ozonator, da se je le ta segrel in se je odmerek ozona ustalil. Ozon je bil generiran s pomočjo Pacific Ozone Technology equipment (model LAB21) iz jeklenke s čistim kisikom (5.0). Odmerek ozona sem določil z jodometrično titracijo. Nato sem sistem, ki sem ga imel pripravljenega, najprej napolnil s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema ter jo nekaj časa krožno črpal. Nato sem sistem spraznil in ga ponovno napolnil z vzorčno vodo. Najprej sem s stekleno injekcijo iz rezervoarja vzel vzorec vode za merjenje koncentracije ozona. Vzorec sem vbrizgal v kvarčno kiveto in na spektrofotometru izmeril slepi vzorec za ozon v vodi. V rezervoar sistema sem nato vstavil sondo za dovajanje ozona in začel meriti čas do 2 minut. Ozon sem v vodo dovajal s pretokom 540 mL/min. Po dveh minutah sem s stekleno injekcijo vzel vzorec vode iz rezervoarja za merjenje koncentracije ozona. Na spektrofotometru sem izmeril absorbanco ozona v vodi. Absorbanco ozona v vodi sem meril pri valovni dolžini 260 nm. Iz absorbance ozona v vodi sem nato s pomočjo enačbe (1) izračunal koncentracijo ozona v vodi. Ekstincijski koeficient za ozon znaša $2600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$c(\text{O}_3) = (A(\text{O}_3) \times M(\text{O}_3)) / (\epsilon \times l) \quad (1)$$

c(O₃).....koncentracija ozona
A(O₃).....absorbanca ozona v vodi
M(O₃).....molska masa ozona
ε.....ekstincijski koeficient za ozon
l.....dolžina optične poti

Istočasno ko sem vzel vzorec vode, sem vklopil UVA žarnice, kar je pomenilo začetek 120 min eksperimenta. V majnem reaktorju sem uporabljal šest 15 W žarnic. Vzorce vode sem odvezal na vsakih 10 minut in meril koncentracijo ozona v vodi s spektrofotometrom. Po 120 minutah sem sistem v celoti izpraznil in odvezal vzorec vode v 1 litrsko reagenčno steklenico. Tej vodi sem nato v podjetju BIA Separations izmeril TOC vsebnost in ostale parametre, ki sem jih tekom poskusov tudi spremljal. Prav tako pa sem vedno tudi izmeril TOC vode, ki sem jo imel v Novi Gorici, a je nisem uporabil pri poskusih. Tako sem tudi spremljal, ali se vsebnost TOC spremeni zaradi samega transporta vode.

Ko je bil sistem prazen, sem ga ponovno napolnil s svežo vzorčno vodo in ponovil enak postopek kot pri prvem poskusu. Tako sem dobil dve paralelki rezultatov in s tem želel dokazati ponovljivost poskusa.

Za to metodo sem naredil tudi poskus za slepi vzorec UVA-ozon, ki je bil izvajan enako kot gornji, le da sem poskus izvajal brez vklopljenih UVA luči. Po 120 minutah sem odvezal vzorec vode iz sistema v 1 litrsko reagenčno steklenico. Tej vodi sem nato v podjetju izmeril TOC vsebnost. S tem poskusom sem želel ugotoviti, ali se vsebnost TOC kaj spremeni le zaradi dovajanja ozona v vodo.

4.3.4.3. UVC-kisik

Vse UVC poskuse sem izvajal v velikem reaktorju. Pri tem pa moram poudariti, da je celoten sistem ostal nespremenjen. Uporabil sem kvarčno celico, ki sem jo lahko vstavil le v veliki reaktor. Celico za UVA poskuse pa sem uporabil kot rezervoar. V velikem reaktorju sem uporabljal 5 UVC žarnic. Vsaka je imela moč 20 W.

Naprej sem sistem napolnil z vzorčno vodo in ga dobro spral ter nato izpraznil. V sistem sem dolil svežo vzorčno vodo in v rezervoar vstavil sondo za dovajanje kisika. Najprej sem vodo krožno črpal 2 minuti in vpihoval kisik. Po 2 minutah pa sem prižgal UVC luči in vodo krožno črpal 120 minut. Po preteklem času sem iz rezervoarja potegnil sondo za dovajanje kisika in izklopil črpalko ter ugasnil UVC luči. Iz sistema sem nato načrpal vodo v 1 litrsko reagenčno steklenico. Tej vodi sem nato na merilniku izmeril vsebnost TOC.

Ko je bil sistem prazen, sem ga ponovno napolnil z vzorčno vodo in ponovil zgoraj opisani postopek. Tako sem dobil še en vzorec vode, da sem lahko med njima primerjal dobljene vsebnosti TOC.

Tudi za poskus UVC-kisik sem naredil slepi vzorec. Pri tem sem v rezervoar vstavil sondo za dovajanje kisika in vodo krožno črpal 120 minut. UVC luči sem pustil med poskusom ugasnjene. Po 120 minutah sem vzel vzorec vode v 1 litrsko reagenčno steklenico in nato tej vodi izmeril TOC. Tudi tokrat sem slepi vzorec naredil, da sem lahko opazoval, če se vsebnost TOC kaj spremeni le zaradi dovajanja kisika v sistem.

4.3.4.4. UVC-ozon

Poskus UVC-ozon sem izvajal po enakem postopku kot UVA-ozon, le da sem v tem primeru uporabljal UVC luči v velikem reaktorju. Ravno tako sem poskus izvajal 2 uri in vsakih 10 minut spremljal koncentracijo ozona. Po končanem poskusu sem odvzel vzorec vode v 1L reagenčno steklenico. Tudi pri tej metodi sem poskus ponovil še enkrat, da sem imel dve paralelki rezultatov.

Prav tako sem za to metodo naredil tudi slepi vzorec za ozon. S tem sem želel preveriti, ali se vsebnost TOC kaj spreminja zaradi dovajanja ozona v vodo. Pri tem vzorcu sem vodo krožno črpal skozi sistem, v katerega sem dovajal ozon. Pri tem sem pustil UVC luči ugasnjene. Prav tako sem vsakih 10 minut spremljal koncentracijo ozona v vodi. Po 2 urah krožnega črpanja sem vzel vzorec vode in ji določil vsebnost TOC.

4.3.4.5. UVA-TiO₂-kisik

Nosilec za TiO₂ ploščice sem najprej dobro očisti tako, da sem ga eno uro namakal v vreli vodi s čistilom za čiščenje kemijskega pribora. Čašo, v kateri je bil nosilec, sem za 5 minut postavil v ultrazvočno kopel. Nato sem nosilec najprej dobro spral pod vrelo vodo, kasneje pa še splahnil s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema. Na nosilec sem postavil 12 TiO₂ ploščic in ga namestil v večjo celico. Tanke plasti na steklenih ploščicah so bile predhodno pripravljene v Laboratoriju za raziskave v okolju po metodi sol-suspenzije (Šuligoj A. in sod., 2010). Za pripravo smo uporabili TiO₂ nanoprah Aeroxide® P90, proizvajalca Evonik Degussa. Sistem sem nato napolnil s prečiščeno vodo in jo krožno črpal 20 minut. Pri tem sem v sistem tudi dovajal kisik ter imel prižgane UVA luči. Po 20 minutah sem iz sistema spraznil vso vodo in ga ponovno napolnil s svežo prečiščeno vodo ter ravno tako pri prižganih lučeh in z dovajanjem kisika krožno črpal 40 minut. Nato sem vodo ponovno spraznil iz sistema.

Sistem sem nato ponovno napolnil s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema in v rezervoar vstavil sondo za dovajanje kisika. Najprej sem vodo krožno črpal 2 minuti in vanjo dovajal kisik. Po 2 minutah pa sem vklopil UVA luči in začel s 120 minutnim eksperimentom. Po 2 urah sem vodo iz sistema načrpal v 1 litrsko reagenčno

steklenico, da sem lahko tej vodi nato izmeril TOC vsebnost na merilniku. Enak postopek sem nato ponovil še enkrat, da sem dobil dve paralelki rezultatov. Tudi pri tej metodi sem naredil slepi vzorec. Pri tem poskusu sem vodo krožno črpal 2 uri. Pri tem v rezervoar nisem dovajal kisika in sem imel UVA luči ugasnjene. S tem poskusom sem želel ugotoviti, ali se vsebnost TOC kaj spremeni le zaradi prisotnosti TiO₂ ploščic.

4.3.4.6. UVA-TiO₂-ozon

Poskus s TiO₂ ploščicami in ozonom sem izvedel po enakem postopku kot poskus UVA-ozon, le da sem v tem primeru imel v večji celici še nosilec s TiO₂ ploščicami.

Ravno tako sem skozi celoten čas poskusa spremljal koncentracijo ozona v vodi in jo poskušal ves čas držati na enaki ravni. Tudi pri tej metodi sem poskus izvedel v dveh paralelkah, da sem lahko ocenil natančnost meritev. Prav tako pa sem naredil tudi slepi vzorec, pri katerem sem vodo z dovajanjem ozona krožno črpal brez prižganih UVA luči.

4.3.5. Merjenje vsebnosti TOC na merilniku

Vsem vzorcem vode, ki sem jih odvzel v laboratoriju Univerze v Novi Gorici, sem meril vsebnost TOC. Teh vrednosti nisem uspel določiti na TOC merilniku na Univerzi v Novi Gorici, ker so bile te vrednosti pod mejo detekcije merilnika. Zato sem vsem vzorcem meril TOC v podjetju BIA Separations z TOC merilnikom (5000TOCe Sensor proizvajalec Mettler Toledo). 5000TOCe Sensor uporablja vakumsko ultravijolično oksidacijo (185 nm) z diferencialno prevodnostjo kot metodo, s katero se učinkovito določi koncentracije celotnega organskega ogljika.

Uporabljeni TOC merilnik ima območje meritve od 0,05 do 1000 µg/L. Mejo detekcije pa ima pri 0,025 µg/L.

Te meritve sem izvedel tako, da sem vtok na merilnik priklopil na črpalko. Na vhod v črpalko pa sem priklopil cev, ki sem jo skozi preluknjan pokrovček vstavil v reagenčno steklenico z vzorcem vode. Prostornina vzorca vode je morala biti vsaj 600 mL. Pretok na črpalki sem nastavil med 15 in 20 mL/min ter vodo skozi merilnik črpal 30 minut. Po 30 minutah sem odčital vsebnost TOC na zaslonu merilnika.

Pri vseh vzorcih prečiščene vode sem spremljal tudi prevodnost in pH vrednosti. Ta dva parametra se skozi vse poskuse nista bistveno spreminjala.

4.3.6. Umetno zvišanje TOC za preverjanje učinkovitosti metod

Učinkovitost NOM sem testiral tudi z raztopino znanega onesnaževala v vodi. Tako sem prečiščeni vodi iz centralnega sistema, ki ima vsebnost TOC okrog 10 µg/L, dodal še 1,2-propandiol. Zelena vsebnost TOC nove raztopine je bila 200 µg/L, zato sem v 5 litrov prečiščene vode s pipeto dodal še 2,04 µl 1,2-propandiola.

To raztopino z znano vsebnostjo TOC sem uporabil pri poskusih z UVA-kisik, UVA-ozon, TiO₂-kisik-UVA, TiO₂-ozon-UVA, UVC-kisik in UVC-ozon. Pred vsakim poskusom sem si pripravil svežo raztopino in ji pred uporabo izmeril vsebnost TOC. S temi poskusi sem preveril, katera od metod je najbolj učinkovita pri zniževanju TOC znane

koncentracije. Pri zgoraj omenjenih šestih metodah sem uporabil enak postopek kot pri istih metodah s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema.

