



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Lauryna Stunžėnaitė

**AZOTO JUNGINIAIS UŽTERŠTO VANDENS KVAPO
KONCENTRACIJOS TYRIMAI IR VERTINIMAS**

**INVESTIGATION AND EVALUATION OF THE ODOUR
CONCENTRATION OF WATER CONTAMINATED WITH NITROGEN
COMPOUNDS**

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX033
Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija
Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2021

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(parašas)

Raimondas Grubliauskas

2021 m. birželio mėn. 1 d.

Lauryna Stunžėnaitė

**AZOTO JUNGINIAIS UŽTERŠTO VANDENS KVAPO
KONCENTRACIJOS TYRIMAI IR VERTINIMAS**

**INVESTIGATION AND EVALUATION OF THE ODOUR
CONCENTRATION OF WATER CONTAMINATED WITH NITROGEN
COMPOUNDS**

Baigiamasis magistro darbas

Aplinkos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX033
Aplinkos apsaugos inžinerijos specializacija
Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vadovas

doc. dr. Eglė Marčiulaitienė

(Parašas)

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantas dr. Aušra Žemienė

(Parašas)

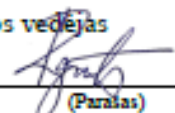
(Data)

Vilnius, 2021

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Aplinkos inžinerijos studijų kryptis
Aplinkos inžinerijos studijų programa,
valstybinis kodas 6211EX033

TVIRTINU
Katedros vedėjas



Raimondas Grubliauskas

(Vardas, pavardė)

2021-05-24

(Data)

**BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS**

.....Nr.
Vilnius

Studentui (ei) Laurynai Stunžėnaitė
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: AZOTO JUNGINIAIS UŽTERŠTO VANDENS KVAPO KONCENTRACIJOS
TYRIMAI IR VERTINIMAS.....

patvirtinta 2021 m. kovo 04 d. dekanato potvarkiu Nr. 36ap

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2021 m. gegužės 25 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Aiškinamasis raštas: atlikti mokslinės literatūros analizę susijusią su vandens kokybės rodikliais ir standartais, vandenyje aptinkamais teršalais suteikiančiais vandeniui kvapą, sieros ir azoto junginių poveikį aplinkai ir žmogaus organizmui, vandens kvapo atsiradimo priežastis, kvapo pašalinimo iš vandens būdus ir kvapo nustatymo būdus. Parengti tyrimų metodikas: vandens kvapo tyrimui dinaminės olfaktometrijos metodu; kvapo slenksčio nustatymui; amoniako garų koncentracijos tyrimui ir kt. Atlikti laboratorinius-eksperimentinius tyrimus, kurių metu skirtingais metodais įvertinti kvapo koncentraciją ir paskaičiuoti koreliacijas tarp skirtingais metodais gautų reikšmių ir aplinkos parametrų (pvz. temperatūra). Gautus tyrimų duomenis apdoroti, atlikti jų analizę ir palyginimą su kitų mokslininkų gautais rezultatais. Parengti baigiamojo darbo išvadas ir rekomendacijas. Dalyvauti bent vienoje mokslinėje konferencijoje ir pristatyti atliktus tyrimus.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai: lietuvių kalbos konsultantė dr. Aušra Žemienė

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas

.....
(Paras)

.....doc. dr. Eglė Marčiulaitienė.....

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

.....
(Paras)

.....Lauryna Stunžėnaitė.....

(Vardas, pavardė)

.....2020-02-10.....

(Data)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Aplinkos inžinerijos fakultetas
Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Aplinkos inžinerijos** programos magistro baigiamasis darbas

Pavadinimas **Azoto junginiais užteršto vandens kvapo koncentracijos tyrimai ir vertinimas**
Autorius **Lauryna Stunžėnaitė**
Vadovas **Eglė Marčiulaitienė**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjama kvapo koncentracijos priklausomybės tarp tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale.

Teorinėje dalyje išanalizuoti vandens kokybės rodikliai, bei vandens kokybę apibūrinantys teisės aktai. Aprašyta kokie vandenyje aptinkami teršalai sukelia nemalonius vandens kvapus bei neigiamą poveikį sveikatai ir aplinkai. Taip pat teorinėje baigiamojo darbo dalyje išnagrinėti kvapų tyrimų bei šalinimo metodai.

Tiriamosioje/eksperimentinėje dalyje sukurtas metodas, skirtas nustatyti skirtingomis amoniakinio vandens koncentracijomis užteršto vandens skleidžiamo kvapo koncentracijas (OUE/m³) ore. Iširtos kvapo koncentracijos priklausomybės tarp tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale.

Magistro darbas baigiamas tyrimo išvadomis bei rekomendacijomis.

Baigiamąjį darbą sudaro: įvadas, darbo tikslas ir uždaviniai, teorinė dalis – literatūros šaltinių analizė, eksperimentinė dalis, išvados ir siūlymai, literatūros sąrašas ir priedai.

Darbo apimtis 77 p. teksto be priedų, 35 iliustr., 21 lent., 85 literatūros šaltiniai.

Prasminiai žodžiai: Vandens kvapas, Dinaminė olfaktometrija, kvapo koncentracija, kvapo slenkstis, amoniakas vandenyje

Vilnius Gediminas Technical University Faculty of Environmental Engineering Department of Environment Protection and Water Engineering	ISBN ISSN Copies No. Date-.....-.....
Master Degree Studies Environmental Engineering study programme Master Final Thesis Title Investigations and Evaluation of Odour Concentration in Water Contaminated with Nitrogen Compounds Author Lauryna Stunžėnaitė Academic supervisor Eglė Marčiulaitienė	
Thesis language: Lithuanian	
Annotation The final master's thesis the dependence of the odor concentration between the solution temperature, odor threshold, ammonia vapor concentration and ammonia water concentration in the solution are examined. In theoretical part water quality indicators and legal acts defining water quality are analyzed. There it is described which pollutants found in water cause unpleasant water odors and negative effects on health and the environment. Methods of odor research and odor removal are also examined in the theoretical part of the final work. In the research / experimental part, a method was developed to determine the concentrations of odor emitted by water contaminated with different concentrations of ammonia water (OUE / m3) in air. The dependences of the odor concentration between the solution temperature, the odor threshold, the ammonia vapor concentration and the ammonia water concentration in the solution were investigated. The master's thesis is completed with research conclusions and recommendations. The final work consists of: introduction, aim and objectives, theoretical part - analysis of literature sources, experimental part, conclusions and suggestions, references and appendices. Thesis consists of: 77 p. text without appendixes, 35 pictures, 21 tables, 85 references.	
Keywords: Water odor, Dynamic olfactometry, odor concentration, odor threshold, ammonia in water	

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS	8
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	9
IVADAS	11
1. LITERATŪROS ANALIZĖ.....	13
1.1. Vandens kokybė	13
1.1.1. Vandens kokybės rodikliai.....	14
1.1.2. Vandens kokybės standartai.....	15
1.2. Vandenyje aptinkami teršalai	18
1.2.1. Sieros junginiai vandenyje	20
1.2.2. Azoto junginiai vandenyje	22
1.2.3. Mikroorganizmai vandenyje ir kvapas.....	23
1.3. Sieros ir azoto junginių poveikis aplinkai ir žmogaus organizmui	25
1.3.1. Poveikis aplinkai	25
1.3.2. Poveikis žmogaus organizmui	27
1.4. Vandens kvapo ir skonio atsiradimo priežastys	29
1.5. Kvapų iš vandens pašalinimo būdai	33
1.5.1. Atvirkštinė osmozė	33
1.5.2. Vandens dezinfekavimas chloro pagrindu	34
1.5.3. UV vandens dezinfekcija	34
1.5.4. Kvapų šalinimo filtrai su oro aeracija	35
1.6. Kvapo nustatymo būdai.....	36
1.6.1. Dujų chromatografija	36
1.6.2. Vandens kvapo tyrimo nustatymo laboratorinis metodas	37
1.6.3. Dinaminė olfaktometrija	38
1.6.4. Uždarnosios kilpos metodas.....	41
1.7. Pirmojo skyriaus išvados.....	42
2. KVAPO IR AZOTO JUNGINIŲ KONCENTRACIJOS NUSTATYMO METODAI....	43
2.1. Vandens kvapo tyrimas dinaminės olfaktometrijos metodu	43
2.1.1. Dinaminis olfaktometras	43
2.1.2. Bekvapio oro talpos	45
2.1.3. Kvapų tyrimų laboratorijos patalpa.....	46
2.2. Mėginių paruošimas	46
2.3. Kvapo tyrimo rezultatų analizė	47
2.4. Bendrojo azoto tyrimo metodika.....	49
2.5. Kvapo slenksčio nustatymas	50
2.6. Amoniakų garų koncentracijos tyrimas.....	51
2.7. Metodų ir parametrų koreliacija.....	52
2.8. Antrojo skyriaus išvados	54
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ	55
3.1. Vandens kvapo slenksčio nustatymas	55
3.2. Vandens kvapo nustatymas dinaminės olfaktometrijos metodu	59
3.3. Amoniakų garų ore koncentracijos nustatymas	61
3.4. Analizuojamų parametrų koreliacijos rezultatai	64

IŠVADOS.....	69
REKOMENDACIJOS.....	70
LITERATŪRA.....	71

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Geriamojo vandens indikatoriniai rodikliai ir parametrai (HN 24:2017)	17
1.2 lentelė. Geriamojo vandens toksiniai (cheminiai) rodikliai (HN 24:2017)	17
1.3 lentelė. Vidutiniai sunaudojamo vandens kiekiai sunaudojami gamybos ar veiklos metu (Vanduo: poreikiai... 2013)	18
1.4 lentelė. Kiti kvapus vandenyje skleidžiantys sieros junginiai (Hwang et al., 1995)	21
1.5 lentelė. Kiti kvapus vandenyje skleidžiantys azoto junginiai (Hwang et al., 1995).	23
1.6 lentelė. Skonį vandeniui suteikiančios medžiagos (Oram, 2020).....	30
1.7 lentelė. Kvapus vandeniui suteikiantys cheminiai junginiai (Gray, 2008).....	31
1.8 lentelė. Natūralių vandens kvapų klasifikacija	37
1.9 lentelė. Vandens kvapo įvertinimas penkių balų sistemoje	38
2.1 lentelė. AC'SCENT olfaktometro mėginių skiedimo lygiai	44
2.2 lentelė. Rezultatų gavimo iš vertintojų grupės stebėjimų, gautų priverstinio pasirinkimo metodu, sąrašas (AC'SCENT products..., 2016)	44
2.3 lentelė. Tiriamojo mėginio vandens kvapo slenksčio nustatymas.....	51
2.4 lentelė. Koreliacijos koeficiento reikšmių skalė.....	53
2.5 lentelė. Metodų koreliacija	53
3.1 lentelė. Kvapo aptikimo, esant skirtingoms analizuojamojo mėginio temperatūroms, rezultatai.....	55
3.2 lentelė. Vandens kvapo ore nustatymo dinaminės olfaktometrijos metodu, rezultatai	60
3.3 lentelė. Apibendrinti amoniakinio vandens ($\text{NH}_4\text{-OH}$) koncentracijos ir amoniako (NH_3) koncentracijos ore rezultatai.....	62
3.4 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,25 % koncentracijos amoniakinis vanduo ($\text{NH}_4\text{-OH}$)	65
3.5 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,025 % koncentracijos amoniakinis vanduo ($\text{NH}_4\text{-OH}$)	66
3.6 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,0025 % koncentracijos amoniakinis vanduo ($\text{NH}_4\text{-OH}$).....	67
3.7 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,00025 % koncentracijos amoniakinis vanduo ($\text{NH}_4\text{-OH}$).....	68

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Vartotojų skundų analizė (Gray, 2008)	20
1.2 pav. Sieros ciklas (Franzen, 2008)	21
1.3 pav. Biologinių kvapo šaltinių, esančių vandens telkiniuose schema.....	24
1.4 pav. Eutrofikacijos proceso vandens ekosistemose schema (Pearl, 2006).....	26
1.5 pav. Kvapo suvokimas (Kebblas ir kt., 2013).....	28
1.6 pav. Fiziologinis ir anatomicinis kvapo poveikis žmogui (Paliulis ir Zuokaitė, 2012).....	29
1.7 pav. Sunykę augalai vandens telkinyje (Pažinkime švariausio... 2020).....	32
1.8 pav. Kvapų iš vandens šalinimas oro aeracijos būdu – principinė schema.....	35
1.9 pav. Gaubtas oro mėginiui nuo vandens paviršiaus paimti (AC‘SCENT flux... 2020)	39
1.10 pav. Principinė schema, užteršto oro kvapo mėginiui paimti (parengta autorės, 2020)	39
1.11 pav. AC‘SCENT gaubtas (A) ir vakuuminė kvapo mėginių ėmimo kamera (B) (AC‘SCENT products... 2016)	40
1.12 pav. „Uždarnosios kilpos“ metodas (Watson et al., 2019).....	41
2.1 pav. Olfaktometras „AC‘SCENT® International“ (Kebblas ir kt., 2013)	43
2.2 pav. Olfaktometro „AC‘SCENT® International“ informacija LCD ekrane (autorės nuotrauka, 2021)	44
2.3 pav. Nalophan maišas (Nalophan sampling... 2021).....	45
2.4 pav. 500 ml stikliniai buteliai su dangteliuose įrengtomis žarnelėmis (autorės nuotrauka, 2020).....	46
2.5 pav. Laboratorijoje užteršto vandens kvapo tyrimo principinė schema (parengta autorės, 2021)	47
2.6 pav. Shimadzu TOC–VCSV analizatorius (autorės nuotrauka, 2021).....	49
2.7 pav. Shimadzu skysto mėginio paėmimo būgnas su analizuojamais mėginiais (autorės nuotrauka, 2021).....	49
2.8 pav. Bendrojo azoto reakcijos procesas (Measurement of... 2020)	50
2.9 pav. Amoniakų garų ore koncentracijos nustatymas (parengta autorės, 2021): – Nalophan maišas su bekvapiu oru; 2 – butelis su tiriamuoju mėginiu; 3 – sugeriamieji indai; 4 – aspiratorius	51
3.1 pav. Kvapo slenksčio nustatymas – analizuojami mėginiai laikomi tam tikros vandens temperatūros sąlygomis (autorės nuotrauka, 2021)	55
3.2 pav. Kvapo slenkstis: a) esant 20 °C; b) esant 30 °C; c) esant 40°C; d) esant 60 °C temperatūroms	56
3.3 pav. NH ₄ -OH kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 20 °C).....	57
3.4 pav. NH ₄ -OH kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 30 °C).....	57
3.5 pav. NH ₄ -OH kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 40 °C).....	58
3.6 pav. NH ₄ -OH kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 60 °C).....	58
3.7 pav. Kvapo slenksčio rezultatai esant skirtingoms analizuojamųjų mėginių temperatūroms	59
3.8 pav. Vandens kvapo nustatymo dinaminės olfaktometrijos metodu rezultatai.....	60
3.9 pav. Amoniakų garų ore koncentracijos nustatymas (autorės nuotrauka, 2021)	61
3.10 pav. NH ₄ -OH koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė, esant 20 °C.....	62
3.11 pav. NH ₄ -OH koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė, esant 30 °C.....	63
3.12 pav. NH ₄ -OH koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė, esant 40 °C.....	63
3.13 pav. NH ₄ -OH koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė nuo temperatūros.....	64

3.14 pav. Kvapo slenkščio ir kvapo koncentracija	66
--	----

IVADAS

Tiriamoji problema. Gėlas vanduo yra ribotas išteklis, būtinas žemės ūkiui, pramonei ir net žmonių egzistavimui. Be pakankamo kiekio kokybiško gėlo vandens sunkiai įsivaizduojamas tvaraus ekonomikos vystymasis. Didėjant pramonės produkcijos apimčiai, formuojantis naujoms pramonės šakoms, suvartojama vis daugiau gėlo vandens išteklių. Dėl vandens apytakos ciklo gėlas vanduo atsinaujina pakankamai greitai. Jeigu vanduo būtų naudojamas pagal apytakos apimtį, vandens išteklių šaltiniai niekada neišsektų, tačiau daugelyje šalių vandens suvartojama kur kas daugiau negu jo spėja atsinaujinti (Bartram and Ballance, 1996).

Vandens kvapas priklauso nuo jame esančių priemaišų. Viena didžiausių vandens taršos problemų – azoto junginiai (amoniakas) vandenyje. Amoniakas yra svarbus vandens kokybės rodiklis. Jis gali išpėti apie galimą bakterijų, nuotekų ir gyvūnų išmatų taršą (Zheng et al., 2012). Amoniakas yra bespalvės dujos, lengvai tirpstančios vandenyje, turinčios būdingą aštrų kvapą, turi toksinį poveikį vandens florai ir faunai. Amoniakas vandenyje gali būti dviejų formų: amonio hidroksidas ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ arba dažnesnis NH_4OH) arba kaip amonio jonas (NH_4). Amoniakas vandenyje yra druskų ir ištirpusio amoniako, taip pat azoto turinčių medžiagų, atsirandančių skaidant baltymų junginius. Azoto junginiai sąlygoja vandens vartojimui nepriimtina kvapą bei skonį, bei indikuoja apie vandens netinkamumą maistui.

Ryšys tarp kvapo intensyvumo ir dujų koncentracijos skirtingoms dujoms gali būti skirtingas. Dažnu atveju didelis kvapo intensyvumas išpėja apie didelę NH_3 koncentraciją, bet didelė dujų koncentracija nebūtinai parodo didelį kvapo intensyvumą. Esant skirtingoms sąlygoms amoniako aptikimo slenkstis kinta. Literatūros šaltiniuose NH_3 aptikimo slenkstis svyruoja nuo $0,026 \text{ mg/m}^3$ iki $71,75 \text{ mg/m}^3$. Net Lietuvos higienos normoje HN 35:2007 „Didžiausia leidžiama cheminių medžiagų (teršalų) koncentracija gyvenamosios ir visuomeninės paskirties pastatų patalpų ore“ nėra pateikiama amoniako kvapo slenkščio vertė. Pasaulio sveikatos organizacija nurodo, kad ribinė amoniako kvapo koncentracija esant šarminiam pH yra maždaug $1,5 \text{ mg/l}$, o skonio riba – 35 mg/l . Amoniakas koncentracijos gairės yra $0,5 \text{ mg/l}$ geriamajam vandeniui Kinijoje (GB5749-2006) ir Europos Sąjungoje (Zheng et al., 2012).

Kvapą nėra patikimas kaip išpėjamoji priemonė tais atvejais, kai poveikis sveikatai pasireiškia esant mažesnei koncentracijai nei kvapo riba. Tačiau amoniakas paprastai laikomas chemine medžiaga, pasižyminčia geromis išpėjamosiomis savybėmis. Nemalonus vandens kvapas ir skonis gali identifikuoti kokybės problemas ar galimą pavojų žmonių sveikatai.

Darbo aktualumas. Geriamasis vanduo, pasižymintis geromis estetinėmis savybėmis (pvz., geras skonis ir kvapas), yra pagrindinis pasaulio socialinio ir ekonominio vystymosi veiksnys. Blogėjanti vandens skonio ir kvapo kokybė, susijusi su įvairių organinių junginių susidarymu, šiais laikais yra esminė vandens tiekėjų problema (Antonopoulou et al., 2020). Juslinė ir cheminė analizė, užteršto vandens rizikos vertinimas, tinkamas vandens valymas – yra pagrindiniai aspektai kvapo ir skonio kontrolei vykdyti. Tačiau patirtis šioje srityje Europoje vis dar yra fragmentiška. Todėl Europos mokslininkai buriasi į COST veiklą (CA18225 *Taste and Odor in early diagnosis of source and drinking Water Problems*) turėsiančią didelę įtaką gerinant visuomenės sveikatos ir vandens išteklių apsaugą, gyvenimo kokybę, vandentiekio vandens naudojimą, vartotojų sąmoningumą ir įsitraukimą į vandens kokybės klausimus bei jaunų šios srities tyrėjų profesinį tobulėjimą. Šios veiklos prisidės įgyvendinant ES geriamojo vandens direktyvą ir plėtojant Europos lyderystę vandens kokybės, mokslo ir technologijų srityse.

Tyrimų objektas – vandeninis tirpalas, skleidžiantis amoniako kvapą ($0,25 \% \text{ NH}_4\text{-OH}$).

Darbo tikslas – nustatyti priklausomybes tarp kvapo koncentracijos ir tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos, amoniakinio vandens koncentracijos tirpale.

Uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę, susijusią su kvapų atsiradimu vandenyje ir kvapų tyrimų bei šalinimo metodais.
2. Nustatyti skirtingos koncentracijos amoniakiniu vandeniu užteršto vandens skleidžiamo kvapo koncentracijas (OUE/m^3) ore.
3. Keičiant amoniakinio vandens tirpalo temperatūrą ir koncentraciją, nustatyti amoniako garų koncentraciją ir kvapo slenkstį.

Praktinė reikšmė. Ne tik cheminė, bet ir juslinė vandens analizė prisideda prie vandens kokybės ir užteršto vandens rizikos vertinimo. Alternatyvūs vandens tyrimai ateityje turės didelę įtaką gerinant vandens išteklių ir visuomenės sveikatos apsaugą, gyvenimo kokybę, diegiant ir plėtojant naujas vandens valymo technologijas.

Mokslinė hipotezė: Kvapo koncentracija, kvapo slenkstis, amoniako garų koncentracija ore, amoniakinio vandens koncentracija tirpale ir tirpalo temperatūra turi stiprią tarpusavio koreliaciją.

1. LITERATŪROS ANALIZĖ

1.1. Vandens kokybė

Žemė – žmonių ir vandens planeta. Vanduo, kaip energijos šaltinis, didesnio derliaus ar priaugio garantas, yra reikšmingas ekonomikos plėtros veiksnys (Dapkienė ir Kustienė, 2008). Jis reikalingas ne tik mūsų organizmui, bet ir viskam, ką apima žmonių veikla – sanitarijai, žemės ūkiui ir pramonei (Vanduo: poreikiai... 2013). Vanduo – ypatingai imlus, gebantis prisotinti kone visų egzistuojančių cheminių elementų, kurių buvimas vandenyje ne visada yra pageidaujamas, o dažnu atveju net ir pavojingas. Lietuvoje geriamo vandens tiekimui naudojamas požeminis vanduo, kurio ištekliai sudaro apie 3,27 milijonų m³/parą (Lietuvos geologijos..., 2019).

„Vandens kokybė“ yra terminas, vartojamas išreikšti vandens tinkamumą panaudoti įvairioms reikmėms ar procesams. Vandens kokybei įtakos turi daugybė gamtos ir žmogaus įtakos. Svarbiausia iš gamtinių įtakų yra geologinė, hidrologinė ir klimatinė, nes tai daro įtaką turimo vandens kiekiui ir kokybei. Jų įtaka paprastai būna didžiausia, kai vandens kiekis yra mažas ir reikia kuo labiau išnaudoti ribotus išteklius; pavyzdžiui, didelis druskingumas yra dažna sausringų ir pakrančių zonų problema. Jei yra finansinių ir techninių išteklių, jūros arba druskingas gruntinis vanduo gali būti nudruskintas, tačiau daugeliu atvejų tai neįmanoma. Taigi, nors vandens gali būti pakankamu kiekiu, jo netinkama kokybė riboja jo naudojimą. Nors natūrali ekosistema dera su natūralia vandens kokybe, bet kokie reikšmingi vandens kokybės pokyčiai paprastai kenkia ekosistemai (Bartram and Ballance, 1996).

Bet kokiam konkrečiam vandens naudojimui yra taikomi tam tikri reikalavimai dėl fizinių, cheminių ar biologinių vandens savybių (Bartram and Ballance, 1996). Gamtinių ir antropogeninių veiksnių poveikis labai skirtingas laike ir erdvėje – vieni veiksniai svarbesni sekliems gruntinio vandens horizontams, kiti – giliau slūgstantiems vandens baseinams, kurių vanduo dažniausiai ir naudojamas centralizuoto vandens tiekimo sistemose (Vandens kokybė... 2020). Taigi, vandens kokybę galima apibrėžti pagal tam tikrą rodiklių intervalą, kurie riboja vandens naudojimą. Nors daugeliui naudojimo būdų taikomi keli bendrieji reikalavimai, tam tikri kintamieji, kiekvienas naudojimo būdas turės savo reikalavimus ir turės įtakos vandens kokybei (Bartram and Ballance, 1996).