5. REZULTATI IN RAZPRAVA

5.1. Rezultati kvalifikacije centralnega sistema za proizvodnjo prečiščene vode

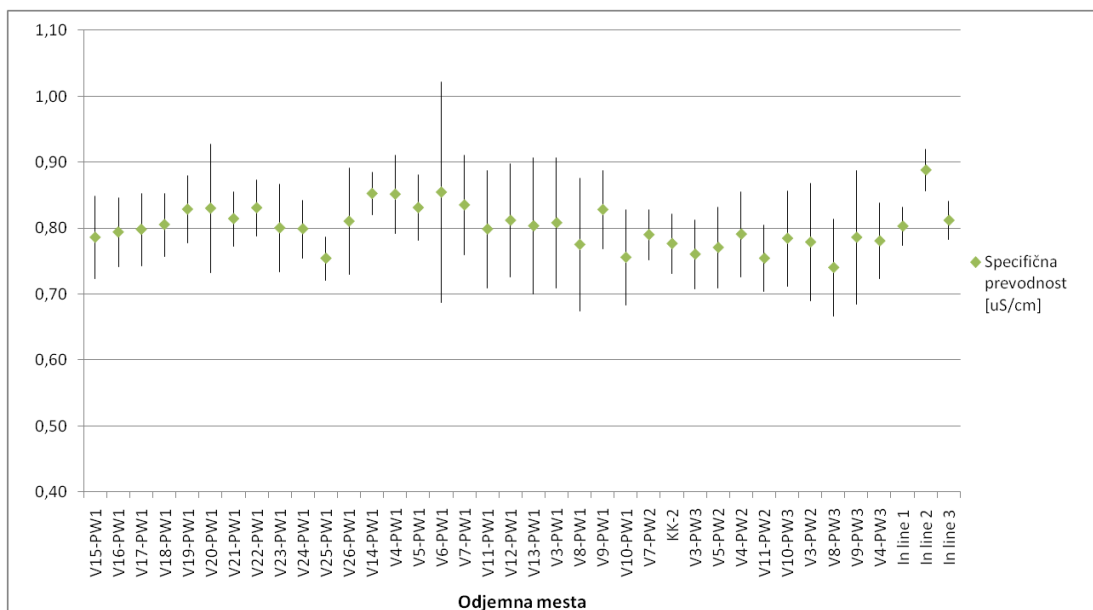
Kvalifikacija centralnega sistema je potekala v dveh fazah, in sicer sem najprej izvedel Fazo PQ1. Ker so bili rezultati faze PQ1 ustrezni, sem lahko kvalifikacijo nadaljeval v fazi PQ2.

5.1.1. Faza PQ1

Fazo PQ1 kvalifikacije centralnega sistema sem izvajal 7 zaporednih dni. Pri tem sem spremljal specifično prevodnost, število koliformnih bakterij in TOC na vseh 35-ih odjemnih mestih.

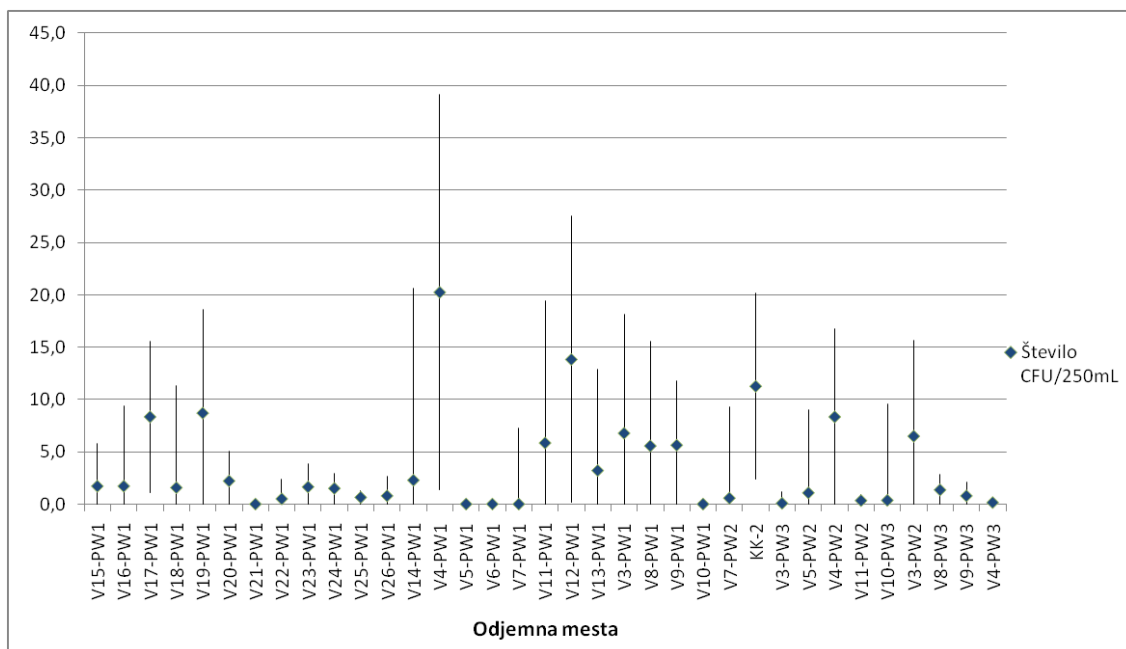
Na *Sliki 5* so prikazani rezultati specifične prevodnosti v Fazi PQ1 na vseh odjemnih mestih. Rezultati so podani kot povprečja meritev v sedmih dneh s prikazom standardnega odklona. Ta nam poda obseg razpršenosti vrednosti od povprečne vrednosti. Vsem vzorcem vode sem prevodnost določil pri temperaturi $23,0^{\circ}\text{C} \pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Prevodnost prečiščene vode mora biti neodvisna glede dneva meritve. Zelo dobro je tudi, da je prevodnost približno enaka na vseh odjemnih mestih, saj prečiščena voda ves čas kroži po ceveh med odjemnimi mesti. Iz rezultatov lahko vidimo, da je bila povprečna prevodnost vode na vseh odjemnih mestih med 0,74 in 0,89 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Največje nihanje po posameznih dneh je bilo opazno na odjemnem mestu V6-PW1. Po ponovnem pregledu odjemnih mest sem ugotovil, da se to mesto nahaja v prostoru, kjer se zelo malo uporablja prečiščeno vodo. Morda je ravno zelo redka uporaba tega odjemnega mesta vzrok za tako nihanje specifične prevodnosti.

Kriterij za prečiščeno vodo, ki ga navaja farmakopeja, je 4,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pri temperaturi 23°C . Iz prikazanih rezultatov lahko ugotovim, da prečiščena voda v podjetju BIA Separations d.o.o. popolnoma ustreza kriterijem za specifično prevodnost.



Slika 5: Specifična prevodnost po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ1

Slika 6 prikazuje rezultate števila koliformnih kolonij bakterij po posameznih mestih. V fazi PQ1 so rezultati podani kot število kolonij v 250 mL prečiščene vode. Podobno kot za specifično prevodnost, tudi za število kolonij velja, da bi morale biti vrednosti neodvisne glede dneva in mesta vzorčenja. Tudi na tej sliki so rezultati prikazani kot povprečne vrednosti v sedmih dneh vzorčenja s pripadajočo standardno deviacijo.

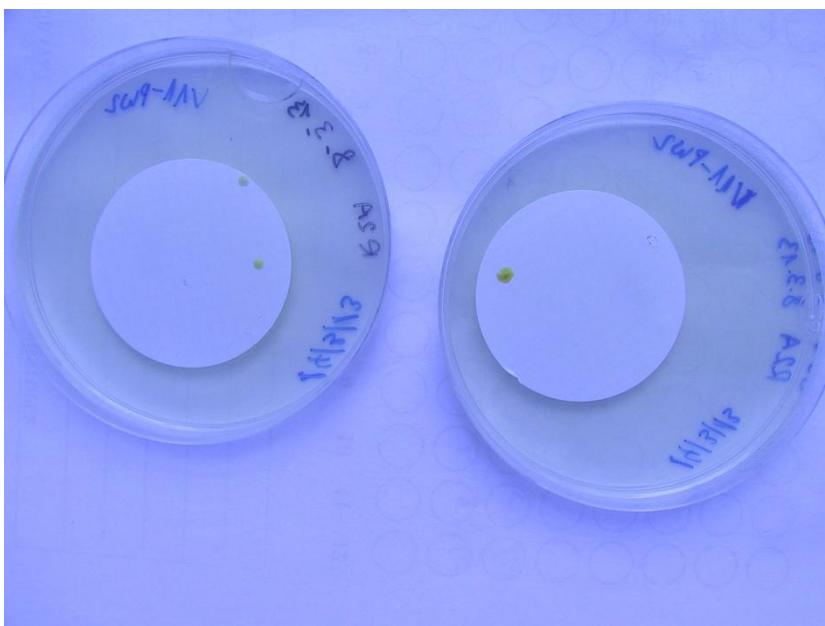


Slika 6: Število koliformnih kolonij bakterij (CFU) v 250 mL vzorca po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ1

Iz rezultatov je razvidno, da število bakterij niha po posameznih odjemnih mestih. Na nekaterih odjemnih mestih se noben dan ni razvila niti ena kolonija bakterij. Najvišje vrednosti pa sem dobil na odjemnih mestih V4-PW1 in V12-PW1. Po ponovnem pregledu sem tudi tokrat ugotovil, da gre za odjemni mesti, ki se jih zelo redko

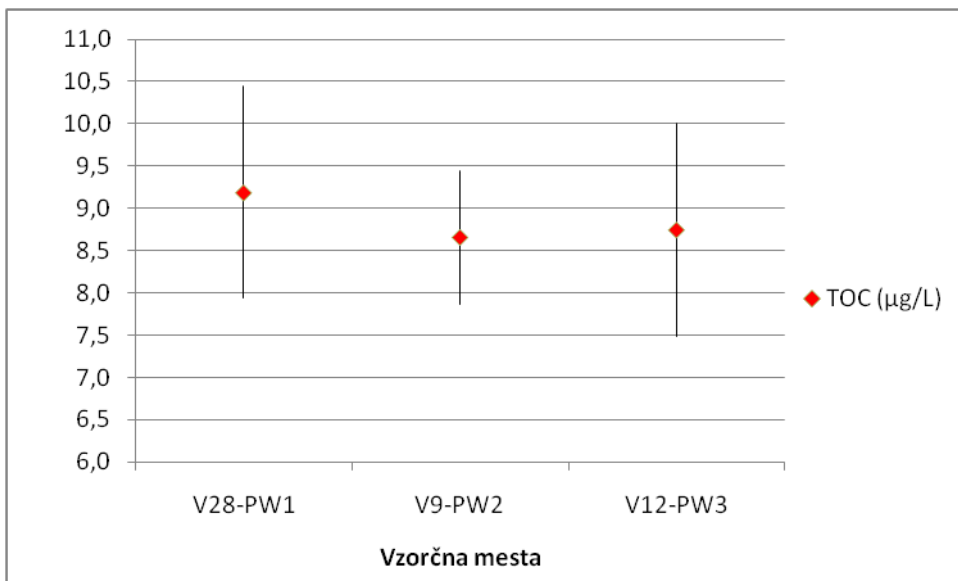
uporablja. Shranjevanje in razdeljevanje prečiščene vode do uporabnika pri sobni temperaturi zlasti močno poveča nevarnost razmnoževanja mikroorganizmov v sistemu. Sistem za razdeljevanje vode ima skupaj z rezervoarjem veliko notranjo površino, na kateri se lahko razmnožujejo bakterije (Florjanič M., 2011). Zelo verjetno je, da so se bakterije med vzorčenjem sprale z notranje površine pip in tako prišle v vzorec. Kljub temu pa so ti rezultati popolnoma ustrezni, saj je kritična meja 100 kolonij v enem mililitru vode. Tukaj pa gre za kolonije, ki so bile prisotne v 250 mL prečiščene vode. V primeru neustreznih rezultatov pa bi seveda morali ukrepati takoj, da bi preprečili nadaljnjo poslabšanje kakovosti prečiščene vode.

Na *Sliki 7* sta prikazani dve paralelki vzorcev prečiščene vode na enem odjemnem mestu. Vzorca vode sta bila prefiltrirana ter nato filtra položena na gojišče in inkubirana pet dni pri temperaturi 35°C. Iz slike lahko razberemo, da se število koliformnih kolonij med paralelkami ni bistveno razlikovalo.



Slika 7: Primer koliformnih kolonij na filtru po petih dneh inkubacije v fazi PQ1

Tudi vsebnosti TOC so pod dovoljeno mejo, ki jo določa farmakopeja (*Slika 8*). Kriterij, ki velja za prečiščeno vodo, je 500 µg/L. Rezultati pa kažejo, da so vsi rezultati na vseh vzorčnih mestih pod dovoljeno vrednostjo. Vsebnosti TOC so se na vseh vzorčnih mestih v sedemdnevem vzorčenju gibale med 7,5 in 10,4 µg/L.



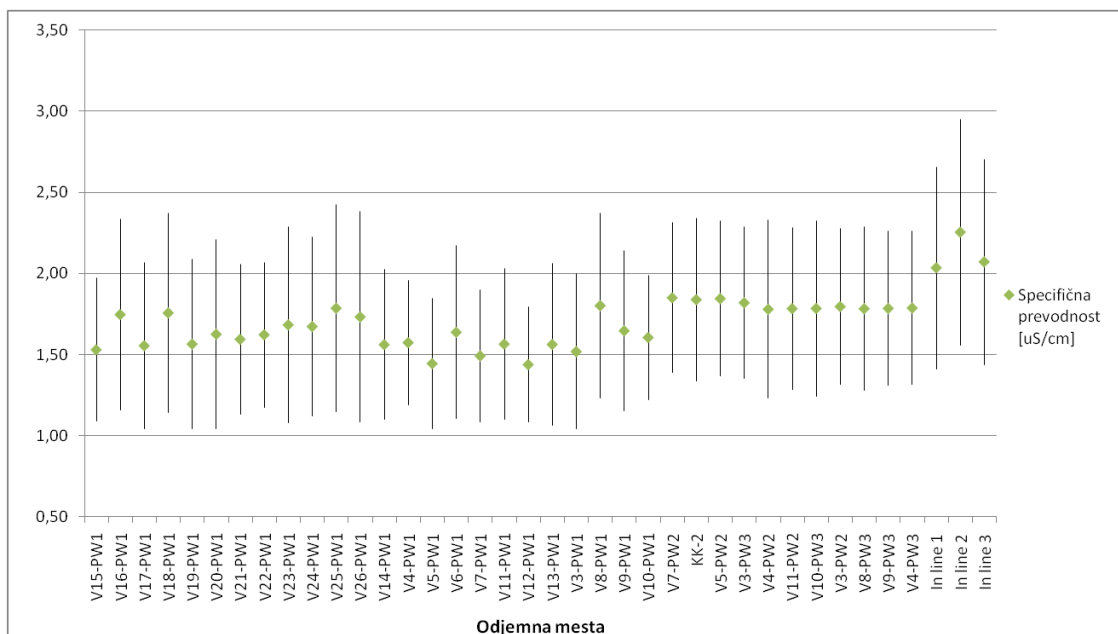
Slika 8: Vsebnosti TOC na vseh treh vzorčnih mestih v fazi PQ1

Verjetno so dobri mikrobiološki rezultati in rezultati meritve TOC posledica ustrezne kakovosti vstopne vode v proces čiščenja in kroženja vode skozi rezervoar s 50 µg/Lozona.

5.1.2. Faza PQ2

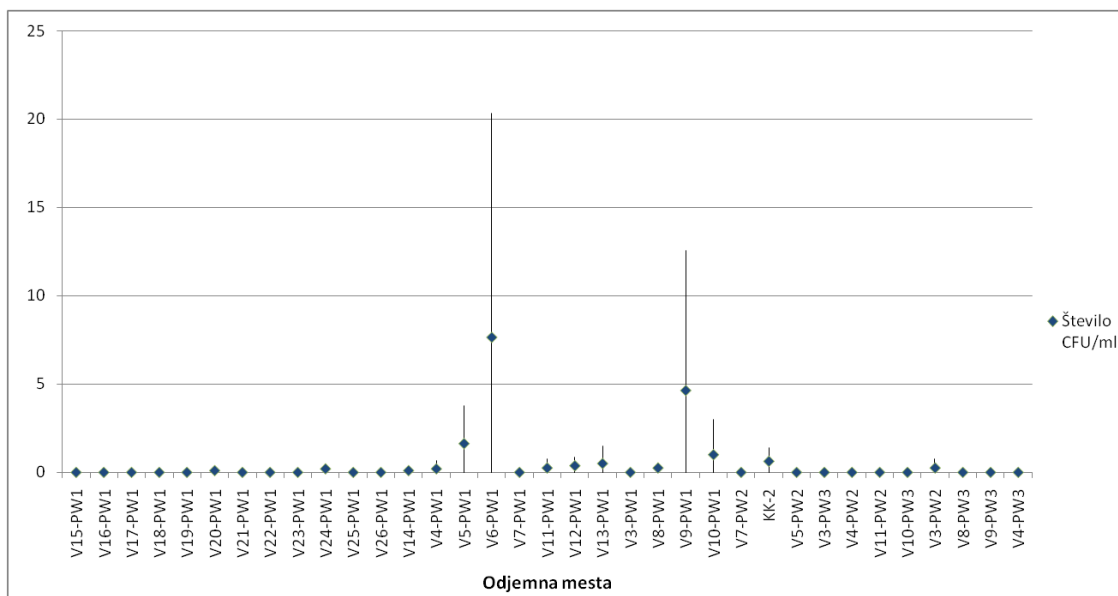
Ker so bili vsi rezultati v fazi PQ1 ustrezni, sem kvalifikacijo centralnega sistema nadaljeval s fazo PQ2. Tudi v tej fazi sem tedensko spremljal kakovost prečiščene vode na odjemnih mestih in dnevno kontroliral TOC vsebnosti na vzorčnih mestih.

Na *Sliki 9* lahko vidimo, kako se je specifična prevodnost spreminjala po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ2. Iz slike lahko vidimo, da je bila specifična prevodnost v fazi PQ2 višja kot v fazi PQ1. Povprečne vrednosti specifične prevodnosti na odjemnih mestih so se gibale med 1,4 in 2,3 µS/cm. Prevodnost je bila izmerjena pri temperaturi $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Vsi rezultati so ustrezni, saj so pod mejo, ki jo določa farmakopeja. Višje vrednosti specifične prevodnosti v fazi PQ2 so predvsem posledica iztrošenega ionskega izmenjevalca. Skozi celotno fazo so se vrednosti dnevno višale. Ionski izmenjevalec je bil vmes zamenjan in že naslednji dan so vrednosti specifične prevodnosti začele upadati.



Slika 9: Specifična prevodnost po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ2

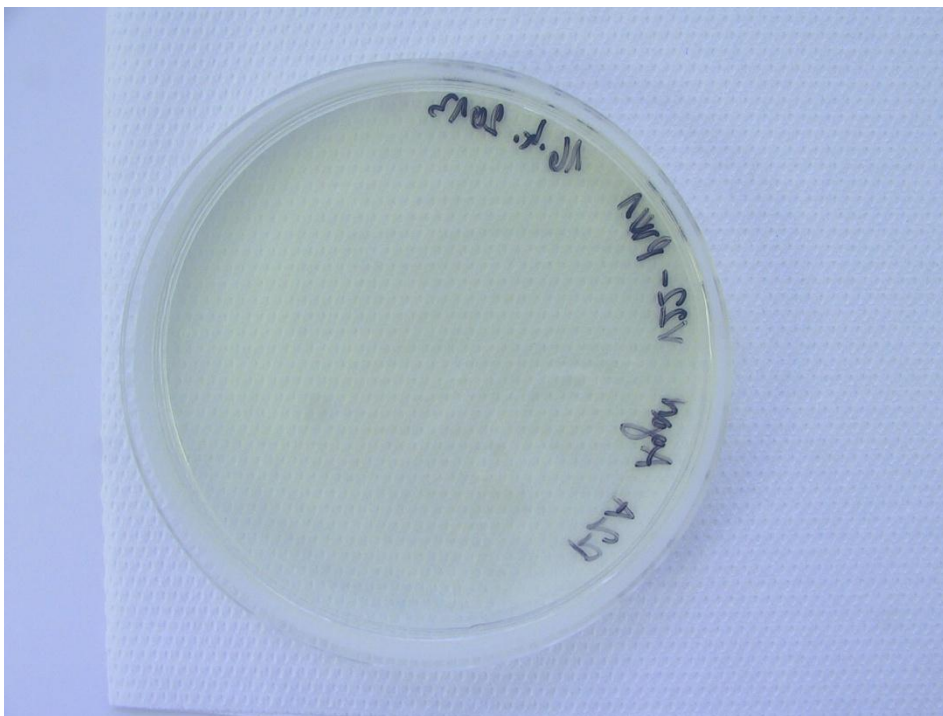
Slika 10 prikazuje rezultate mikrobioloških testov med fazo PQ2. Na tej sliki je predstavljeno število koliformnih kolonij v 1mL vzorca. Slika kaže, da je bilo na večini odjemnih mest število kolonij enako nič. Med rezultati pa vidno izstopata odjemni mesti V6-PW1 in V9-PW1. Tudi v fazi PQ1 je bilo na odjemnem mestu V6-PW1 večje število kolonij kot na ostalih odjemnih mestih. Verjetno je tudi v tej fazi povišano število koliformnih kolonij na teh dveh odjemnih mestih posledica neredne uporabe prečiščene vode na teh odjemnih mestih. Tako imajo mikroorganizmi dovolj časa za razmnoževanje.



Slika 10: Število koliformnih kolonij bakterij (CFU) v 1 mL vzorca po posameznih odjemnih mestih v fazi PQ2

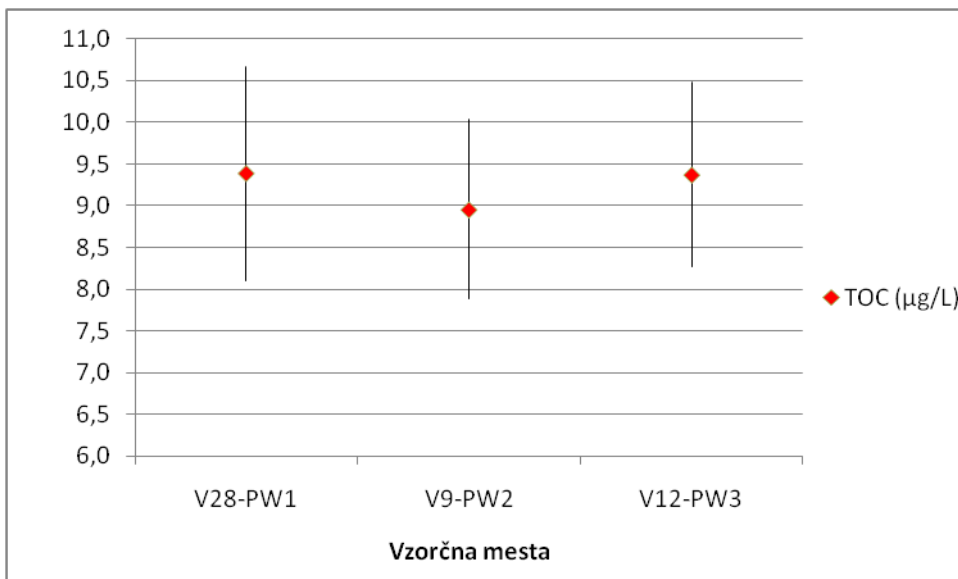
Na Sliki 11 je prikazana petrijevska z gojiščem, na katerem je nacepljen 1 mL prečiščene vode iz odjemnega mesta V22-PW1. Lepo se vidi, da se po petih dneh

inkubacije ni razvila nobena kolonija koliformnih bakterij. To v fazi PQ2 velja za večino odjemnih mest.



Slika 11: Primer mikrobiološkega testa v fazi PQ2

Na *Sliki 12* so prikazane vsebnosti TOC v fazi PQ2. Vrednosti so bile na vseh treh vzorčnih mestih skozi celotno fazo dokaj konstante. Ves čas so nihale okrog 9,5 $\mu\text{g/L}$.



Slika 12: Vsebnosti TOC na vseh treh vzorčnih mestih v fazi PQ2

Vsi rezultati v fazi PQ2 so bili torej pod dovoljenimi mejami in so ustrezali kriterijem za prečiščeno vodo, ki jih določa farmakopeja. Zaradi ustreznih rezultatov v prvih dveh fazah se bo kvalifikacija centralnega sistema nadaljevala s fazo PQ3. V primeru

ustreznih rezultatov tudi v tej fazi pa bo sledilo normalno obratovanje sistema za proizvodnjo prečiščene vode.