Vandens tarša yra pagrindinė mirties priežastis visame pasaulyje. Ji perneša arba palaiko daugybę silpninančių ligų gyventojams, priverstiems gerti užterštą vandenį. Žemės ūkis yra neabejotinai pagrindinis gėlo vandens vartotojas visame pasaulyje, jo suvartojama beveik 85% viso pasaulio suvartojimo. Dėl augančios paklausos per ateinančius 50 metų turėsime padidinti maisto gamybą beveik 50 proc., Kad išlaikytume esamą vienam gyventojui tenkantį kiekį, darant prielaidą, kad esamos dirbamos žemės produktyvumas nemažėja. Be to, turėsime jį padidinti dar labiau, jei taip pat norėsime sumažinti prastą mitybą tarp skurdžiausių dabartinių mūsų gyventojų. Dėl įvairių priežasčių galimas drėkinamo žemės ūkio išplėtimas galės patenkinti tik dalį šios padidėjusios paklausos, o likusios turi atsirasti dėl išaugusio lietaus žemės ūkio našumo. Jei nebus suderinto planavimo ir precedento neturinčio tarptautinio bendradarbiavimo, kitą pusšimtį metų užklups daugybė sunkių su vandeniu susijusių problemų, keliančių grėsmę daugelio sausumos ekosistemų gerovei ir smarkiai pakenkiančiai žmonių sveikatai, ypač skurdžiausiuose pasaulio regionuose (Elimelech, 2006).

Vis didesnę įtaką vandens kokybei lemia antropogeniniai veiksniai – vietinė (lauko išvietės, mėšlidės, kompostinės, kanalizacijos sistemos) ir išsklaidytoji tarša (žemės ūkis, transportas, pramonės objektai). Žemės ūkio sektorius yra ne tik didžiausias pasaulinių gėlo vandens išteklių vartotojas, nes žemės ūkis ir gyvulininkystė naudoja apie 70 % žemės paviršiaus vandens atsargų, bet ir rimtas vandens teršėjas. Žemės ūkis visame pasaulyje yra pagrindinė vandens degradacijos priežastis. Kiekvieną kartą lyjant – trąšos, pesticidai, mėšlas

– nuteka į šalia esančius vandens telkinius. Maistinių medžiagų tarša, kurią sukelia azoto ir fosforo perteklius vandenyje, sukelia dumblių kuris dažnu atveju gali pakenkti žmonėms ir laukinei gamtai (Water pollution..., 2018).

1.1.1. Vandens kokybės rodikliai

Vanduo yra antras svarbiausias gyvybės poreikis po oro, mokslinėje literatūroje plačiai aprašyta vandens kokybė. Populiariausias vandens kokybės apibrėžimas – tai fizinės, cheminės ir biologinės vandens savybės (Spellman, 2013). Vandens kokybė yra vandens būklės matas, atsižvelgiant į vienos ar daugiau biotinių rūšių reikalavimus ir (arba) bet koki žmogaus poreikį ar tikslą (Shah, 2017).

Vandens kokybės reikalavimai skiriasi atsižvelgiant į planuojamą vandens panaudojimą. Dažnu atveju vanduo gali būti netinkamas naudoti pagal tam tikrą paskirtį, kitu atveju, gali būti tinkamas naudoti kitai. Skurdesnėse pasaulio valstybėse, kur vandens trūkumas yra opi problema, ne itin švarus vanduo gali būti laikomas priimtiniu vartojimui ar konkrečiam panaudojimui, jei nėra geresnės kokybės vandens (Omer, 2019).

Gruntinio vandens kokybę lemia geografiniai, klimatiniai, hidrologiniai, geologiniai ir hidrogeologiniai veiksniai (Arustienė ir Giedraitienė, 2007). Visiškai švarių vandenų nėra.

Vandens kokybę galima apibūdinti atsižvelgiant į kai kurių ar visų vandenyje esančių organinių ir neorganinių medžiagų koncentraciją ir būseną (ištirpusį ar dalelių pavidalą), kartu nurodant tam tikras vandens fizines savybes. Jis nustatomas atliekant matavimus vietoje ir tiriant vandens mėginius vietoje ar laboratorijoje. Pagrindiniai vandens kokybės stebėsenos elementai yra matavimai vietoje, vandens mėginių rinkimas ir analizė (Bartram and Ballance, 1996).

Vandens kokybė taip pat priklauso ir dirvožemio, dirvožemio dujų ir uolienų, su kuriomis jis patenka, sąveikos bei kontakto nesočiojoje zonoje, buvimo laiko ir jo metu vykstančių reakcijų vandeningajame sluoksnyje. Pagrindiniai, vandens kokybei įtaką darantys procesai: geocheminiai (kompleksavimas, rūgščių-šarmų reakcijos, oksidacija-redukcija, kritulių tirpalas ir adsorbcija – desorbcija) ir biocheminiai (mikroorganizmų kvėpavimas ir irimas, ląstelių sintezė), fizinės savybės (dispersija/skiedimas, filtravimas ir dujos) (Bartram and Ballance, 1996).

Užterštais laikomi tie vandenys, kuriuose pakitus cheminiai ar mechaninei sudėčiai yra sutrikę normalūs gamtiniai procesai ir dėl tos priežasties jie negali būti vartojami ūkyje ir buityje (Vandens kokybė..., 2020). Analizuojamo vandens kokybę apibūdina rodikliai, kurie nustatomi laboratorijose atitinkamų tyrimų metu (Snoeyink and Jenkins, 2008).

Remiantis Lietuvos higienos norma HN 24:2017 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“ – geriamasis vanduo turi būti **gerų organoleptinių savybių**:

- bespalvis;
- bekvapis;
- skaidrus;
- be nemalonaus prieskonio.

Indikatoriniai vandens kokybės rodikliai įvertina: juslines vandens savybes: spalvą, skonį, kvapą, drumstumą. Bendrą mineralizaciją parodo savitasis elektros laidis, užterštumą organinėmis medžiagomis – amonis, bendroji organinė anglis (C), permanganato skaičius, vandenilio jonų koncentracija pH. Aliuminis (Al), chloridas (Cl⁻), bendroji geležis (Fe), manganas (Mn), sulfatas (SO₄²⁻) – visi šie cheminiai elementai nedaro įtakos žmogaus sveikatai, tačiau padidėjusi šių medžiagų koncentracija gali stipriai pakeisti vandens savybes – skonį, spalvą, kvapą, drumstumą.

pH yra vienas iš svarbiausių vandens kokybės parametrų. Jis apibrėžiamas kaip neigiamas vandenilio jonų koncentracijos logaritmas (Spellman, 2017; Edzwald, 2010). Tai skaičius, nurodantis rūgščiojo ar bazinio tirpalo stiprumą. Vandens pH yra rūgštinio/bazinio vandens matas (Tomar, 1999).

Rūgštiniame vandenyje yra papildomų vandenilio jonų (H^+), o baziniame vandenyje yra papildomų hidroksilo (OH^-) jonų. Mažesnis nei 7 pH rodo rūgštingumą, o didesnis nei 7 rodo bazinį tirpalą (Alley, 2007, Edition, 2011). Grynas vanduo yra neutralus, jo pH esant $25^\circ C$ temperatūrai artimas 7,0. Saugus geriamojo vandens pH yra nuo 6,5 iki 8,5, tinkamas vartoti visiems organizmams.

Lietuvoje didžiausia leidžiama ribinė kvapo koncentracijos vertė pagal HN 121:2010, gyvenamosios aplinkos ore yra 8 europiniai kvapo vienetai ($8 OUE/m^3$). **Europinis kvapo vienetas** – kvapiosios medžiagos (kvapiųjų medžiagų) kiekis, kuris išgarintas į 1 kubinį metrą neutralių dujų standartinėmis sąlygomis sukelia kvapo vertintojų grupės fiziologinį atsaką (aptikimo slenkstis), ekvivalentišką sukeliamam vienos europinės pamatinės kvapo masės (EROM), išgarintos į vieną kubinį neutralių dujų metrą standartinėmis sąlygomis (pagal standartą LST EN 13725:2004+AC:2006).

Remiantis laboratoriniais tyrimais kvapus pagal intensyvumą galima suskirstyti:

- $1 OUE/m^3$ yra kvapo nustatymo riba/slenksčio vertė;
- $5 OUE/m^3$ yra silpnas kvapas;
- $10 OUE/m^3$ yra ryškus kvapas.

Cheminės medžiagos kvapo slenkščio vertė yra pati mažiausia cheminės medžiagos koncentracija, kuriai esant 50 % kvapo vertintojų, vadovaudamiesi dinaminės olfaktometrijos metodu, nustatytu standarte LST EN 13725:2004+AC:2006 „Oro kokybė. Kvapo koncentracijos nustatymas dinamine olfaktometrija“ pajunta kvapą. Cheminių medžiagų kvapo slenkščio vertė prilyginama vienam europiniam kvapo vienetai ($1 OUE/m^3$). Atpažinimo slenkstis dažniausiai siekia apie 3 kvapo vienetus (OUE/m^3).

Normaliai vandenyje yra daugiau ar mažiau mineralinių junginių – kalcio, magnio, natrio, geležies ir kitų druskų. Mineralinės medžiagos teikia vandeniui savotiškai malonų skonį, tačiau per didelis mineralinių medžiagų kiekis vandenį daro neskani ir netinkamą gerti (Kubiliūtė, 2008).

Geriamasis vanduo laikomas saugiu, kai atitinka saugiam produktui keliamus reikalavimus, ir jie patvirtina, kad tokio vandens vartojimas nekelia jokios rizikos žmonių sveikatai bei gyvybei. Vandenį išimtiniais atvejais leidžiama vartoti, jei jo vartojimas kelia ne didesnę riziką negu ta, kuri teisės aktuose nustatyta kaip leidžiama. Apie bet kokią riziką vartotojams turi būti pranešama teisės aktų nustatyta tvarka. Taip pat turi būti užtikrinta teisės aktų nustatyta gaunamo, ruošiamo ir tiekiamo vartotojams geriamojo vandens apsauga nuo taršos bei vykdoma jo programinė priežiūra (Geriamasis vanduo..., 2007).

1.1.2. Vandens kokybės standartai

Pagrindinis geriamojo vandens kokybės standartas ir normatyvinis dokumentas, reglamentuojantis geriamojo vandens kokybę bei jos priežiūrą yra Lietuvos higienos normos HN 24:2017 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“ (toliau HN 24:2017). Ši higienos norma privaloma valstybės, savivaldybių institucijoms, geriamojo vandens tiekėjams, geriamojo vandens vartotojams, imantiems geriamąjį vandenį iš viešojo ar kitų vandens išteklių naudotojų vandentiekio skirstomojo tinklo, talpyklų, gręžtinių ar šachtinių šulinių ir naudojančiams jį maisto tvarkymo įmonėse, viešojo naudojimo pastatuose bei pastatų buitinio karšto vandens sistemose. Šios higienos normos reikalavimai netaikomi gydomajam geriamajam vandeniui; Lietuvos Respublikoje oficialiai pripažintam natūraliam mineraliniam

vandeniui; žmonių vartojamam vandeniui, kuriuo fiziniai ir juridiniai asmenys apsirūpina individualiai, kai per dieną tiekama ne daugiau kaip 10 m³ vandens.

Remiantis LR teisės aktais, nustatyta, kad geriamasis vanduo yra saugus ir sveikas vartoti, kai:

- Jame nėra mikroorganizmų, parazitų ir medžiagų, savo skaičiais ar koncentracijomis galinčių kelti potencialų pavojų žmonių sveikatai;
- geriamasis vanduo atitinka higienos normos HN 24:2017 nustatytus minimalius mikrobinius ir toksinius (cheminius) rodiklius;
- užtikrinama vandens išteklių ir tiekiamo geriamojo vandens apsauga nuo taršos, o vandens programinė priežiūra geriamojo vandens tiekėjų vykdoma taip, kad būtų galima įvertinti ir nustatyti, ar vanduo atitinka higienos normoje HN 24:2017 nustatytus mikrobinius ir toksinius (cheminius) rodiklius geriamojo vandens vartojimo vietose.