5.2. Uporaba NOM za zniževanje TOC prečiščene vode na laboratorijskem nivoju

Prečiščena voda, ki se proizvaja v sekundarnem sistemu za proizvodnjo prečiščene vode, sicer ustreza kriterijem. Tudi mikrobiološki testi, ki sem jih izvedel, so pokazali njeno mikrobiološko neoporečnost. Vendar pa je vsebnost TOC v tej vodi občutno višja kot v prečiščeni vodi iz centralnega sistema. Zato sem želel z nekaterimi poskusi znižati vsebnost TOC v tej vodi in ugotoviti, katera metoda je pri tem najučinkovitejša. Te poskuse sem izvajal v laboratoriju Univerze v Novi Gorici.

5.2.1. Rezultati poskusov s prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema

Najprej smo izvajali poskuse na prečiščeni vodi iz sekundarnega sistema, in sicer smo uporabili štiri različne NOM, tem pa smo dodali še metodi UVA-kisik in UVC-kisik. Vsebnost TOC vode pred obdelavo z NOM je med obdobjem eksperimentov nihala med 63,49 in 116,8 µg/L. Vzrok za tako nihanje vrednosti je verjetno v delovanju naprave. Na začetku poskusov je bila vsebnost TOC nižja, nato pa se je konstantno skozi celoten čas povečevala. Verjetno je med tem časom prišlo do iztrošenja nekaterih delov v sistemu.

Pred izvedbo poskusov sem želel najprej preveriti, ali se vsebnost TOC v vodi kaj poviša zaradi samega hranjenja in transporta vode v reagenčnih steklenicah. Tako sem izvedel ničti eksperiment, pri katerem sem vodo nalil v reagenčno steklenico in ji takoj izmeril vsebnost TOC. Nato sem tej vodi v reagenčni steklenici izmeril TOC po 1, 2, 4 in 6 urah. Rezultati meritev so pokazali, da se vsebnost TOC v vodi ni spremenila (*Preglednica 7*). S tem sem dokazal, da hranjenje vode ne bo vplivalo na vsebnosti TOC.

Preglednica 7: Rezultati meritev vsebnosti TOC vode med hranjenjem v reagenčni steklenici

Vzorec vode	TOC (µg/L)
Začetna vsebnost TOC	40,2
Vsebnost TOC po eni uri	40,4
Vsebnost TOC po dveh urah	40,7
Vsebnost TOC po štirih urah	40,9
Vsebnost TOC po šestih urah	40,9

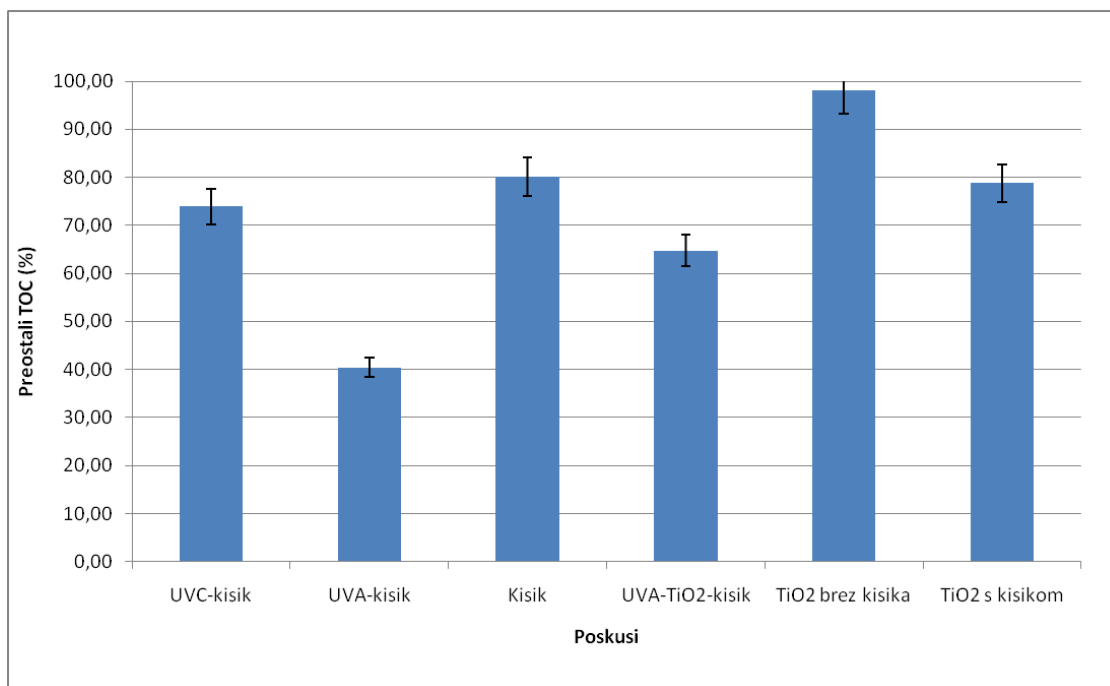
Ničti eksperiment pa sem izvedel tudi za kroženje vode po laboratorijskem reaktorskem sistemu. Tako sem prečiščeno vodo iz sekundarnega sistema 2 uri le krožno črpal skozi sistem. Nato sem tej vodi izmeril vsebnost TOC. Tudi pri tem eksperimentu so rezultati pokazali, da samo kroženje vode po reaktorskem sistemu ne vpliva na vsebnosti TOC v vodi.

Najprej sem za zniževanje TOC uporabil metode, ki kot oksidant uporabljajo kisik. Tako sem opravil poskus UVA-kisik, UVC-kisik in UVA-TiO₂-kisik. Pri vseh treh metodah sem vodo v sistemu krožno črpal 2 uri. Za vse tri poskuse pa sem opravil tudi

poskuse s slepimi vzorci, pri katerih sem vodo krožno črpal skozi sistem brez prižganih sijalk. Pri poskusu UVC-kisik je bila prostornina vode 1825 mL, pri poskusu UVA-TiO₂-kisik pa nekoliko manjša, ker sem v celico vstavil nosilec s TiO₂ ploščicami. Ploščice s tanko plastjo TiO₂ so bile že predhodno pripravljene. Pretok kisika v rezervoar je bil pri vseh poskusih 540 mL/min.

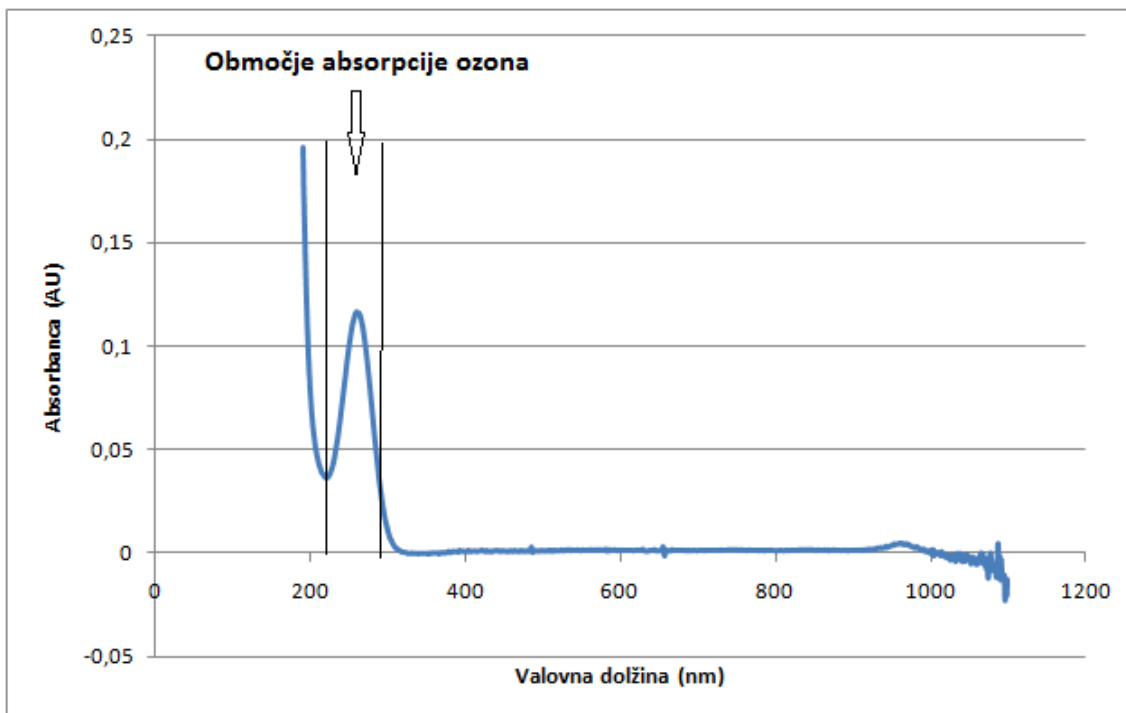
Na *Sliki 13* lahko vidimo odstotek preostalega TOC po opravljenih vseh šestih poskusih. Iz rezultatov zglada, da je bila metoda UVA-kisik najučinkovitejša. TOC vsebnost se je zmanjšala kar za 60%, kar je presenetljivo veliko za eksperiment, kjer znižanja sploh nismo pričakovali. Razmišljali smo, da so v vodi prisotne hlapne organske spojine in/ali ogljikov dioksid, ki bi lahko pri preprihovanju s kisikom odhlapeli, zato smo ponovili poskuse. Tudi ponovni poskusi so dali povsem enake rezultate. Da bi lahko boljše razložili dobljene rezultate, sem opravil še poskuse, kjer sem vodo obdelal samo s preprihovanjem s kisikom ter samo z UVA sijalkami brez preprihovanja. Pri poskusu, pri katerem sem v sistem vpihoval kisik, se je TOC znižal za skoraj 20%. TOC v vodi, obdelani le z UVA sijalkami, pa se je znižal le za 3%. Očitno ne gre samo za odhlapevanje hlapnih komponent, hkrati pa tudi samo UVA ne vpliva na padeč TOC. Mogoče se pod vplivom UVA fotonov neka organska snov, ki je pristona v vodi, pretvori v hlapno organsko molekulo, ki jo potem izrinemo iz sistema s preprihavočim plinom.

Iz rezultatov lahko tudi vidimo, da je bila metoda UVA-TiO₂-kisik druga najučinkovitejša. To lahko razlagamo s tem, da TiO₂ absorbira sevanje in dovedeno energijo učinkovito prenese na nastajanje vrzeli in prostih elektronov, ki poskrbijo za oksidacijo in redukcijo organskih spojin in vode. Tako nastanejo novi radikali, ki nadaljujejo z razgradnjo organskih snovi. Energija UVC sevanja brez katalizatorjev je nezadostna za oksidacijo organske snovi ter posledično za zniževanje TOC vsebnosti. Vseeno se je pri UVC-kisik TOC vsebnost zmanjšala za 30%, kar je tudi presenetljivo. Vzrok za znižanje je verjetno enak kot pri metodi UVA-kisik, čeprav je presenetljivo ta efekt dosti bolj izražen pri UVA sevanju, ki ima nižjo energijo fotonov od UVC sevanja. Lahko trdimo, da samo preprihovanje s plinom (brez vsakršnega NOM) v danem primeru prispeva k 20 do 30% zmanjšanju TOC vsebnosti, kar je verjetno res posledica izrinjanja hlapnih komponent iz vode.



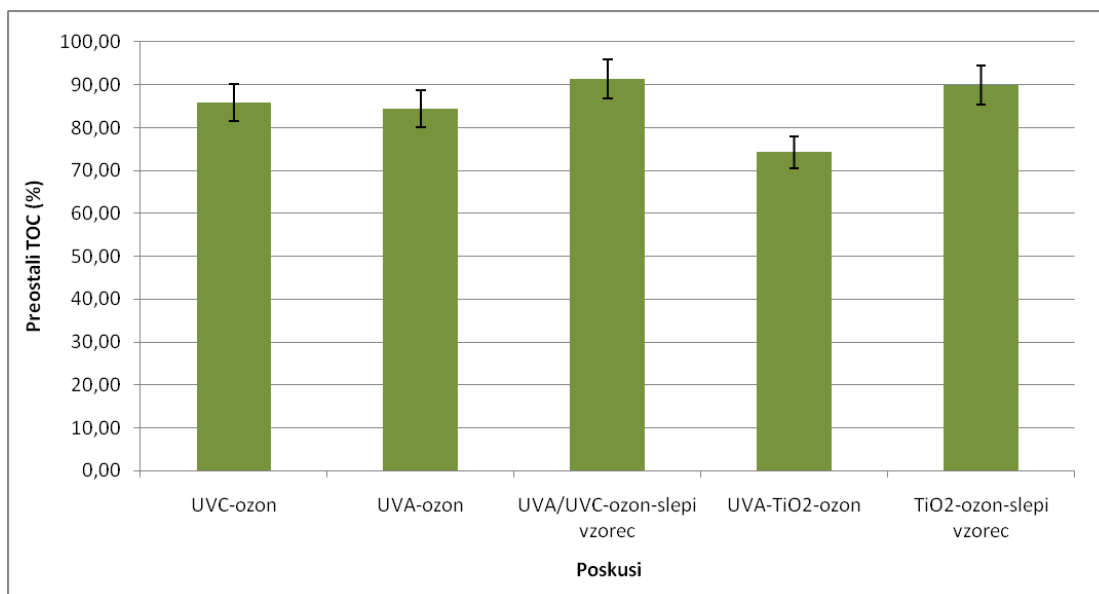
Slika 13: Poskusi zniževanja TOC prečiščeni vodi z NOM, bazirajočih na kisiku kot oksidantu

Nato pa sem želel znižati TOC vodi še z uporabo naprednih oksidacijskih metod, pri katerih je potreben ozon (Slika 15). Pri teh poskusih sem v rezervoar sistema namesto kisika vpihoval ozon. Pri tem sem koncentracijo ozona pri vseh treh poskusih skozi celoten čas držal čim bolj konstantno. Tudi temperaturo sem pri vseh poskusih poskušal držati čim bolj konstantno, zaradi možnosti primerjave poskusov med seboj. Z jodometrično titracijo sem določil tudi odmerek ozona skozi ozonator. Ta je bila med izvajanjem poskusov približno 29 mg O₃/h. Ker je bila prostornina vode v sistemu, kjer sem izvajal poskuse, 1825 mL, pomeni, da je bil odmerek ozona 15,9 mg/L vode v eni uri. Iz absorbance ozonirane vode pri 260 nm, merjene na spektrofotometru, sem izračunal koncentracijo ozona v vodi. Ta se je gibala od 2,6 do 2,8 mg/L. Spekter vodne raztopine ozona je prikazan na Sliki 14.



Slika 14: Spektar ozona v vodi

Pri obeh poskusih z UVA sijalkami se je koncentracija ozona v vodi gibala med 2,6 in 2,8 mg/L. Pri poskusu z UVC sijalkami pa je bila koncentracija ozona bistveno nižja, saj UVC svetloba razkrajaja ozon, in sicer je bila merjena koncentracija ozona v vodi pri tem poskusu 0,3 mg/L. Pričakovati bi bilo, da bo metoda UVC-ozon učinkovitejša od metode UVA-ozon, ker UVC sijalke razkrajajo ozon in pri tem nastajajo prosti radikali, ki so še bolj agresivni do organskih snovi. Rezultati pa ne kažejo take slike, celo nasprotno, pri UVC-ozon poskusu je vsebnost TOC padla le za 15%, medtem ko pri najbolj učinkovitem poskusu, to je UVA-ozon-TiO₂ za slabih 30% (Slika 15). Tudi pri tem poskusu sem izvedel dva slepa vzorca. V vsakem primeru so rezultati presenetljivi, kajti pričakovali smo, da bo padec TOC pri eksperimentih z ozonom višji kot pri eksperimentih s kisikom (Černigoj U. in sod., 2007). Izgleda, kot da sploh ni prišlo do oksidacije organske snovi (ves izmerjen padec TOC bolj ali manj pripisujemo samo izpodrivanju hlapnih komponent, kot sem opisal malo prej). Pri vseh poskusih zniževanja TOC sem spremljal tudi specifično prevodnost in pH vode. Ta dva parametra se tekom poskusov nista bistveno spreminjala. Specifična prevodnost je bila vedno v območju 2,5 do 3,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH vrednost pa se je gibala od 6,4 do 7,5.



Slika 15: Poskusi zniževanja TOC prečiščeni vodi z uporabo ozona

Zaradi nezmožnosti razlage dobljenih rezultatov pri poskusih zniževanja TOC vodi iz sekundarnega sistema sem se odločil, da bom učinkovitost vseh uporabljenih metod še enkrat preveril z vodo z vsebnostjo znane organske molekule in znano vrednostjo TOC.

5.2.2. Razgradnja 1,2-propandiola, raztopljenega v vodi

Vodi iz centralnega sistema, ki ima vsebnost TOC okrog 10 µg/L, sem dodal 1,2-propandiol tako, da sem dobil vodo z vsebnostjo TOC okrog 200 µg/L. 1,2-propandiol ali imenovan tudi propilen glikol je organska spojina (diol) s kemijsko formulo C₃H₈O₃. Je brezbarvna, bistra, viskozna tekočina, brez vonja z rahlo sladkim okusom. Spojino 1,2-propandiol sem izbral, ker je kemijsko relativno stabilna molekula, dobro topna v vodi in nehlapna. Poleg tega ne absorbira ultravijoličnega sevanja.

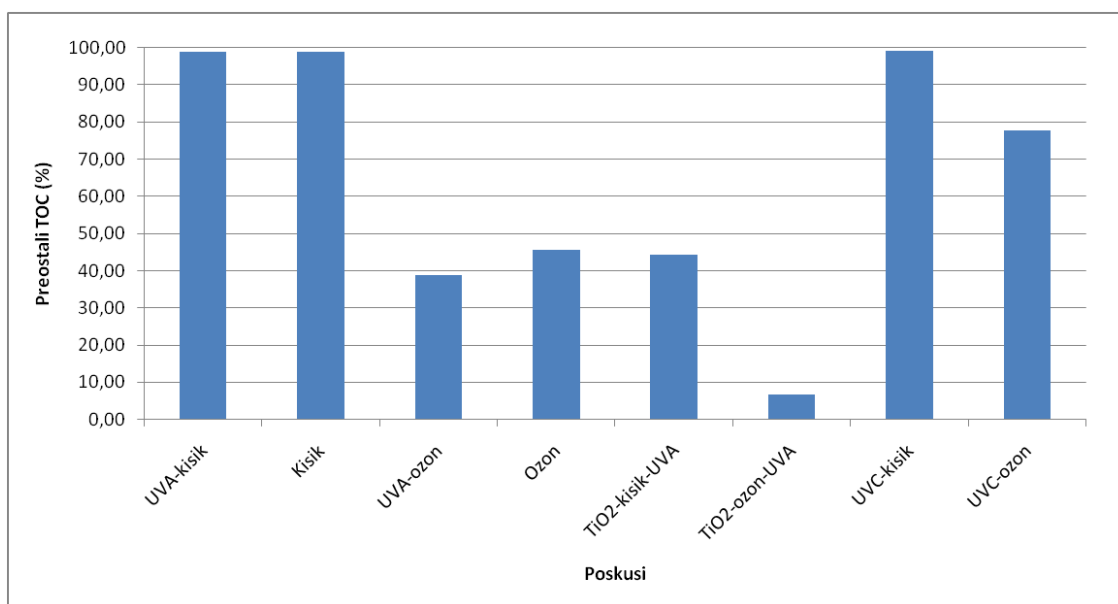
Na *Sliki 16* so prikazani rezultati učinkovitosti vseh uporabljenih metod za razgradnjo 1,2-propandiola. Metode, pri katerih se uporablja kisik, so popolnoma neučinkovite pri zniževanju TOC vode. Kisik brez dodanih katalizatorjev ne tvori agresivnih radikalov, ki bi lahko nadaljnje vplivali na razgradnjo organskih snovi, hkrati pa sam ni dovolj reaktiven, da bi reagiral z 1,2-propandiolom. To pa ne velja za metodo TiO₂-kisik-UVA. Pri tej metodi je bil preostanek TOC v vodi le malo višji od 40%, kar je seveda posledica učinkovitega delovanja TiO₂ kot katalizatorja. Metode, v katerih je bil uporabljen ozon, so še bolj učinkovite. Koncentracija ozona v vodi se je pri metodah z UVA sijalkami gibala od 2,9 do 3,6 mg/L. Pri metodi z UVC pa se je zaradi sprotne razgradnje ozona gibala okrog 0,7 mg/L.

Že sam ozon (brez UVA sevanja) učinkovito oksidira 1,2-propandiol preko neposredne reakcije (brez dodatnega razpadanja na radikale), ko ozonacijo spremlja še UVA sevanje, se učinkovitost malenkostno poveča. To si lahko razlagamo s tem, da UVA sevanje uspe zelo majhen delež ozona cepiti na radikale, ki potem dodatno oksidirajo organsko molekulo. Tudi pri teh poskusih je zanimiva primerjava med metodo UVA-ozon in UVC-ozon. Iz rezultatov lahko vidimo, da je bila metoda UVA-ozon precej učinkovitejša kot UVC-ozon, česar nismo pričakovali. Pri obsevanju ozonirane vode z

UVC sijalkami naj bi nastajale večje količine raznih kisikovih radikalov, ki bi morali še dodatno razgraditi organsko snov (Lucas M.S. in sod, 2010). Da je do razpada ozona prišlo, kaže dejstvo, da je bila izmerjena vrednost raztopljenega ozona pri UVC eksperimentu le eno četrtno vrednosti pri UVA eksperimentu. Ampak očitno večina razpada ozona ne poteka preko zelo reaktivnih radikalov ali pa, kar je še bolj verjetno, prihaja do reakcij inhibicij med dvema nastalima radikaloma, kjer se njuna reaktivnost sproti izničuje.

Najbolj učinkovita metoda od vseh uporabljenih je TiO₂-ozon-UVA, pri kateri se je razgradil skoraj ves celotni organski ogljik. Izmerjena vsebnost TOC je po opravljenem poskusu znašala le 14,1 µg/L. Pri omenjeni metodi gre za medsebojno dopolnjevanje med dvema NOM, in sicer ozonacijo ter TiO₂-kisik-UVA eksperimentom. Oba eksperimenta sta (vsak zase) približno enako učinkovita za primer 1,2-propandiol (približno 60% padec TOC), ko pa jih združimo v en sam eksperiment, se njuni učinkovitosti vsaj seštejeta.

Zanimivo bi bilo tudi spremljati, koliko se vsebnost TOC zniža pri metodi TiO₂-ozon-UVC. Tega poskusa pa žal nisem mogel izvesti, ker je bila kvarčna celica, ki sem uporabljal pri UVC poskusih, premajhna in nosilca s TiO₂ ploščicami ni bilo moč postaviti v celico.



Slika 16: Učinkovitost posameznih metod pri zniževanju TOC vodi z dodanim 1-2 propandiolom

Rezultati NOM eksperimentov, dobljenih s standardno vodno raztopino, so v skladu z literaturnimi podatki, kjer so ugotovili, da se učinkovitost NOM povečuje z dodajanjem ozona in/ali TiO₂ (Černigoj U. in sod., 2007). Tako smo s to serijo eksperimentov izključili možnost, da je v primeru obdelave prečiščene vode iz sekundarnega sistema prihajalo do sistematične napake pri projektiranju ter izvajanju eksperimentov.

Pri poskusih z ozonom sem meril koncentracijo ozona v vodi, da sem jih lahko primerjal z ozonacijo v centralnem sistemu. Koncentracija ozona v vodi med poskusi je nekoliko nihala, in sicer med 2,5 in 3,5 mg/L, kar pomeni, da je bila koncentracija ozona okrog 3 mg/L. Koncentracija ozona v rezervoarju centralnega sistema pa je 50 µg/L, kar je 60

krat nižje kot v našem laboratorijskem eksperimentu. Pri tem se ozon uporablja kot dezinfekcijsko sredstvo, torej za preprečevanje razmnoževanja mikroorganizmov. Seveda je bila koncentracija pri mojih poskusih višja tudi zato, ker smo ozon uporabili kot oksidant za zniževanje vsebnosti TOC vode in ne za dezinfekcijo. Priporočljivo bi bilo izvesti tudi eksperimente zniževanja TOC-a pri enaki koncentraciji raztopljenega ozona v vodi, kot je uporabljena v centralnem sistemu, kar pa lahko ostane za nadaljnje delo.