Jeigu geriamojo vandens tiekėjai nustato, kad geriamasis vanduo neatitinka higienos normoje HN 24:2017 nustatytų mikrobinių ar toksinių (cheminių) geriamojo vandens rodiklių, jie nedelsdami privalo imtis veiksmų, reikalingų tiems rodikliams atkurti. Apie visa tai geriamojo vandens tiekėjai nedelsdami turi informuoti savivaldybės atstovus, teritorinę valstybinę maisto ir veterinarijos tarnybą ir geriamojo vandens vartotojus. Nuolatinės programinės priežiūros metu nustatomi ir registruojami geriamojo vandens saugos ir kokybės rodikliai. Periodinės (audito) programinės priežiūros metu turi būti nustatyta, ar per ataskaitinį laikotarpį (paprastai per kalendorinius metus) nustatyti ir užregistruoti higienos normoje HN 24:2003 išvardyti geriamojo vandens saugos ir kokybės rodikliai nebuvo didesni už ribinius ar specifiškuotus ir ar dėl to negalėjo kilti potencialaus pavojaus vartotojų sveikatai.

Geriamojo vandens indikatoriniai rodikliai ir parametrai, vertinami vadovaujantis HN 24:2017:

- **Mikrobiniai rodikliai** taikomi geriamajam vandeniui vartojimo vietose ir fasuotam geriamajam vandeniui. Žarninės lazdelės (*Escherichia coli*), žarniniai enterokokai ir žaliameilės pseudomonos (*Pseudomonas aeruginosa*) kolonijas sudarančių vienetų skaičius tam tikroje temperatūroje (22 °C ir 37 °C) neturi viršyti nustatytų ribinių mikroorganizmų skaičiaus.
- **Toksiniai (cheminiai) rodikliai** (akrilamidas, stibis, arsenas, benzenas, benzo(a)pirenas, boras, bromatas, kadmio, chromas, varis, cianidai, 1,2-dichloretenas, epichlorhidrinas, fluoridas, švinas, gyvsidabris, nikelis, nitratas, nitritas, pesticidai, daugiacikliai aromatiniai angliavandeniliai, selenas, tetrachloretenas ir trichloretenas, haloformų suma, vinilo chloridas) taikomi geriamajam vandeniui vartojimo vietose.
- **Indikatoriniai rodikliai** (aliuminis, amonis, chloridas, lūžinės klostridijos (*Clostridium perfringens*) ir jų sporos, spalva, savitasis elektrinis laidis, vandenilio jonų koncentracija, bendroji geležis, manganas, kvapo slenkstis, permanganato indeksas, sulfatas, natris, skonio slenkstis, koliforminės bakterijos, bendroji organinė anglis, drumstumas). Indikatorinių rodiklių specifikuotos vertės tikrinamos tam, kad programinės priežiūros metu būtų galima įvertinti, ar tų rodiklių pažeidimas nėra susijęs su kokia nors rizika žmonių sveikatai. Valstybinė maisto ir veterinarijos tarnyba nustato, ar konkretaus indikatorinio rodiklio pažeidimas nėra geriamojo vandens saugos pažeidimo požymis.

Pasaulinės sveikatos organizacijos (PSO) specialistai, o taip pat įvairių šalių higienistai, remdamiesi daugiamečių tyrimų rezultatais, nustatė, kokios kokybės vandenį gerti yra saugu ir

sveika. Remdamasi PSO rekomendacijomis, bei išnagrinėjusi įvairių pasaulio valstybių geriamojo vandens higienos normas, Sveikatos apsaugos ministerija 2003 m. patvirtino Lietuvos geriamojo vandens higienos normą HN 24:2003 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“, kuri buvo atnaujinta į HN 24:2017 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“. 1.1 lentelėje pateikiami geriamojo vandens indikatoriniai rodikliai ir parametrai, o 1.2 lentelėje – toksiniai rodikliai, remiantis HN 24:2017. Pastarojoje, pateiktos ribinės vertės daugelio kenksmingų (nuodingų) cheminių medžiagų, tačiau gamtiniuose vandens šaltiniuose, iš kurių imamas ar ruošiamas geriamasis vanduo, jų koncentracijos yra labai mažos.

1.1 lentelė. Geriamojo vandens indikatoriniai rodikliai ir parametrai (HN 24:2017)

Rodiklio pavadinimas	Ribinė rodiklio vertė ir mato vienetas
Aliuminis	200 µg/l
Amoniakas (amonio jonai)	0,50 mg/l
Chloridai	250 mg/l
Lūžinės klostridijos (<i>Clostridium perfringens</i>) ir jų sporos	0 (skaičius 100 ml vandens)
Koliforminės bakterijos	0 (skaičius 100 ml vandens)
Spalva	Priimtina vartotojams ir be nebūdingų pokyčių
Vandenilio jonų koncentracija	6,5–9,5 pH vienetai
Bendroji geležis	200 µg/l
Kvapo slenkstis	Priimtinas vartotojams ir be nebūdingų pokyčių
Sulfatai	250 mg/l
Natris	200 mg/l
Skonio slenkstis	Priimtinas vartotojams ir be nebūdingų pokyčių
Drumstumas	Priimtinas vartotojams ir be nebūdingų pokyčių

Siekiant apsaugoti geriamojo vandens ruošimo ir tiekimo priemones nuo agresyvaus vandens poveikio, pirmenybė turi būti teikiama tiems požeminiams geriamojo vandens šaltiniams, kurių vandenyje chlorido, vandenilio jonų koncentracijos ir sulfato vertės neviršija Higienos normos „Geriamojo vandens indikatoriniai rodikliai parametrai“ lentelėje pateiktų specifiкуotų rodiklių verčių, kitu atveju turi būti imamasi reikiamų veiksmų geriamojo vandens saugai ir kokybei atkurti ir apie tai informuoti geriamojo vandens vartotojus.

1.2 lentelė. Geriamojo vandens toksiniai (cheminiai) rodikliai (HN 24:2017)

Rodiklio pavadinimas	Ribinė rodiklio vertė, ne daugiau kaip:
Akrlamidas	0,10 µg/l
Stibis	5,0 µg/l
Arsenas	10 µg/l
Benzenas	1,0 µg/l
Benzo(a)pirenas	0,010 µg/l
Boras	1,0 mg/l
Kadmis	10 µg/l
Chromas	50 µg/l
Varis	2,0 mg/l
Cianidai	50 µg/l
Nitratas	50 mg/l
Fluoridas	1,5 mg/l
Švinas	10 µg/l
Nitritas	0,50 mg/l
Pesticidų suma	0,50 µg/l
Fluoridas	1,5 mg/l

Ištirto vandens cheminių rodiklių vertės neturėtų viršyti 1.2 lentelėje nurodytų ribinių verčių dydžių, kitu atveju toks vanduo yra netinkamas vartojimui ir gali pasireikšti neigiamas poveikis žmogaus sveikatai.

Vandens skonis ir kvapas nustatomas vadovaujantis Europos standartu EN 1622:2006, *Vandens kokybė. Slenkstinės kvapo vertės ir slenkstinės skonio vertės nustatymas*, kuris turi Lietuvos standarto statusą.

Šiame Europos standarte pateikiami kiekybiniai kvapo ir skonio slenkstinės vertės nustatymo metodai. Remiantis šiuo standartu, vandens mėginio kvapas ir skonis įvertinami kiekybiškai, palyginant tiriamąjį mėginį ar jo skiedinius su etaloniniu vandeniu.

Vandens mėginio kvapą ir skonį taip pat gali kokybiškai įvertinti tik vienas pasirinktas vertintojas arba bandymo grupė, norėdama aptikti netinkamą kvapą ir (arba) skonį.

1.2. Vandenyje aptinkami teršalai

Vandens deficitas pasaulyje nėra retenybė. Jo dėl įvairių priežasčių trūksta didelei Žemės gyventojų daliai. Tačiau augant globaliai temperatūrai ir gyventojų skaičiui, tai tampa vis opesne ir didelių miestų ir valstybių problema (Tiščenko, 2018).

Nors ekonomiškai išsivysčiusios pasaulio šalys vandens turi daugiau nei dauguma Afrikos ir Vidurio Rytų šalių, kai kurios teritorijos su nemažais vandens ištekliais patiria vadinamąjį „gėlo vandens stresą“, nes vandenį iš savo turimų vandens šaltinių jos eksploatuoja pernelyg didelė sparta. Industrializuotose valstybėse milžiniški vandens kiekiai suvartojami, pavyzdžiui, žemės ūkio produkcijai gauti ir elektros energijai gaminti (čia vanduo naudojamas įrenginiams vėsinti). Jungtinėse Valstijose elektros energijos gamybos sektorius suvartoja 39 % viso gėlo vandens kiekio, nors beveik visas šis vanduo tuojau pat grąžinamas atgal į upes, iš kurių jis ir imamas. Žemės ūkis vandens suvartoja daug daugiau, nes drėkinant laukus didelis jo kiekis išgaruoja į atmosferą (Vanduo: poreikiai..., 2013).

Su įvairia žmogaus veikla glaudžiai susijusi vandens tarša. Vanduo yra ne tik pagrindinis gyvybės palaikymo bei pramonės plėtojimo šaltinis, jis taip pat absorbuoja ir perneša visą buitinių, žemės ūkio ir pramoninių atliekų taršą. Dėl taršos blogėjanti vandens kokybė riboja vandens panaudojimą, kelia grėsmę mūsų sveikatai ir vandens ekosistemų funkcionavimui, taip pat sumažina naudojimui tinkamų vandens išteklių kiekį (Dapkienė ir Kustienė, 2008).

Esant prityvioms gyvenimo sąlygoms vienas asmuo gali suvartoti nuo 14 iki 23 litrų vandens per dieną, šį kiekį skirdamas tik sau ir savo auginamiems augalams, kuriais jis maitinasi. Mieste, kur vanduo naudojamas dar ir valymo, gamybos bei sanitarijos reikmėms tenkinti, vienam žmogui tenkantis vandens kiekis padidėja iki 690 litrų. Jungtinėse Valstijose, kurios pagal vandens suvartojimą yra tarp pirmaujančių šalių pasaulyje, kiekvienas gyventojas vidutiniškai suvartoja po 6088 litrus per dieną. 1.3 lentelėje pateikti skaičiai, kurie rodo vidutinį vandens poreikį kai produktams pagaminti gamybos ar veiklų metu.

1.3 lentelė. Vidutiniai sunaudojamo vandens kiekiai sunaudojami gamybos ar veiklos metu (Vanduo: poreikiai... 2013)

Produkto gamyba/veikla	Vandens kiekis, litrais
1 kg medvilnės	20 015
1 kg grūdais šerto jaučio mėsos	8 006
1 kg gumos	1 000
10 min trukmės prausimasis po dušu	114-227

Gyventojų skaičiaus didėjimas ir bendras ekonomikos augimas turi didelės įtakos vandens suvartojimui visame pasaulyje. Pasaulio vandens taryba (angl. *World Water Council*)

prognozuoja, kad dabar nusistovėjusiems procesams nesikeičiant bendras kasmet vartoti paimamo vandens kiekis iki 2050 metų padidės iki daugiau nei 5 tūkstančių kubinių kilometrų, kadangi žmonių skaičius planetoje tuo metu turėtų būti išaugęs iki 9,2 milijardų. Praeitą šimtmetį gyventojų Žemėje patrigubėjo, o suvartojamo vandens kiekis išaugo šešis kartus (Vanduo: poreikiai..., 2013). Bendras vandens poreikis pasaulyje nuolat didėja ir didės, tad būtina užtikrinti, kad vanduo būtų tinkamas ir kokybiškas ne tik pramonės ar žemės ūkio šakoms, bet ir visuomenės poreikiams.