6. ZAKLJUČKI

V magistrski nalogi sem opravil kvalifikacijo centralnega sistema za proizvodnjo prečiščene vode v podjetju BIA Separations d.o.o. Rezultati v fazi PQ1 in PQ2 so pokazali popolno kemijsko-fizikalno kot mikrobiološko neoporečnost. S temi rezultati smo potrdili, da je celotni sistem z razvodi pravilno zasnovan, postopek proizvodnje prečiščene vode pa deluje popolnoma brezhibno in v skladu z zahtevami. Za nadaljnjo visoko kakovost prečiščene vode je potrebno sistem pravilno in redno vzdrževati ter paziti, da ne pride do mikrobiološkega onesnaženja.

Zaradi možnih težav v tehnološkem postopku centralnega sistema je za podjetje nujna tudi rezervna naprava, ki bi proizvajala ustrezno prečiščeno vodo. Tako bi lahko kljub možnim težavam v delovanju centralnega sistema delo v podjetju potekalo povsem nemoteno.

Pri primerjavi merjenih parametrov na primarni in sekundarni napravi je eden bolj izstopajočih vsebnost TOC, ki je na sekundarni za faktor 10 slabša od vrednosti na primarni. Čeprav je tudi vrednost na sekundarni še vedno v okviru sprejemljivih in dovoljenih mej, smo se odločili, da poskušamo z uporabo dodatnega koraka čiščenja znižati celotni organski ogljik v vodi iz sekundarnega sistema.

NOM, ki sem jih uporabil za zniževanje vsebnosti TOC vodi iz sekundarnega sistema, TOC vsebnosti niso znižale za več kot 30%. Hkrati se je pokazalo, da sploh ni večjih razlik med različnimi NOM, kar je v nasprotju s teorijo in dosedanjimi znanstvenimi rezultati. Zelo prepričljive razlage in dokaza za omenjene rezultate nimamo, mogoče so v vodi prisotne organske snovi, ki jih je praktično nemogoče oksidirati. Ker bi težko z zelo enostavnimi eksperimenti dokazali vpliv vzorčne vode na vsebnost TOC, smo se odločili za izvedbo serije eksperimentov, kjer smo uporabili standardno raztopino organskega onesnaževalca v vodi s koncentracijo TOC, primerljivo s tisto iz prečiščene vode iz sekundarnega sistema.

Kot modelno spojino smo izbrali 1,2-propandiol, ki se dobro topi v vodi, ima visoko vrelišče ter ne absorbira UV sevanja. Poskusi obdelave vode z znano koncentracijo 1,2-propandiola so pokazali popolnoma drugačno sliko kot obdelava realne vode. Že sama ozonacija (brez UV sevanja) je zmanjšala vsebnost TOC v vodi za 60%. Podobne rezultate smo dosegli tudi z uporabo TiO₂-kisik-UVA eksperimentom. Kombinacija obeh procesov (TiO₂-ozon-UVA) je bila najbolj učinkovita, saj se je TOC zmanjšal za 93%. UVC sevanje namesto UVA proti pričakovanjem ni izboljšalo učinkovitosti oksidacije organskih molekul niti v prisotnosti kisika niti ozona. Namesto da bi pri cepitvi ozona pod vplivom UVC fotonov nastajali bolj reaktivni kisikovi radikali, ki bi pospešili oksidacijo, je prišlo samo do deaktivacije ozona.

Zadnji poskusi so torej pokazali, da bi bila najbolj učinkovita izmed uporabljenih NOM metod pri zniževanju vsebnosti TOC prečiščene vode prav UVA-TiO₂-ozon. Z uporabo te metode bi lahko dosegli podobne vsebnosti TOC, kot jih ima prečiščena voda, ki se proizvaja v centralnem sistemu. Verjetno bi bila dobra izbira tudi UVC-TiO₂-ozon, ki pa je žal v laboratorijskem reaktorju nisem uspel preizkušati. Smiselno pa bi bilo preveriti, ali bi omenjeni metodi ekonomsko lahko pri pripravi prečiščene vode nadomestili obstoječe in v praksi uporabljene metode (npr. reverzna osmoza).

7. VIRI

- Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. 2005. *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 6: 264–273
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today. 53: 51–59
- Baker R. W. 2000. *Membrane Technology and Applications*. McGraw – Hill Companies. Stran 514
- Bauman M., Lobnik A., Turel M. 2010. *Membranske tehnologije v pripravi pitne vode. Priprava in kakovost pitne vode: strokovna monografija*. Strani: 43-65
- Baxendale J.H. in Wilson J.A. 1957. *The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities*. Transactions of the Faraday Society. 53: 344
- Bruno R., Lorenz M.R. 1999. *Ambient-temperature USP Purified Water System using ozone sanitation*. Pharm Technol 23: 36 – 44
- Černigoj U., Štangar L. U., Trebše P. 2007. *Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental 75: 229–238
- Černigoj U., Štangar L. U., Trebše P. 2007. *Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water*. Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 188: 169 – 176
- Florjanič M. 2011. *Raziskave zagotavljanja kakovosti prečiščene vode z ozoniranjem shranjevalno-distribucijskega sistema*. Doktorska disertacija. Univerza v Ljubljani
- Florjanič M., Kristl J. 2011. *The control of biofilm formation by hydrodynamics of purified water in industrial distribution system*. International Journal of Pharmaceutics. 405: 16–22
- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. 1987. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Science & Engineering. 9: 335
- Gogate P.R., Pandit A.B. 2004. *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods*. Advanced Environmental Research. 8: 553-597
- Hernandez-Alonso M.D., Coronado J.M., Javier Maira A., Soria J., Loddo V., Augugliaro V. 2002. *Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions*. Applied Catalysis B: Environmental. 39: 257-267

Hoigné J. 1998. *Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes*. The Handbook of Environmental Chemistry. vol. 5. part C. Quality and Treatment of Drinking Water. Part II

Kaneko M., Okura I. 2002. *Photocatalysis: Science and Technology*. Springer.

Khutia A R. 2010. *Validation of Water Purification System for Pharmaceuticals*. College of pharmaceutical sciences. Orissa

Kishimoto N., Morita Y., Tsuno H., Oomura T., Mizutani H. 2005. *Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis*. Water Research 39: 4661–4672

Kusvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O.M., Yavuz H.I., Erbatur O. 2004. *Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials B 109: 85–93

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews. 93: 671–691

Litter M.I. 2005. *Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment*. In: Environmental photochemistry. Part II. Boule P., Bahnemann D.W., Robertson P. (eds.). Berlin Heidelberg, Springer-Verlag 325 – 366

Lucas M.S., Peres J.A., Puma G.L. 2010. *Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics*. Separation and Purification Technology. 72: 235-241

Macedonio F., Drioli E. 2008. *Pressure-driven membrane operations and membrane distillation technology integration for water purification*. Desalination. 223: 396–409

Method of producing purified water. 2012. Filtration & Separation
<http://www.eurotherm.com/industries/life-sciences/applications/water-purification/>
(pregledano 13. maja 2013)

Ollis D. in Al-Ekabi H. 1993. *Photocatalytic Purification of Water and Air*. Elsevier.

Oppenländer T. 2003. *Photochemical purification of water and air*. Viley-VCH. Verlag. stran 368

Pera M.T., V. Garcia M., Banos M.A., Gimenez J., Esplugas S. 2004. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental 47: 219–256

Peyton G.R. in Glaze W.H. 1988. *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation*. Part 3. Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonation. Environmental Science & Technology. 22: 761

Queiroz L., Carvalho M., Laurindo J., Silveira V. 2011. *Water purification system using a heat pump*. Applied Thermal Engineering. 31: 3354-3357

- Ravagnani M., Silva N., Gazolza S. 2007. *Water purified systems validation in a pharmaceutical industrial process*. Departamento de Engenharia Quimica. Universidade Estadual de Maringa
- Rismal M. 1995. *Čiščenje pitne vode*. Univerza v Ljubljani. FGG. Inštitut za zdravstveno hidrotehniko
- Rizzo L. 2011. *Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment*. Water research 45: 4311 – 4340
- Rupel T. 2002. *Nadzor nad boleznimi, ki se prenašajo z vodo*. Varstvo in kvaliteta pitne vode. zbornik seminarja). Terme Olimia. 18. 4. 2002
- Rushton A., Ward, A. S., Holdrich, R. G., 2000. *Solid – Liquid Filtration and Separation Technology*. Second Edition. Stran: 587
- Samuel D. F., Osman M. A. 1999. *Chemistry of water treatment*. 2nd edition. Lewis publishers.
- SH+E GROUP. 2012. *Water management for the Pharmaceutical Industry*. 2E200. Version 001
- Siddqui M.S., Amy G.L., Murphy B.D. 1997. *Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources*. Water Research. 31: 3098–3106
- Stucki S., Schulze D., Schuster D., Stark C. 2005. *Ozonization of Purified Water Systems*. Pharmaceutical Engineering. January/February: 40 – 56
- Summerfelt S.T. 2003. *Ozonation and UV irradiation - an introduction and examples of current applications*. Aquacultural Engineering 28: 21 – 36
- Španbauer A. 2010. *Učinkovitost nanofiltracije pri odstranjevanju kovinskih ionov iz modelne vode*. Univerza v Mariboru. Diplomaska naloga
- Šuligoj A., Černigoj U., Štangar U.L. 2010. *Patent number SI 23585 A*. publication date 29. 6. 2012. The Slovenian Intellectual Property Office. Ljubljana
- Tang W.Z., An H. 1995. *UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions*. Chemosphere 31: 4157–4170
- U.S. Pharmacopeia. 2005. *Water for pharmaceutical purposes*. Pharmaceutical waters http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c1231.html (pregledano 21. junija 2013).
- Victorin K. 1992. *Review of the genotoxicity of ozone*. Mutation Research. 277: 221 – 238
- Wood J., Gifford J., Arba J., Shaw M. 2010. *Production of ultrapure water by continuous electrodeionization*. Desalination. 3: 973-976
- World Health Organization. 2005. *WHO Technical Report Series*. No. 929

World Health Organization. 2005. *WHO Good Manufacturing Practices: water for pharmaceutical use*. WHO Technical Report Series

Xu J., Wang Z., Yu L., Wang J., Wang S. 2013. *A novel reverse osmosis membrane with regenerable anti-biofouling and chlorine resistant properties*. *Journal of Membrane Science*. 435: 80–91

Zhang Y., Crittenden J.C., Hand D.W. 1994. *Chemistry*. *Industry*. 19: 715

PRILOGE

Priloga A

Razpredelnice po dnevih z rezultati specifične prevodnosti in števila kolonij v fazi PQ1