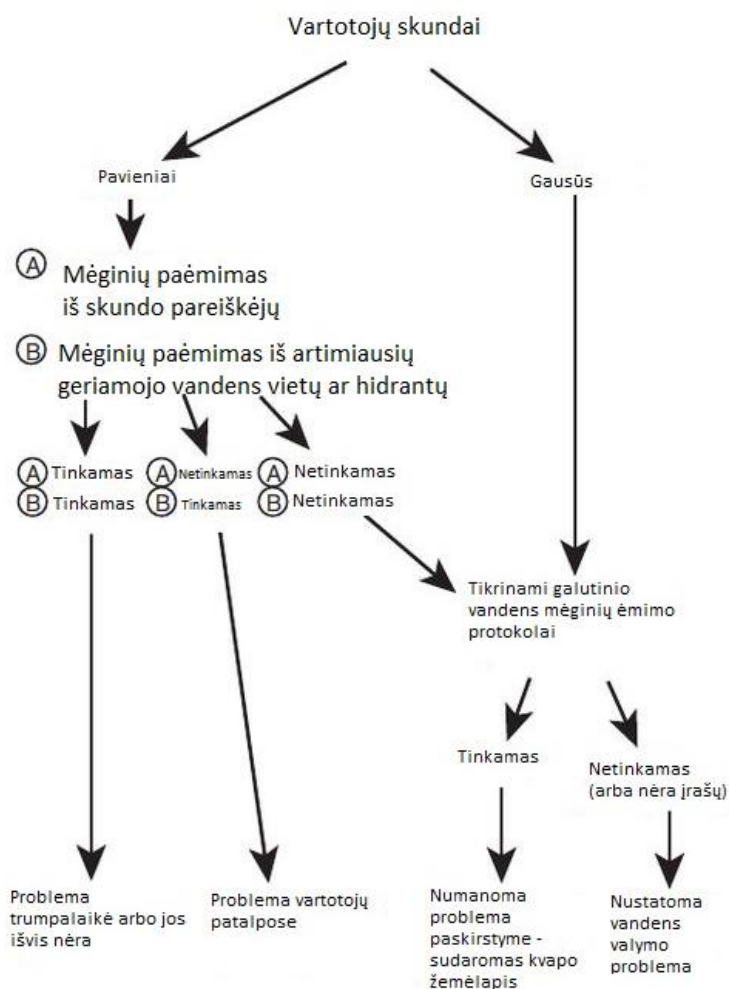
Gryniausios būklės vanduo yra bekvapis ir beskonis, tačiau jame ištirpusios organinės ir neorganinės medžiagos, suteikia vandeniui tam tikrą teršalui būdingą skonį ir kartais kvapą. Paprastai neorganinės druskos, kurių koncentracijos natūraliai randamos geriamajame vandenyje, neturi neigiamos įtakos skoniui. Daugelis buteliuose išpilstytų mineralinių vandenų yra perkami dėl jiems būdingo sūraus skonio. Tiek skonį, tiek kvapus sukelia daugybės esančių medžiagų sąveika. Tai gali būti dirvožemio dalelės, nykstanti augmenija, organizmai (planktonas, bakterijos, grybeliai), įvairios neorganinės druskos (pavyzdžiui, natrio, kalcio, geležies ir mangano chloridai ir sulfidai), organiniai junginiai ir dujos (Cohen et. al., 1960; Baker, 1963). Švarus vanduo turėtų būti skanus, be numanomo skonio ir kvapo (Gray, 2008).

Nepaprastai sunku tirti vandens skonį ir kvapą, dėl labai žemos cheminių junginių koncentracijos, kurią vartotojai gali jausti. Neapdoroto vandens kvapo ir skonio problemas lemia natūralios kilmės medžiagos arba žmogaus sukurti teršalai. Taip pat jaučiamus kvapus gali sukelti kelių skiedžiamų cheminių medžiagų mišiniai (ASTM, 1968). Į burną patekusių medžiagų kvapai dažnai gali būti aptinkami, net tada, kai jie nėra tiesiogiai juntami (Hudson, 2000). Tai lemia uždara burnos ertmė ir aukštesnė temperatūra, dėl kurios padidėja vandenyje esančių lakiųjų medžiagų koncentracija. Kai vanduo patenka į burną ir yra nuryjamas, pro nosį iškvepiamas oras. Kadangi nosies ir sinusų ertmės yra daug jautresnės daugeliui cheminių medžiagų nei liežuvis, juntamas kvapas (Gray, 2008).

Daugybė problemų yra susijusios su trumpalaikiu žaliavinio vandens užteršimu tam tikromis medžiagomis. Dėl šios priežasties valymo įrenginiuose dažnai apdorotas vanduo tiriamas ir nustatomas ar taršos lygis neviršija nustatytų ribinių dydžių.

1.1 paveiksle pateikiama principinė schema, kaip yra analizuojama ir vertinama problema. Panašaus pobūdžio principinė schema vadovaujasi vandens tiekimo įmonės kvapo problemų šaltiniui nustatyti.

Kvapų problemos dažnai skirstomos pagal jų kilmę. Įvairios kvapus skleidžiančios medžiagos gali būti aptinkamos neapdorotame vandenyje arba susidaryti apdorojant vandenį. Taip pat jos gali atsirasti paskirstymo arba buitinių vandentiekio sistemų tvarkymo metu. Neapdorotas vanduo dažnai prisideda prie kvapų susidarymo apdorojimo ir paskirstymo metu.



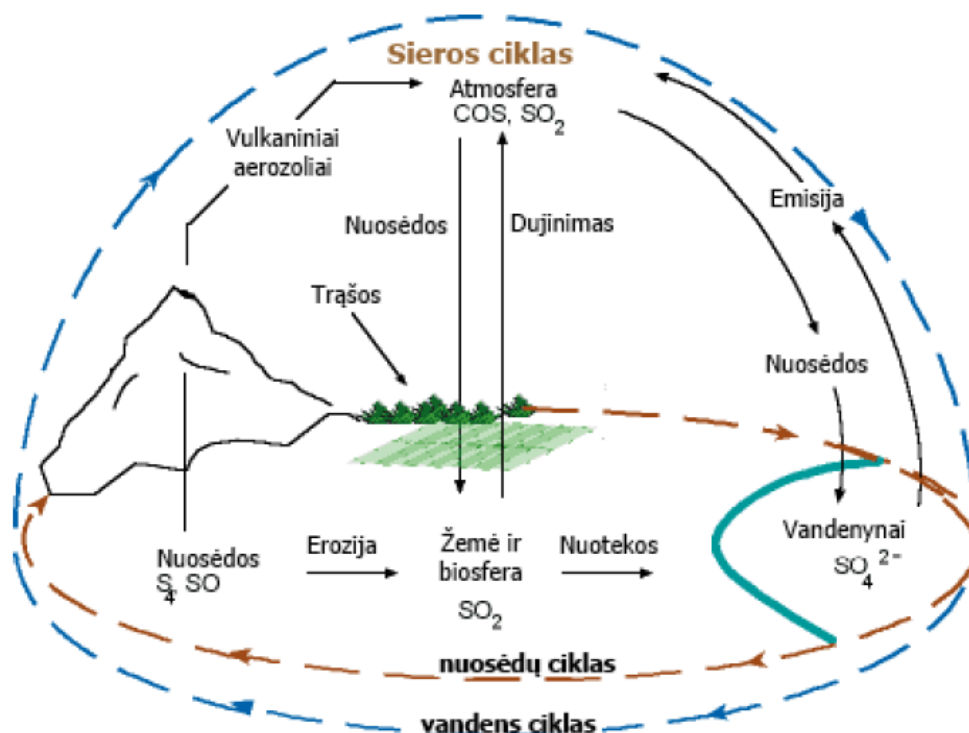
1.1 pav. Vartotojų skundų analizė (Gray, 2008)

Daugybė problemų yra susijusios su trumpalaikėmis žaliavinio vandens problemomis, nors vanduo nukeliauja per valymo įrenginius ir vartotojas neidentifikuoja problemos. Dėl šios priežasties valymo įrenginiuose reguliariai stebimas išvalytas vanduo ir jo kokybiniai rodikliai. 1.1 paveiksle atvaizduojamas procesas, kurį vandens tiekimo įmonės naudoja kvapo problemų šaltiniui tirti. Neapdoroto vandens kvapo ir skonio problemas lemia natūralios kilmės medžiagos arba žmogaus sukurti teršalai.

1.2.1. Sieros junginiai vandenyje

Siera (angl. *Sulfur*) – cheminis periodinės elementų lentelės elementas, žymimas S, eilės numeris 16. Pasižymi aukštu elektroneigiamumu ir nemetalų savybėmis. Junginiuose su vandeniliu bei deguonimi yra įvairių anijonų sudėtyje, sudaro daug rūgščių ir druskų. Daugelis sieros turinčių druskų prastai tirpsta vandenyje. Siera yra penkioliktas pagal paplitimą elementas žemės plutoje. Dažnai sutinkama laisva arba junginiuose. Įeina į įvairių mineralų, rūdų ir uolienų, naftos, akmens anglies sudėtį. Siera yra šeštas pagal gausumą elementas gamtiniuose vandenyse, daugiausia aptinkamas sulfato jono pavidale (Linartas, 2011).

Daugiausia sieros į atmosferą patenka dėl industrinės veiklos pvz., iškastinio kuro deginimo ir dėl bakterijų sulfato redukcijos. Taip pat nemažai sieros sulfido į atmosferą patenka iš ugnikalnių (Franzen, 2008).



1.2 pav. Sieros ciklas (Franzen, 2008)

Sieros vandenilis (H_2S) – dar kitaip vadinamas – vandenilio sulfidu. Šis junginys dažnai susidaro yrant organiniams junginiams be deguonies, pvz., pelkėse, išsiveržiant ugnikalniui, taip pat gali būti ir vandens šaltinių sudėtyje. Susidaro pūvant baltymams, o ypač pūvant negyvam planktonui (Meyer, 2003; Viselgienė, 2019). Tai specifinės bespalvės dujos, skleidžiančios kvapą primenantį sugedusio kiaušinio.

1.4 lentelė. Kiti kvapus vandenyje skleidžiantys sieros junginiai (Hwang et al., 1995)

Pavadinimas	Cheminė formulė	Skleidžiamo kvapo apibūdinimas
Dimetilpentasulfidas	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_5$	Nuotekų, česnako, puvėsio, pelkės kvapas
Dimiltetrasulfidas	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_4$	Puvėsio kvapas
Dimiltrisulfidas	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$	Puvėsių, nuotekų, pelkę primenantis kvapas
Dimitildisulfidas	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	Puvėsių, nuotekų kvapas
Dimetilsulfidas	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	Supuvusių kiaušinių kvapas
Metanetiolis	CH_3SH	Puvėsių kvapas
Izopropiltiolis	$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$	Svogūno kvapas
Izopropildisulfidas	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$	Svogūno kvapas
Izopropilmetilo disulfidas	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$	Svogūno kvapas
Izopropilo trisulfidas	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$	Svogūno kvapas
Metilpropildisulfidas	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$	Svogūno kvapas

Sieros vandenilio šalinimas iš vandens bei vandens blogo kvapo šalinimas yra gana dažnai sutinkama situacija įvairiuose Lietuvos miestuose. Svarbu išskirti, kad vandens kvapas ir skonis priklauso nuo vandens cheminės sudėties, fizinių savybių ir vandenyje esančių įvairių priemaišų. Jeigu vandenyje yra per didelis kiekis sieros vandenilio, toks vanduo dažnai turi blogą kvapą, juntamas supuvusio kiaušinio kvapas. Vandens sudėtyje esantis sieros vandenilis

sveikatai nėra pavojingas, nesukelia ligų ir pavojaus sveikatai, tačiau padidėjusi koncentracija vandeniui suteikia itin nemalonų kvapą.

Medžiagos kiekį vandenyje nustatyti yra ganėtinai sudėtinga, nes sieros vandenilis labai greitai atsiskiria iš vandens ir dujų pavidalu išsisklaido (Sieros vandenilio... 2020).

1.2.2. Azoto junginiai vandenyje

Išskiriamos keturios azoto formos vandenyje ir nuotekose: ištirpusio molekulinio (N_2), mineralinių amonio (NH_4^+), nitritinis azotas (NO_2^-) ir nitratinis azotas (NO_3^-). Jei vanduo užterštas nuotekomis, didžioji dalis azoto yra organinio ir amoniako pavidalu, kuriuos mikrobai paverčia nitritais ir nitratais (Metcalf et. al, 2003). Azotas nitratų pavidalu yra pagrindinė augalų augimo maistinė medžiaga ir gali būti augimą ribojantis maistinių medžiagų faktorius.

Įvairios azoto formos – amoniakinis, nitrito, nitrato azotas – priskiriamos prie biogeninių medžiagų. Biogeninės medžiagos daugiausia lemia upių vandens kokybę (Tumas, 1997, 2001).

Nitratai (NO_3^-) ir nitritai (NO_2^-) susidaro yrant baltyminėms medžiagoms. Be to, nitratų gali atsirasti ir su lietaus vandeniu, kuriame beveik visuomet aptinkama azoto rūgštis. Dėl vykstančių oksidacijos – redukcijos reakcijų, nitritai gali virsti nitratais ir atvirkščiai (Kubiliūtė, 2008). Nitratų išsiplauna daugiausia, kai vandens į dirvožemį su krituliais patenka daugiau negu jo išgaruoja, tuomet dirvožemyje vyksta intensyvus vandens judėjimas. Rudens lietų metu išplaunami beveik visi nitratai (Pocienė ir Pocius, 2008).

Amoniakas vandenyje gali būti dviejų formų: amonio hidroksidas ($NH_3 \cdot H_2O$ arba dažnesnis NH_4OH) arba kaip amonio jonas (NH_4). Bendra amonio ir amoniako koncentracijų suma vadinama bendruoju amoniako azotu. Amoniako šaltinis vandenyje yra druskos ir ištirpęs amoniakas, taip pat azoto turinčios medžiagos, atsirandančios skaidant baltymų junginius. Amoniakas yra bespalvės dujos, lengvai tirpstančios vandenyje, turinčios būdingą kvapą, turi toksinį poveikį vandens florai ir faunai ir gali pasireikšti vandeniniame tirpale, kurio amoniako pavidalo pH yra mažesnis nei 8, esant amonio pavidalu yra daugiau kaip 11, tarp pH 8–11 yra ir amonio, ir amoniako (Taran et al., 2020).

Amonio hidroksidas taip pat žinomas kaip „Amoniakinis vanduo“, vandenyje esančių amoniako dujų tirpalas, taip pat įprasta amoniako „komercinė“ forma. Tai skystis, neturintis spalvos ir pasižymintis itin stipriu kvapu. Koncentruotos formos amonio hidroksidas gali sukelti nudegimus, susilietus su oda.

Amonio hidroksidas yra pagrindinis junginys, kuris dalinai disocijuoja vandenyje, išlaikydamas kitą pusiausvyrą su amonio jonu ir hidroksido jonu, be to, jis yra silpnas junginys:



Pusiausvyra naudojama reguliuojant tirpalų pH dėl jono OH^- - maksimaliai padidina bet kokio tirpalo šarmingumo lygį (Ammonium Hydroxide..., 2021).

Biologiškai svarbiausi yra neorganiniai azoto junginiai. Tokie junginiai į gamtinius vandenį patenka iš dirvožemio išsiplovus neorganinėms trąšoms bei dirvožemio organinių medžiagų mineralizacijos produktams, su sausosiomis ir šlapiosiomis iškritomis ir su nuotekomis, kurios gali būti: buitinės, pramoninės, žemės ūkio (Butkutė ir Zigmontienė, 2013).

Nežiūrint daugelio azoto trąšų privalumų (efektyvumas, transportabilumas, tirpumas), jos turi ir nemažai trūkumų. Tik 30–60 % mineralinio azoto panaudojama augalų mitybai. Mineraliniai azoto junginiai dirvožemyje judrūs, dalis išsiplauna arba denitrifikuojasi ir išgaruoja į atmosferą (Maršalkienė, 2018). Trąšų perteklius, kurio nepasisavina augalai, patenka į požeminius vandenį ir užteršia geriamojo vandens šaltinius, ypač azotiniais junginiais (Jankovskienė, 2017).

1.5 lentelė. Kiti kvapus vandenyje skleidžiantys azoto junginiai (Hwang et al., 1995)

Pavadinimas	Cheminė formulė	Skleidžiamo kvapo apibūdinimas
Trimetilaminas	$N(CH_3)_3$	Pūvanties žuvies
Dimetilaminas	$(CH_3)_2NH$	Žuvies, amoniako
Propilaminas	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	Žuvies, amoniako

Azoto junginių kaitą, išfiltruojant paviršiniam vandeniui, lemia oksidaciniai-redukciniai procesai, vykstantys baseinų ir upės dumblo plėvelėje. Puresnėje ir gerai aeruojamoje baseinų plėvelėje vyrauja oksidaciniai procesai, todėl infiltracijos vandenyje iš baseino padidėja nitratų ir nitritų koncentracija, o amoniakinio azoto sumažėja. Upės dumblo plėvelėje vyrauja redukciniai procesai, o azoto junginių redukcijos pagrindinis produktas yra NH_4^+ , kuris upės vandens infiltracijos metu išplaunamas iš dumblo (Juodkasis, ir Kučingis, 2009).

1.2.3. Mikroorganizmai vandenyje ir kvapas

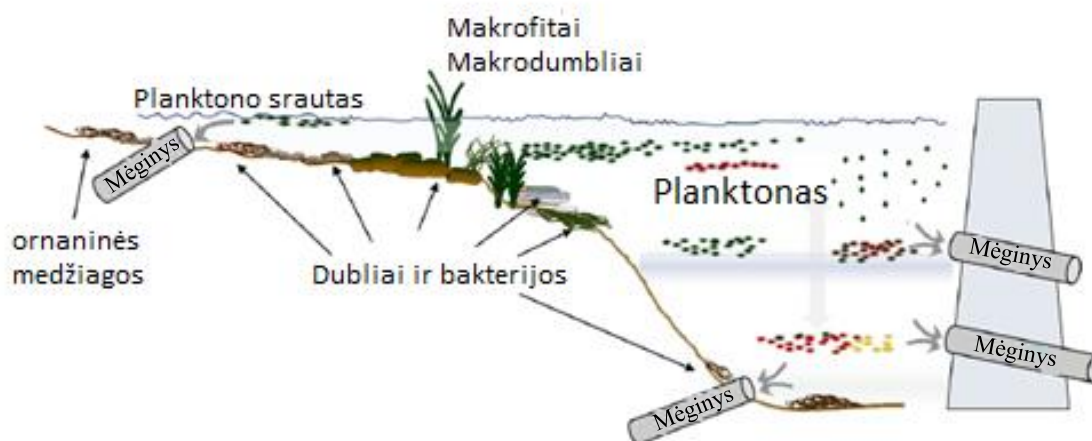
Daugeliu atvejų vandenyje juntamo kvapo, taip pat ir skonio, priežastys yra biologinės kilmės (Watson, 2010).

Biologinių šaltinių atsekimas dažnai yra sudėtingas ir ilgas procesas bei reikalauja turėti pakankamai žinių apie abiotinius ir biotinius veiksnius, lemiančius šiuos procesus siekiant juos efektyviai ištirti ir teisingai interpretuoti rezultatus (Watson et al., 2019).

Kai kurios dumblių ir bakterijų rūšys savo ląstelėse natūraliai gamina kvapus chemikalus. Geosminas (trans-1, 10-dimetil-trans-9-dekalolis) ir monoterpenas (2-metilizoborneolis) yra įprastos kvapo cheminės medžiagos. Geosmino ir monoterpeno sukeliamus žemiškus kvapus daugelis žmonių gali aptikti esant 5–10 dalių per trilijoną (ppm) koncentracijai. Kai vandens telkinyje klesti daugybė dumblių ir bakterijų („dumbliai žydi“), skonio ir kvapo junginių koncentracija padidėja iki lygio, viršijančio šią ribą, ir sukelia opias vandens skonio bei kvapo problemas (Taste and Odor..., 2018).

Kvapą ir skonį gali sukelti vienas ar keli iš daugelio lakiųjų organinių junginių (LOJ). Nepaisant to kvapą sukelia gana mažas lakiųjų medžiagų kiekis (Watson, 2010). LOJ stiprumas dažnai matuojamas pagal kvapo slenksčio koncentraciją (mažiausią koncentraciją, kuriai esant LOJ kvapas yra aptinkamas žmogaus). Kvapo slenksčio koncentracija skirtingų LOJ gali būti sirtinga, kai kurias iš šių stipresnių junginių galima aptikti mažesnėmis nei nanomolinėmis koncentracijomis. Vykstant biologinių organizmų reiškiniams būtinas tam tikras „kritinis ląstelių tankis“, kuriam esant išsiskiriantys metabolitai sukelia tam tikrą koncentracijos lygį, kuris taip pat labai svyruoja, nes gaminami kiekiai (metabolitų kiekiai).

Planktoniniai dumbliai yra dažnas nemalonaus vandens kvapo ir skonio sukėlėjas, nors tai gali būti ir ne pagrindinė to priežastis. (Ma et al., 2013a; Watson, 2010). Planktono bendruomenės būna labai įvairios, jose vyrauja rūšys, kurios nėra pagrindinis nemalonaus kvapo šaltinis (Bruder et al., 2014).



1.3 pav. Biologinių kvapo šaltinių, esančių vandens telkiniuose schema (Watson et al., 2019)

1.3 paveiksle pavaizduoti iš skirtingų vandens telkinio vietų imami vandens mėginiai. Autoriai teigia, kad net iš to paties vandens telkinio paimtas vanduo, gali būti su skirtingais mikroorganizmais ir turėti visiškai kitokį kvapą ir skonį (Watson et al., 2019).

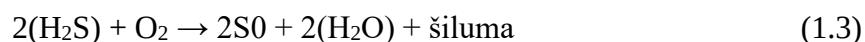
Mikroorganizmų augimo metu LOJ gaminami kaip antriniai metabolitai (terpenai, tiolai, esteriai). Šie kvapą sukeliantys junginiai pagaminami vykstant aktyviam metabolizmui ląstelėse, nors daugeliu atvejų jų gamyba padidėja praradus ląstelių membranos vientisumą, išlaisvinus viduląstelinis audinius. Skirtinga junginių biosintezė ir vidinis kaupimasis bei išsiskyrimas atskirose ląstelėse labai skiriasi įvairioms mikroorganizmų rūšims.

Biogeniniai sulfidai vis dažniau nurodomi kaip pagrindinis geriamojo vandens, ypač eutrofinių vandenų, kvapų šaltinis. Sieros junginiai yra labai svarbūs abiotiniams ir biotiniams procesams.

Augalai ir mikrobai įsisavina sulfatus ir sudaro organinius sieros junginius. Vienas sieros įsisavinimo mechanizmų – sieros sulfido redukovimas fotosintezės metu.



Šį procesą vykdo bakterijos, ir tam reikalinga saulės šviesa bei vandenilio sulfido šaltinis. Šios sąlygos išpildomos vandens telkiniuose, kur gilesniuose sluoksniuose pūvant organinėms atliekoms, į viršų kyla vandenilio sulfidas. Aukštesniame sluoksnyje gyvenančios bakterijos vykdo fotosintezę ir naudoja sieros sulfidą kaip elektronų šaltinį. Kitas procesas – sulfidų oksidacija, šiuo atveju gaunama ir šiluminė energija. Vienas oksidacijos proceso kelias:



Daugelis organinių sieros junginių yra natūralių kvapiųjų medžiagų sudedamoji dalis pvz., svogūnų ar kopūstų (Cheng et al., 2005; Suffet and Rosenfeld, 2007).

Aplinkos sąlygos taip pat gali paveikti vyraujančius metabolizmo procesus ir šalutinius produktus. Fermentacijos produktai yra sintetinami ląstelėse cianobakterijų ir andeukariotinių dumblių augimo metu. Tai gali suteikti vandeniui reikšmingas organoleptines savybes. Šiems junginiams priklauso alkoholiai, esteriai, iš kurių daugelis yra susidarę iš aminorūgščių.

Alkilsulfidai yra ypač kvapūs fermentacijos produktai susidarantys dumblių ir makrofitų bakterijų skaidymo metu. Aplinkos veiksniai, tokie kaip deguonies lygis ir šviesa, daro įtaką fermentacijos produktų sintezei (Watson et al., 2019).

Vandens vartotojai dažnai naudoja kvapą ir skonį kaip savisaugos priemonę skirtą nustatyti geriamojo vandens tinkamumą vartojimui. Vis labiau nerimaujama dėl to, kad

pasaulyje daugėja „žydėjimo“ atvejų, kuriuos vidaus vandenyse daugiausia sukelia melsvadumbliai. Vis daugiau randama melsvabakterių toksinų, kuriuos sunku aptikti, o tai didžiausias rūpestis vandens tiekėjams. Vandens kvapo ir skonio atsiradimo rizika didėja, didėjant melsvabakterių kiekiui (Watson et al., 2008). Iš esmės ne visi kvapą sukeliantys žydėjimai yra toksiški, o ne visi toksiški žydėjimai yra kvapūs.

1.3. Sieros ir azoto junginių poveikis aplinkai ir žmogaus organizmui

Kvapų valdymas ir kontrolė labai svarbūs aplinkai ir visuomenės sveikatai bei gyvenimo kokybei.