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,772	22,7	18	3
2	V16-PW1	0,771	22,9	0	0
3	V17-PW1	0,826	22,9	0	1
4	V18-PW1	0,850	22,7	1	4
5	V19-PW1	0,766	22,7	2	1
6	V20-PW1	0,771	22,7	0	0
7	V21-PW1	0,825	22,8	0	0
8	V22-PW1	0,809	22,9	1	0
9	V23-PW1	0,836	22,7	8	5
10	V24-PW1	0,780	22,7	2	1
11	V25-PW1	0,774	22,7	0	2
12	V26-PW1	0,765	22,8	0	0
13	V14-PW1	0,869	22,9	2	1
14	V4-PW1	0,863	22,8	0	0
15	V5-PW1	0,844	22,8	0	0
16	V6-PW1	0,846	22,8	0	0
17	V7-PW1	0,854	22,8	0	0
18	V11-PW1	0,805	22,8	0	0
19	V12-PW1	0,833	22,6	7	8
20	V13-PW1	0,791	22,6	0	0
21	V3-PW1	0,858	22,7	36	27
22	V8-PW1	0,748	22,6	0	0
23	V9-PW1	0,819	22,6	4	8
24	V10-PW1	0,765	22,5	0	0
25	V7-PW2	0,816	22,9	2	0
26	KK-2	0,755	22,7	31	27
27	V3-PW3	0,812	22,7	0	0
28	V5-PW2	0,850	22,9	8	0
29	V4-PW2	0,912	22,8	6	2
30	V11-PW2	0,825	22,6	0	0
31	V10-PW3	0,830	22,6	0	0
32	V3-PW2	0,787	22,7	0	0
33	V8-PW3	0,767	22,6	1	1
34	V9-PW3	0,760	22,6	0	0
35	V4-PW3	0,838	22,8	1	0
In line 1		0,81	21,8		
In line 2		0,90	21,9		
In line 3		0,819	21,9		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,736	22,8	1	0
2	V16-PW1	0,751	23,0	0	0
3	V17-PW1	0,830	23,0	6	4
4	V18-PW1	0,832	23,0	1	0
5	V19-PW1	0,856	23,0	5	71
6	V20-PW1	0,791	23,0	1	0
7	V21-PW1	0,852	23,0	0	0
8	V22-PW1	0,868	22,9	0	0
9	V23-PW1	0,878	23,0	0	0
10	V24-PW1	0,761	23,0	1	0
11	V25-PW1	0,741	23,0	1	0
12	V26-PW1	0,739	23,0	3	1
13	V14-PW1	0,842	23,1	8	4
14	V4-PW1	0,928	23,0	51	62
15	V5-PW1	0,844	22,9	0	0
16	V6-PW1	0,771	23,0	0	0
17	V7-PW1	0,797	22,9	0	0
18	V11-PW1	0,859	22,9	0	0
19	V12-PW1	0,840	22,8	1	0
20	V13-PW1	0,783	22,8	0	0
21	V3-PW1	0,785	22,8	7	7
22	V8-PW1	0,849	22,8	0	0
23	V9-PW1	0,795	22,7	0	0
24	V10-PW1	0,723	22,9	0	0
25	V7-PW2	0,765	23,2	1	1
26	KK-2	0,775	23,1	9	12
27	V3-PW3	0,753	23,1	0	0
28	V5-PW2	0,769	23,2	3	1
29	V4-PW2	0,805	23,2	25	22
30	V11-PW2	/	/	/	/
31	V10-PW3	0,745	23,0	2	1
32	V3-PW2	0,771	23,1	1	0
33	V8-PW3	0,745	22,9	1	0
34	V9-PW3	0,998	22,9	1	0
35	V4-PW3	0,765	23,0	1	0
In line 1		0,80	23,01		
In line 2		0,881	23,15		
In line 3		0,811	23,19		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,706	22,7	0	0
2	V16-PW1	0,799	22,8	10	14
3	V17-PW1	0,790	22,8	26	28
4	V18-PW1	0,760	22,8	0	0
5	V19-PW1	0,786	22,8	3	13
6	V20-PW1	0,770	22,8	0	0
7	V21-PW1	0,787	22,9	0	0
8	V22-PW1	0,805	22,9	2	1
9	V23-PW1	0,797	22,8	3	5
10	V24-PW1	0,768	22,7	0	0
11	V25-PW1	0,724	22,8	2	1
12	V26-PW1	0,805	22,7	0	0
13	V14-PW1	0,833	22,8	0	0
14	V4-PW1	0,798	23,1	9	16
15	V5-PW1	0,780	22,9	0	0
16	V6-PW1	0,831	22,9	0	0
17	V7-PW1	0,796	22,8	0	0
18	V11-PW1	0,798	22,9	16	28
19	V12-PW1	0,803	22,8	40	47
20	V13-PW1	0,767	22,6	24	21
21	V3-PW1	0,730	22,7	0	0
22	V8-PW1	0,713	22,8	0	1
23	V9-PW1	0,802	22,8	0	0
24	V10-PW1	0,726	22,7	0	0
25	V7-PW2	0,764	23,1	1	1
26	KK-2	0,807	23,2	3	1
27	V3-PW3	0,709	23,2	0	0
28	V5-PW2	0,731	23,1	0	1
29	V4-PW2	0,772	23,2	4	9
30	V11-PW2	0,710	22,1	2	1
31	V10-PW3	0,775	23,1	2	0
32	V3-PW2	0,727	23,0	0	0
33	V8-PW3	0,638	22,8	1	3
34	V9-PW3	0,745	22,8	0	10
35	V4-PW3	0,676	23,1	0	0
In line 1		0,79	23,14		
In line 2		0,873	23,26		
In line 3		0,800	23,33		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,839	22,9	0	0
2	V16-PW1	0,872	22,9	0	0
3	V17-PW1	0,726	22,8	2	17
4	V18-PW1	0,802	22,8	0	0
5	V19-PW1	0,780	22,8	6	5
6	V20-PW1	0,738	22,7	2	8
7	V21-PW1	0,771	22,8	0	0
8	V22-PW1	0,773	22,8	1	0
9	V23-PW1	0,725	22,9	0	0
10	V24-PW1	0,773	22,9	0	0
11	V25-PW1	0,731	22,8	1	0
12	V26-PW1	0,799	22,8	0	1
13	V14-PW1	0,819	22,6	6	0
14	V4-PW1	0,826	22,8	42	45
15	V5-PW1	0,799	22,8	0	0
16	V6-PW1	0,740	22,7	0	0
17	V7-PW1	0,807	22,6	0	0
18	V11-PW1	0,705	22,6	21	15
19	V12-PW1	0,715	22,5	24	26
20	V13-PW1	0,749	22,6	0	0
21	V3-PW1	0,790	22,5	0	8
22	V8-PW1	0,705	22,4	26	41
23	V9-PW1	0,786	22,3	0	0
24	V10-PW1	0,703	22,4	0	0
25	V7-PW2	0,809	22,7	0	0
26	KK-2	0,740	22,7	8	4
27	V3-PW3	0,737	22,7	0	1
28	V5-PW2	0,682	22,9	0	0
29	V4-PW2	0,732	22,6	0	0
30	V11-PW2	0,725	22,4	0	0
31	V10-PW3	0,706	22,6	0	0
32	V3-PW2	0,762	22,7	0	0
33	V8-PW3	0,677	22,5	3	1
34	V9-PW3	0,717	22,5	0	0
35	V4-PW3	0,768	22,5	0	0
In line 1		0,78	22,79		
In line 2		0,859	22,92		
In line 3		0,782	22,91		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,836	23,2	1	0
2	V16-PW1	0,718	23,2	0	0
3	V17-PW1	0,868	23,3	15	4
4	V18-PW1	0,737	23,3	4	2
5	V19-PW1	0,873	23,2	5	3
6	V20-PW1	0,867	23,1	0	0
7	V21-PW1	0,783	23,2	0	0
8	V22-PW1	0,811	23,3	0	0
9	V23-PW1	0,739	23,3	2	0
10	V24-PW1	0,790	23,4	6	4
11	V25-PW1	0,743	23,2	0	0
12	V26-PW1	0,770	23,1	3	0
13	V14-PW1	0,852	23,1	7	3
14	V4-PW1	0,769	23,1	44	14
15	V5-PW1	0,792	23,2	0	0
16	V6-PW1	0,774	23,2	0	0
17	V7-PW1	0,780	22,7	0	0
18	V11-PW1	0,697	23,0	0	0
19	V12-PW1	0,784	22,9	17	21
20	V13-PW1	0,716	22,8	0	0
21	V3-PW1	0,696	22,7	2	4
22	V8-PW1	0,704	22,8	0	0
23	V9-PW1	0,816	22,8	23	16
24	V10-PW1	0,726	22,8	0	0
25	V7-PW2	0,748	22,8	1	0
26	KK-2	0,746	22,9	21	12
27	V3-PW3	0,725	23,0	0	0
28	V5-PW2	0,734	22,9	1	1
29	V4-PW2	0,733	22,8	17	28
30	V11-PW2	0,732	22,9	0	0
31	V10-PW3	0,774	22,9	0	0
32	V3-PW2	0,715	23,0	13	9
33	V8-PW3	0,732	23,1	7	0
34	V9-PW3	0,726	23,0	0	0
35	V4-PW3	0,778	23,1	0	0
In line 1		0,77	22,77		
In line 2		0,853	22,85		
In line 3		0,781	22,93		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,872	24,0	0	1
2	V16-PW1	0,810	24,3	0	0
3	V17-PW1	0,822	24,3	0	0
4	V18-PW1	0,868	24,3	0	0
5	V19-PW1	0,897	24,3	0	0
6	V20-PW1	1,026	24,3	0	0
7	V21-PW1	0,884	24,3	0	0
8	V22-PW1	0,857	24,2	0	1
9	V23-PW1	0,881	24,3	0	0
10	V24-PW1	0,877	24,3	0	0
11	V25-PW1	0,820	24,3	0	0
12	V26-PW1	0,984	24,2	0	0
13	V14-PW1	0,917	24,2	0	0
14	V4-PW1	0,924	24,2	1	0
15	V5-PW1	0,928	24,2	0	0
16	V6-PW1	1,225	24,6	0	0
17	V7-PW1	9,998	24,4	0	0
18	V11-PW1	0,954	24,2	0	0
19	V12-PW1	0,975	24,1	0	0
20	V13-PW1	1,029	24,2	0	0
21	V3-PW1	1,000	24,4	0	0
22	V8-PW1	0,972	24,4	0	0
23	V9-PW1	0,959	24,3	1	0
24	V10-PW1	0,915	24,4	0	0
25	V7-PW2	0,855	23,8	0	0
26	KK-2	0,865	23,8	1	0
27	V3-PW3	0,854	24,0	0	0
28	V5-PW2	0,840	24,0	0	0
29	V4-PW2	0,828	23,9	0	0
30	V11-PW2	0,811	23,8	0	0
31	V10-PW3	0,923	24,0	0	0
32	V3-PW2	0,970	24,1	0	0
33	V8-PW3	0,872	24,0	1	0
34	V9-PW3	0,831	24,1	0	0
35	V4-PW3	0,852	23,9	0	0
In line 1		0,86	24,55		
In line 2		0,947	24,63		
In line 3		0,864	24,61		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,741	23,0	0	0
2	V16-PW1	0,837	23,1	0	0
3	V17-PW1	0,724	23,0	10	4
4	V18-PW1	0,788	22,6	6	4
5	V19-PW1	0,842	23,0	7	1
6	V20-PW1	0,847	23,0	13	7
7	V21-PW1	0,798	23,0	0	0
8	V22-PW1	0,892	23,0	1	0
9	V23-PW1	0,746	22,9	0	0
10	V24-PW1	0,843	23,0	3	4
11	V25-PW1	0,747	22,8	1	1
12	V26-PW1	0,810	22,8	3	0
13	V14-PW1	0,834	22,9	0	1
14	V4-PW1	0,851	23,0	0	0
15	V5-PW1	0,830	23,0	0	0
16	V6-PW1	0,793	23,1	0	0
17	V7-PW1	0,813	23,0	0	0
18	V11-PW1	0,772	23,1	1	1
19	V12-PW1	0,732	23,0	3	0
20	V13-PW1	0,789	23,0	0	0
21	V3-PW1	0,797	23,0	0	4
22	V8-PW1	0,735	23,0	5	5
23	V9-PW1	0,819	22,9	16	11
24	V10-PW1	0,732	23,0	0	0
25	V7-PW2	0,773	22,6	1	0
26	KK-2	0,748	22,8	13	16
27	V3-PW3	0,733	22,7	0	0
28	V5-PW2	0,788	22,7	0	0
29	V4-PW2	0,754	22,5	2	2
30	V11-PW2	0,723	22,6	1	0
31	V10-PW3	0,738	22,7	0	0
32	V3-PW2	0,720	22,7	36	32
33	V8-PW3	0,751	22,3	0	0
34	V9-PW3	0,725	21,9	0	0
35	V4-PW3	0,787	22,6	0	0
In line 1		0,81	23,21		
In line 2		0,902	23,37		
In line 3		0,825	23,43		

Priloga B

Razpredelnice po dnevih z rezultati TOC v fazi PQ1

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	9,468
2	V9-PW2	9,730
3	V12-PW3	11,52

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	8,838
2	V9-PW2	9,149
3	V12-PW3	8,624

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	7,997
2	V9-PW2	8,269
3	V12-PW3	8,214

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	9,985
2	V9-PW2	9,513
3	V12-PW3	8,705

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	8,860
2	V9-PW2	7,856
3	V12-PW3	8,216

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	11,42
2	V9-PW2	8,144
3	V12-PW3	8,123

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	7,752
2	V9-PW2	7,935
3	V12-PW3	7,809

Priloga C

Razpredelnice po dnevih z rezultati specifične prevodnosti, števila kolonij in TOC v fazi PQ2

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	0,835	23,5	0	0
2	V16-PW1	0,797	23,5	0	0
3	V17-PW1	0,808	23,0	0	0
4	V18-PW1	0,786	22,6	0	0
5	V19-PW1	0,769	21,8	0	0
6	V20-PW1	0,741	22,4	0	0
7	V21-PW1	0,884	23,4	0	0
In line 1		0,86	23,53		
In line 2		0,952	23,72		
In line 3		0,871	23,77		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	8,254
2	V9-PW2	8,130
3	V12-PW3	8,747

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V22-PW1	0,926	23,1	0	0
2	V23-PW1	0,858	23,1	0	0
3	V24-PW1	0,783	22,3	0	0
4	V25-PW1	0,777	22,7	0	0
5	V26-PW1	0,770	21,8	0	0
6	V14-PW1	0,835	23,0	0	0
7	V4-PW1	1,010	22,4	0	0
In line 1		0,856	24,35		
In line 2		0,942	24,27		
In line 3		0,859	24,35		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	7,971
2	V9-PW2	7,969
3	V12-PW3	8,123

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V5-PW1	0,884	23,1	0	0
2	V6-PW1	0,876	23,3	6	2
3	V7-PW1	0,915	23,1	0	0
4	V11-PW1	0,903	22,6	1	1
5	V12-PW1	0,943	22,2	1	1
6	V13-PW1	0,866	22,5	2	2
7	V3-PW1	0,876	22,4	0	0
In line 1		0,92	24,18		
In line 2		1,02	24,36		
In line 3		0,934	24,36		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	8,022
2	V9-PW2	8,512
3	V12-PW3	9,150

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V8-PW1	1,010	23,1	1	0
2	V9-PW1	1,018	23,1	17	16
3	V10-PW1	1,069	22,8	3	5
4	V7-PW2	1,201	24,4	0	0
5	KK-2	1,142	23,9	1	2
6	V5-PW2	1,173	23,9	0	0
7	V3-PW3	1,168	23,3	0	0
In line 1		1,25	23,54		
In line 2		1,39	23,65		
In line 3		1,27	23,71		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	8,808
2	V9-PW2	8,484
3	V12-PW3	9,430

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S/cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V4-PW2	1,205	23,3	0	0
2	V11-PW2	1,210	23,3	0	0
3	V10-PW3	1,154	23,0	0	0
4	V3-PW2	1,245	23,4	2	0
5	V8-PW3	1,204	22,9	0	0
6	V9-PW3	1,273	23,1	0	0
7	V4-PW3	1,232	23,1	0	0
In line 1		1,31	24,36		
In line 2		1,45	24,54		
In line 3		1,33	24,63		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g/L}$)
1	V28-PW1	9,886
2	V9-PW2	8,296
3	V12-PW3	7,934

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	1,405	21,5	0	0
2	V16-PW1	1,660	21,8	0	0
3	V17-PW1	1,526	21,7	0	0
4	V18-PW1	1,649	21,5	0	0
5	V19-PW1	1,470	21,9	0	0
6	V20-PW1	1,544	21,9	0	0
7	V21-PW1	1,474	21,6	0	0
In line 1		1,98	22,86		
In line 2		2,21	22,90		
In line 3		2,01	22,98		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	11,13
2	V9-PW2	10,830
3	V12-PW3	10,790

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V22-PW1	1,527	21,8	0	0
2	V23-PW1	1,526	21,6	0	0
3	V24-PW1	1,613	21,7	1	0
4	V25-PW1	1,657	21,4	0	0
5	V26-PW1	1,594	21,4	0	0
6	V14-PW1	1,504	21,6	1	0
7	V4-PW1	1,423	21,2	0	0
In line 1		1,94	23,55		
In line 2		2,17	23,73		
In line 3		1,98	23,76		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	8,954
2	V9-PW2	9,132
3	V12-PW3	9,448

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V5-PW1	1,519	21,2	2	2
2	V6-PW1	1,863	21,2	7	46
3	V7-PW1	1,676	21,4	0	0
4	V11-PW1	1,891	20,9	0	0
5	V12-PW1	1,679	20,9	0	0
6	V13-PW1	1,873	20,6	0	0
7	V3-PW1	1,450	21,2	0	0
In line 1		2,32	22,86		
In line 2		2,58	32,01		
In line 3		2,36	23,05		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	8,543
2	V9-PW2	8,213
3	V12-PW3	9,423

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V8-PW1	2,27	22,0	1	0
2	V9-PW1	2,21	22,0	1	1
3	V10-PW1	1,957	22,0	0	0
4	V7-PW2	2,24	22,4	0	0
5	KK-2	2,30	22,5	0	0
6	V3-PW3	2,24	22,4	0	0
7	V5-PW2	2,19	21,7	0	0
In line 1		2,58	22,79		
In line 2		2,86	22,95		
In line 3		2,61	23,01		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	10,24
2	V9-PW2	10,73
3	V12-PW3	11,14

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V4-PW2	2,37	23,2	0	0
2	V11-PW2	2,33	23,1	0	0
3	V10-PW3	2,38	23,2	0	0
4	V3-PW2	2,33	23,1	0	0
5	V8-PW3	2,31	22,4	0	0
6	V9-PW3	2,34	23,4	0	0
7	V4-PW3	2,30	23,4	0	0
In line 1		2,59	23,71		
In line 2		2,88	23,86		
In line 3		2,64	23,96		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	9,432
2	V9-PW2	9,142
3	V12-PW3	10,13

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	1,952	23,1	0	0
2	V16-PW1	2,27	22,9	0	0
3	V17-PW1	2,15	23,1	0	0
4	V18-PW1	2,38	22,7	0	0
5	V19-PW1	2,10	22,3	0	0
6	V20-PW1	2,35	22,5	0	0
7	V21-PW1	2,04	21,9	0	0
In line 1		2,79	24,10		
In line 2		3,10	24,26		
In line 3		2,82	24,35		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	11,25
2	V9-PW2	10,980
3	V12-PW3	11,10

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V22-PW1	2,11	22,9	0	0
2	V23-PW1	2,53	23,3	0	0
3	V24-PW1	2,25	22,8	0	0
4	V25-PW1	2,41	22,8	0	0
5	V26-PW1	2,53	23,4	0	0
6	V14-PW1	2,10	23,5	0	0
7	V4-PW1	1,999	23,6	0	0
In line 1		2,86	23,65		
In line 2		3,18	23,81		
In line 3		2,90	23,88		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	9,947
2	V9-PW2	10,13
3	V12-PW3	10,54

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	1,847	23,6	0	0
2	V16-PW1	2,18	23,8	0	0
3	V17-PW1	1,885	23,9	0	0
4	V18-PW1	2,16	22,7	0	0
5	V19-PW1	1,956	23,3	0	0
6	V20-PW1	1,829	23,3	0	0
7	V21-PW1	1,963	23,2	0	0
In line 1		2,54	25,14		
In line 2		2,82	25,25		
In line 3		2,57	25,32		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	11,32
2	V9-PW2	8,957
3	V12-PW3	9,142

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V22-PW1	1,874	23,7	0	0
2	V23-PW1	1,853	24,4	0	0
3	V24-PW1	1,934	24,6	0	0
4	V25-PW1	2,22	24,3	0	0
5	V26-PW1	2,06	23,2	0	0
6	V14-PW1	1,747	23,4	0	0
7	V4-PW1	1,829	23,5	0	0
In line 1		2,48	24,85		
In line 2		2,76	25,02		
In line 3		2,52	25,06		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	10,34
2	V9-PW2	9,134
3	V12-PW3	9,027

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [μS/cm]	Temperatura [°C]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V5-PW1	1,841	22,2	6	3
2	V6-PW1	2,10	22,9	0	0
3	V7-PW1	1,857	22,8	0	0
4	V11-PW1	1,898	23,2	0	0
5	V12-PW1	1,709	23,2	1	0
6	V13-PW1	1,964	22,5	0	0
7	V3-PW1	1,955	22,6	0	0
In line 1		2,50	24,77		
In line 2		2,78	24,92		
In line 3		2,53	24,98		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC (μg/L)
1	V28-PW1	11,77
2	V9-PW2	9,285
3	V12-PW3	9,021

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V8-PW1	2,15	24,1	0	0
2	V9-PW1	1,782	23,8	0	0
3	V10-PW1	1,775	23,4	0	0
4	V7-PW2	2,11	24,5	0	0
5	KK-2	2,07	23,3	0	0
6	V3-PW3	2,13	24,5	0	0
7	V5-PW2	2,12	24,4	0	0
In line 1		2,43	25,09		
In line 2		2,70	25,16		
In line 3		2,46	25,26		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	9,225
2	V9-PW2	8,295
3	V12-PW3	8,401

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V4-PW2	2,11	24,3	0	0
2	V11-PW2	2,04	24,1	0	0
3	V10-PW3	2,05	24,0	0	0
4	V3-PW2	2,03	23,9	0	0
5	V8-PW3	2,08	24,1	0	0
6	V9-PW3	1,992	24,0	0	0
7	V4-PW3	2,03	24,2	0	0
In line 1		2,37	25,64		
In line 2		2,63	24,77		
In line 3		2,40	24,85		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	8,342
2	V9-PW2	7,991
3	V12-PW3	8,982

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V15-PW1	1,616	22,3	0	0
2	V16-PW1	1,832	22,1	0	0
3	V17-PW1	1,411	22,5	0	0
4	V18-PW1	1,813	21,7	0	0
5	V19-PW1	1,535	21,7	0	0
6	V20-PW1	1,669	22,1	1	0
7	V21-PW1	1,615	21,9	0	0
In line 1		2,14	24,82		
In line 2		2,38	24,97		
In line 3		2,17	24,99		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	7,958
2	V9-PW2	7,826
3	V12-PW3	8,580

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V22-PW1	1,679	21,8	0	0
2	V23-PW1	1,654	22,3	0	0
3	V24-PW1	1,789	22,2	0	1
4	V25-PW1	1,869	22,3	0	0
5	V26-PW1	1,712	22,5	0	0
6	V14-PW1	1,626	22,4	0	0
7	V4-PW1	1,614	22,1	1	1
In line 1		2,16	23,91		
In line 2		2,39	24,08		
In line 3		2,19	24,15		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	7,771
2	V9-PW2	7,833
3	V12-PW3	8,698

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V5-PW1	1,540	21,9	0	0
2	V6-PW1	1,716	22,0	0	0
3	V7-PW1	1,525	22,0	0	0
4	V11-PW1	1,571	21,9	0	0
5	V12-PW1	1,427	21,5	0	0
6	V13-PW1	1,552	21,7	0	0
7	V3-PW1	1,798	21,9	0	0
In line 1		2,12	23,70		
In line 2		2,35	23,87		
In line 3		2,15	23,98		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	8,771
2	V9-PW2	8,449
3	V12-PW3	8,328

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V8-PW1	1,780	24,3	0	0
2	V9-PW1	1,581	24,3	1	1
3	V10-PW1	1,625	24,5	0	0
4	V7-PW2	1,853	24,7	0	0
5	KK-2	1,845	24,7	0	2
6	V3-PW3	1,840	24,8	0	0
7	V5-PW2	1,803	23,9	0	0
In line 1		2,02	24,70		
In line 2		2,11	24,12		
In line 3		2,23	24,89		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	7,932
2	V9-PW2	7,888
3	V12-PW3	8,127

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	Prevodnost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Mikrobiološki test [št. kolonij]	
				Paralelka 1	Paralelka 2
1	V4-PW2	1,437	22,8	0	0
2	V11-PW2	1,557	22,9	0	0
3	V10-PW3	1,557	22,5	0	0
4	V3-PW2	1,582	22,7	0	0
5	V8-PW3	1,541	22,2	0	0
6	V9-PW3	1,537	22,6	0	0
7	V4-PW3	1,590	22,6	0	0
In line 1		1,76	24,72		
In line 2		1,95	24,85		
In line 3		1,78	24,98		

Zaporedna številka	Vzorčno mesto	TOC ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	V28-PW1	10,69
2	V9-PW2	10,83
3	V12-PW3	11,89