Nemalonūs kvapai yra viena sudėtingiausių aplinkos oro taršos, visuomenės sveikatos ir gyvenimo kokybės problemų. Analizuoti kvapus ir interpretuoti analizės rezultatus yra labai sudėtingas procesas. Kvapų matavimas, poveikio vertinimas, kontrolė ir valdymas yra sudėtingi dėl to, kad gali veikti viena cheminė medžiaga ar jų mišiniai iš vieno ar kelių šaltinių, kad kvapų poveikis priklauso nuo skirtingo žmonių jautrumo tam tikriems kvapams ir dėl to, kad kvapų lygiai kinta, priklausomai nuo oro sąlygų. Sunku įvertinti kvapų poveikį žmogui, nes žmonės skirtingai reaguoja į tą patį kvapą, be to, reakcija dažnai priklauso nuo žmogaus jautrumo (jautrumas priklauso ir nuo poveikio laiko bei dažnumo: žmogus prisitaiko arba gali būti įjautrinamas) (Mačiūnas ir kt., 2012).

1.3.1. Poveikis aplinkai

Žemės ūkis yra vienas iš svarbiausių kiekvienos šalies ekonomikos sektorių ir viso pasaulio kaimiškųjų vietovių pajamų šaltinių. Žemės ūkio veikla vykdoma 35 % žemės rutulio sausumos ploto (11 % ariamoji žemė, 24 % ganyklos), ir ja užsiima apie 50 % dirbančių žmonių (Rutkovicienė ir Sabienė, 2008). Žemės ūkis gali daug prisidėti prie aplinkos tausojimo saugant ir gausinant biologinę įvairovę ir tradicinius kraštovaizdžius, bet žemės ūkio veikla gali būti ir kenksminga aplinkai, jei ji blogina dirvos, vandens ir oro kokybę, niokoja augalų ir gyvūnų gyvenamąją aplinką, mažina rūšių skaičių (Pocienė ir Pocius, 2008).

Žemės ūkio tarša atsiranda, kai aplinkoje gausiai paskleidžiami žemės ūkio chemikalai – mineralinės trąšos, sintetiniai pesticidai, užterštas nuotekų dumblas. Dirvožemyje susikaupę fosfatai, kalio junginiai, nitratai, pesticidų likučiai išsiplauna į paviršinius ir požeminius vandenis (Liobikienė, 2012). Į gamtinius vandenis patenka žemės ūkio gamybinių procesų atliekos – gyvulininkystės fermų, siloso nuotekos, taip pat nuotekos, susidarę mėsos ir pieno perdirbimo įmonėse.

Pagrindinės išskiriamos problemos, susijusios su žemės ūkio tarša (Rutkovicienė ir Sabienė, 2008):

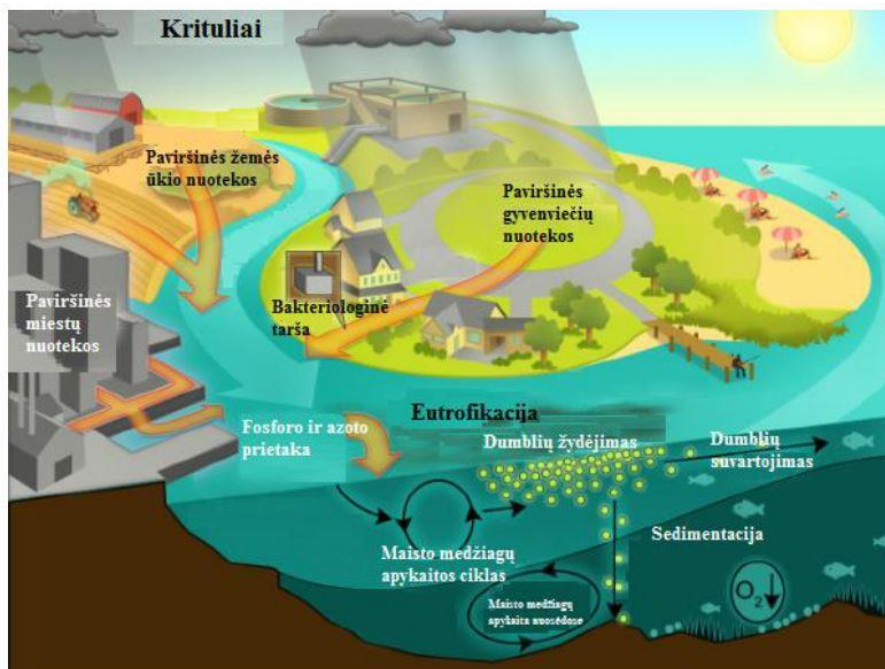
- Požeminių ir paviršinių vandenų tarša pesticidais, nitratais, fosfatais, organinėmis atliekomis, dėl kurių suardomos gėlių vandenų ir jūrų ekosistemos, atsiranda pavojus žmonių sveikatai;
- Agroekosistemų suardymas dėl pesticidų naudojimo, įskaitant florą ir fauną pasėliuose, bei pusiau natūralius biotopus žemės ūkio ir gretimuose plotuose;
- Galimi pakenkimai vartotojams, vartojant užterštus pesticidais ir nitratais maisto produktus, vandenį;
- Atmosferos tarša amoniaku, metanu ir azoto oksidais, kurie turi didelę įtaką formuoti rūgšties lietus, globaliniam atšilimui ir ozono sluoksnio nykimui.

Dėl intensyvios žemės ūkio veiklos plėtos, į vandens telkinius iš naudojamų trąšų patenka keliolika cheminių biogeninių elementų, daugiausia fosforo (P), azoto (N), kurie pagreitina vandens augalų augimą, sukelia eutrofikacijos procesus (Kurlavičius, 2010).

Neorganiniai junginiai į gamtinius vandenis patenka iš dirvožemio išsiplaunant neorganinėms trąšoms bei dirvožemio organinių medžiagų mineralizacijos produktams, su atmosferos krituliais, taip pat mineralizuojantis patekusioms į vandenį organinės kilmės nuotekoms. Tai azoto junginiai (nitratai, nitritai, amonio junginiai) ir dalis fosfatų. Dideliais kiekiais naudojamos mineralinės azoto trąšos sukelia azoto apykaitos ciklo pakitimus dirvožemyje, užteršia gruntinius vandenis, didina nitroksido (N_2O) kiekį atmosferoje (dar labiau didinantį šiltnamio efektą negu CO_2), sukelia augalų baltymų ir hormonų pokyčius, mažina membranų pralaidumą ir asimiliatų judėjimo greitį. Nuo azoto pertekliaus augaluose susikaupę nitratai yra kenksmingi gyvulių ir žmonių sveikatai. Mineralinis azotas, ypač NO_3 ir NO_2 junginiai, stimuliuoja auglių vystymąsi, sukelia medžiagų apykaitos, judėjimo, nervų, genetinius susirgimus (Maršalkienė, 2018; Pocienė ir Pocius, 2008).

Kita dalis fosfatų patenka su plovikliais. Žemės ūkyje didžiausią pavojų kelia tirpūs azoto bei fosforo junginiai. Gerai drenuojamame dirvožemyje vyrauja NO_3^- jonų pavidalo azotas, jie yra labai judrūs ir, skirtingai nei NH_4^+ jonai, dirvožemio dalelių nesorbuojami, todėl nitratai lengvai patenka į dirvožemio vandenį ir išsiplauna (Pocienė ir Pocius, 2008).

Natūraliuose, švariuose vandens telkiniuose visų mineralinių elementų (C, O, S ir kitų), reikalingų gyvų organizmų veiklai, yra pakankamai, išskyrus fosforą ir azotą. Pastarųjų trūkumas dažnai būna tas veiksnys, kuris riboja pirminės produkcijos didėjimą vandens ekosistemose. Buitiniai ir maisto pramonės nutekamieji vandenys, srutos ir nuplautos nuo laukų trąšos atneša į upes ir ežerus daug organinių atliekų ir augalams reikalingų mineralinių medžiagų. Organinėms atliekoms skaidantis, fosforo, azoto ir kitų elementų kiekis dar labiau didėja. Išnykus ribojančiam veiksniai – azoto ir fosforo trūkumui – pradeda vešliai augti greitai besidauginantys dumbliai ir aukštesnieji augalai. Žolėdžiai nebepajėgia suvartoti visos pirminės produkcijos, ir organinės medžiagos perteklius nusėda į dugną. Vandens telkinys ima sparčiai želti, jo pakrantės dumblėja. Toks telkinio maisto medžiagų padidėjimas vadinamas eutrofikacija (Aplinkos apsaugos... 2013) (1.4 pav.).



1.4 pav. Eutrofikacijos proceso vandens ekosistemose schema (Pearl, 2006)

Eutrofikaciją patiria daugelis mūsų krašto upių ir ežerų. Vasarą, kai nusistovi palanki temperatūra ir pakanka Saulės radiacijos, užterštuose vandenyse prasideda staigus žaliųjų dumblių ir melsvabakterių dauginimasis, vadinamas vandens žydėjimu. Vandens žydėjimas yra pagrindinis eutrofikacijos požymis, kurio pasekmės labai nemalonios. Pirmą, keičiasi vandens telkinio estetinis vaizdas – vanduo darosi panašus į dvokiančią, žalią „sriubą“, dugno akmenys apauga siūliniais dumbliais, ir telkinys nebetinka poilsiui (Pocienė ir Pocius, 2008).

Dar vienas neigiamas veiksnys vandens ekosistemoms, kad vandens paviršiuje susidaręs tankus dumblių sluoksnis sulaiko Saulės spindulius, ir jie nebepasiekia apatiniame vandens sluoksnyje esančių milijardų dumblių organinio dumblo, kuriuo minta bakterijos. Kadangi jos kvėpuoja vandenyje ištirpusiu deguonimi ir turėdamos pakankamai maisto, sparčiai dauginasi, priedugnio sluoksnyje ima stigti deguonies kitiems organizmams. Pirmiausia pradeda dusti ir žūsta gilumoje gyvenančios žuvys. Pastaruosius dešimtmečius daugelio Europos regionų upėse, ežeruose ir požeminiuose vandenyse nuolat didėja nitratų koncentracija. Geriamajame vandenyje padidėjusi nitratų koncentracija kenkia žmonių sveikatai. Požeminių, paviršinių bei jūrų vandenų tarša nitratais daugelyje šalių tampa viena iš pagrindinių aplinkosaugos problemų. Išplaunamų iš dirvožemio nitratų kiekį lemia daug veiksnių. Pagrindinis – žemės ūkio intensyvinimas ir specializavimas. Didelis pavojus kyla gausiai naudojant neorganines azoto trąšas. Lietuvoje amonio azoto koncentracija mažėja, tačiau nitratų azoto koncentracija upių vandenyje išlieka gana pastovi (Aplinkos būklė, 2005).

Taršos nitratais rizika atsiranda tada, kai greta požeminio ar paviršinio vandens telkinio vykdoma intensyvi žemės ūkio veikla. Nemažai iš dirvožemio išplaunamų nitratų susidaro ne tik iš neorganinių nitratinų trąšų, nitrifikuojantis amonio trąšoms, bet ir mineralizuojantis organinėms trąšoms bei humusui (Pocienė ir Pocius, 2008).

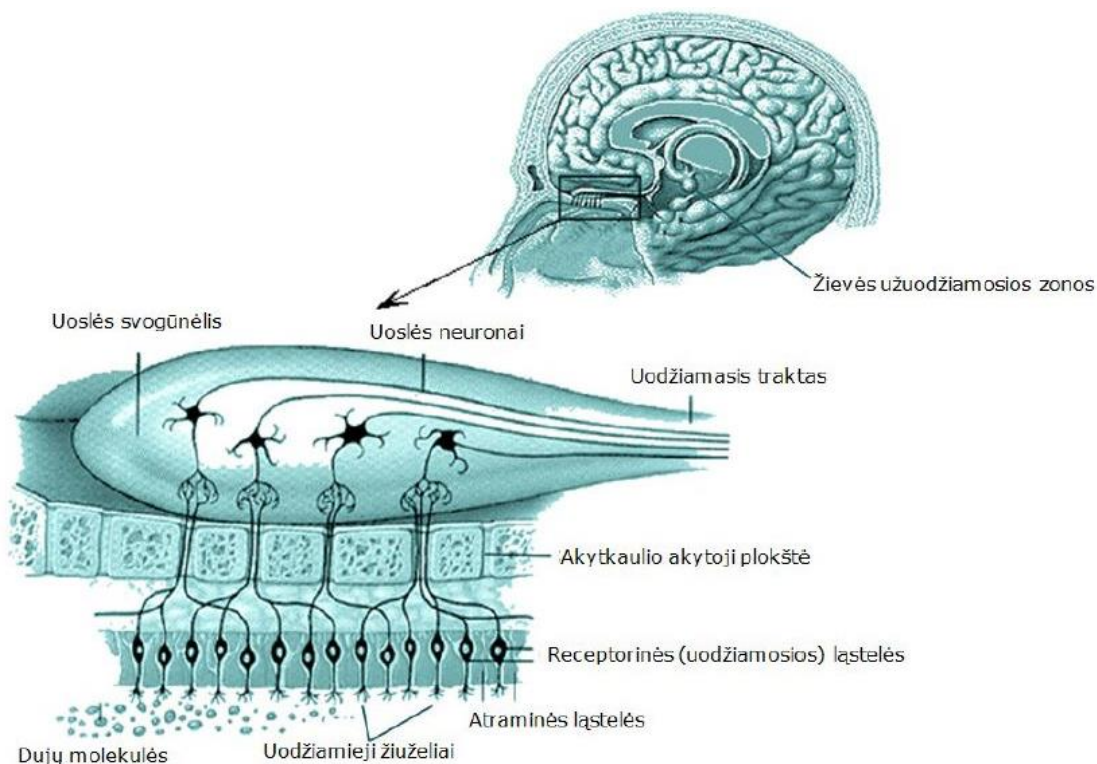
Uždarytų telkinių užteršimas yra žymiai pavojingesnis nei pratekančio vandens, kuris nuolatos intensyviai maišosi ir natūraliai pasipildo deguonimi. Į stovintį vandenį patekę nitratai ir fosfatai paspartina paprasčiausios augalijos augimą, kuri pūdama sunaudoja daug deguonies, išskiria sieros vandenilį ir taip suardo biologinį procesą, pablogėja vandens kokybė, žūsta jo fauna.

1.3.2. Poveikis žmogaus organizmui

Įvairūs kvapai gali neigiamai paveikti visuomenės sveikatą bei gyvenimo kokybę, tačiau tai nereiškia, kad cheminė medžiaga ar medžiagų mišinys visuomet yra tiesiogiai pavojingas žmogaus sveikatai.

Kvapų problemos sudėtingumas kyla dėl juslinio kvapo pobūdžio. Evoliucijos požiūriu uoslė yra vienas iš seniausių pojūčių, leidžiantis ieškoti maisto, atpažįstantis pavojų ar bendravimą: žmogaus uoslė yra apsauginis jausmas, nes jis leidžia nustatyti galimas ligas ar infekcijas, atsižvelgiant į kvapo malonumą/nemalonumą. Kvapai yra šviesos ir mažų molekulių mišiniai, kurie, sąveikaudami su įvairiomis žmogaus jutimo sistemomis, taip pat labai mažomis koncentracijomis įkvepiamame ore, gali skatinti anatominę reakciją: patiriamas suvokimas yra kvapas (Brattoli at al., 2011).

Organas, suteikiantis galimybę užuosti, yra nosis. Nosies ertmės viršuje yra gleivinės uodžiamoji sritis, ji dengia nosies pertvarą ir viršutinąją viršutinės nosies kriauklės dalį. Šią sritį sudaro nuo 10 iki 30 milijonų receptorinių (uodžiamųjų) ląstelių, kurių kiekvienos į paviršių atsisukusiame gale yra apie dešimt žiuželių, sudarančių tinklą gleivinės dangoje (1.5 paveikslas). Uoslės receptorių sritis yra ant žiuželių paviršiaus membranos.



1.5 pav. Kvapo suvokimas (Keblas ir kt., 2013)

Smegenys, dirbdamos kartu su nosimi, sukuria tai, ką kiekvienas supranta kaip kvapą. Kvapo suvokimas prasideda nosies ertmėje, kurioje yra daugybė specialių receptorių. Kai kvapo molekulė patenka į sistemą, prisitvirtina prie vieno ar kelių receptorių, kurie atitinka jos formą. Priklausomai nuo molekulės, ji gali pritapti prie vienos ar kelių formų receptorių. Kai smegenys signalą sugeneruoja, uodžiantysis asmuo pajunta kvapą.

Kvapas yra sudėtingas cheminis pojūtis, kurį kontroliuoja daugybė genų, kvapo receptorių ir natūralių žmonių populiacijos pokyčių (Dietrich and Burlingame, 2019).

Kvapo suvokimas yra kvapo erzinimo prielaida. Paveikto žmogaus erzinimo reakciją taip pat nulemia neįsijusiniai kintamieji, tokie kaip asmenybės bruožai, požiūris į šaltinį, aplinkos fonas ir kt. (Keblas ir kt., 2013).

Įprastai žmogus geba užuosti apie 1 000 skirtingų kvapų, o specialistas – vertintojas iki 17 000 kvapų, tačiau galimi ir tokie atvejai, kai žmogus suvokia tik mažą kvapų dalį.

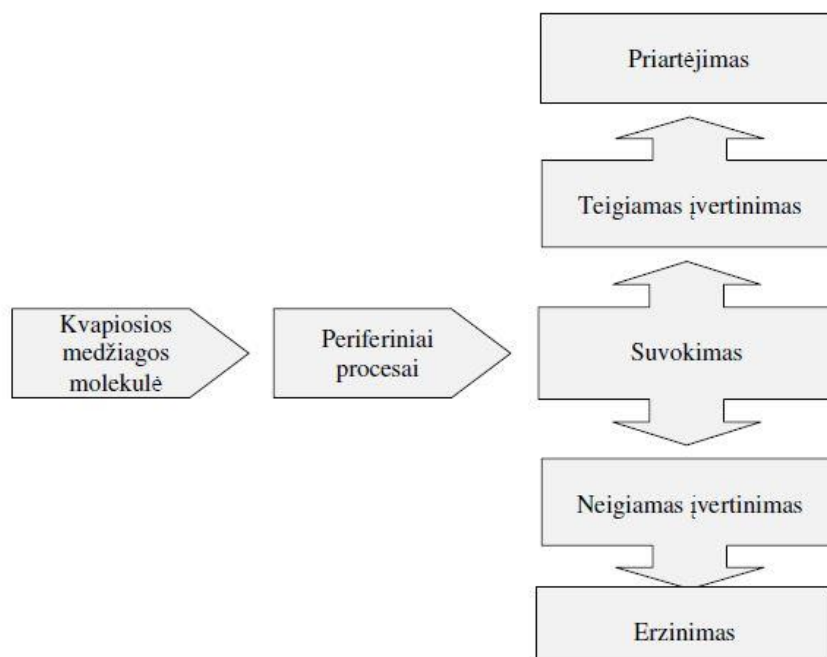
Manoma, kad mūsų kvapų deskriptorių įvairovė priklauso nuo 300 kvapų receptorių genų, kurie koduoja žmogaus uoslės sistemą; kvapo receptoriai yra suskirstyti į 172 subkategorijas (Dietrich and Burlingame, 2019).

Daugumos kvapus sukeliančių cheminių medžiagų kvapo pajautimo koncentracijos yra mažesnės nei nustatytos aplinkos oro cheminių medžiagų ribinės vertės, kurias viršijus gali pasireikšti kenksmingas poveikis žmogaus sveikatai. Tačiau, tiesiogiai nepadarydamas žalos sveikatai, kvapas vis gi gali sukelti antrinius simptomus – sukelti pykinimą, nemigą, dar kitaip vadinamą insomija ir diskomfortą. Labai stiprus kvapas gali dirginti nosį, gerklę ir akis. Žmonėms sergantiems astma ar kitomis kvėpavimo takų ligomis žmonėms sukelti ar paaštrinti šių ligų simptomus (Schiffman et al., 2000). Sinergiškai veikiant sieros vandeniliui ir amoniakui, greitai sutrinka uoslė, o per ilgesnę poveikio trukmę galimas inhaliacinis apsinuodijimas (Mačiūnas ir kt., 2012).

Vis dėlto praktikoje galimi keli kvapo poveikio variantai. Pirmas, kai kvapioji medžiaga yra labai mažos koncentracijos ir negalimas jos toksinis poveikis, kitas, kai kvapiosios medžiagos koncentracija aplinkoje yra didelė ir galimas jos toksinis poveikis, ir dar vienas –

kai kartu su kvapiaja medžiaga aplinkoje yra pavojinga sveikatai nekvapioji medžiaga, kuri turi didesnę įtaką sveikatai (Schiffman et al., 2000).

Nors kvapai gali sukelti nemigą, pykinimą ir kitus nemalonius pojūčius, žmonės, kurie nuolat jaučia kvapus, kartais prie jų pripranta ir gali jų nebejausti.



1.6 pav. Fiziologinis ir anatomicinis kvapo poveikis žmogui (Paliulis ir Zuokaitė, 2012)

Žmonės į nemalonius kvapus gali reaguoti ne tik psichologiškai, bet ir fiziškai. Kartais organizmo reakcija į nemalonų kvapą gali turėti tam tikrus fizinius negalavimus, kuriuos sukelia susierzinimas, t. y. fiziniai ligos simptomai yra psichologinės reakcijos į kvapus ir netoksinį suerzinimą. Įvairūs dirginantys kvapai gali sukelti galvos skausmą, slogą, akių dirginimą, gerklės skausmą ir kitus fizinius ligos požymius (Nimmermark, 2004).

1.4. Vandens kvapo ir skonio atsiradimo priežastys

Skonį ir kvapą vandenyje gali sukelti įvairios priemonės, tokios kaip organinės medžiagos, neorganiniai junginiai ar ištirpusios dujos. Šios medžiagos gali būti gaunamos iš natūralių, buitinių ar žemės ūkio šaltinių (DeZuane, 1997). Vandens skleidžiamas kvapas gali priminti žemės, žolės, žuvies, agurkų, pelėsių ar sručių kvapus. Savitą kvapą jam suteikia kai kurie cheminiai junginiai: vandenilio sulfidas (supuvusio kiaušinio), chloras, amoniakas, fenolis (medicininis, vaistų) ir kt. Žalieji dumbliai suteikia vandeniui žemės kvapą. Dezinfekuojant vandenį chloru, silpno kvapo junginiai (aminai, fenolis) gali virsti stiprų nemalonų kvapą turinčiomis medžiagomis (chloraminais, chlorfenoliu).

Vandens kvapas ir skonis nustatomi organoleptiškai, t. y. tyrėjų jutimo organais. Matavimas yra pusiau kiekybinis ir jį subjektyviai atlieka apmokyti specialistai arba bandytojų grupė, kurie pagal kvapą imasi mėginių atsitiktine tvarka. Jei atliekant jutiminę analizę aptinkamas kvapas, komisijos narių prašoma apibūdinti jį tokiais terminais, kaip žuvies, žemės, supuvusio kiaušinio arba vaistų (Gray, 2008).

Kvapo slenksčio vertė – pati mažiausia cheminės medžiagos koncentracija, kuriai esant 50 % kvapo vertintojų (ekspertų), vadovaudamiesi dinaminės olfaktometrijos metodu,

nustatytu LST EN 13725:2004/AC:2006 „Oro kokybė. Kvapo stiprumo nustatymas dinamine olfaktometrija“, pajunta kvapą. Pavyzdžiui – amoniako kvapo slenksčio vertė – 0,76 mg/m³, sieros vandenilio (vandenilio sulfido) – 0,00076 mg/m³, anglies sulfido – 0,0275 mg/m³.

Kadangi žmonių joslės yra skirtingos, kvapo ar skonio testams atlikti reikia pasitelkti dideles degustatorių grupes (Jankauskas, 2012). Priimamas daugumos sprendimas ir gali būti lyginama su etaloniniais mėginiais, kuriuose yra žinomų kvapių junginių. Jei reikia įvertinti intensyvumą, mėginys skiedžiamas vandeniu be kvapo, kol nebus galima aptikti kvapo. Šiuos rezultatus galima palyginti su standartiniais mėginiais, kurių sudėtyje yra kvapių junginių, kurių koncentracija yra žinoma, kad susidarytų išpūdis apie kvapą formuojančio junginio koncentraciją vandenyje (Gray, 2008).

Kvapo stiprumui įtakos turi ir vandens temperatūra, kas daro įtaką garavimo procesui. Garai yra iš skysčio išlėkusios molekulės: jei atomo kinetinė energija viršija skysčio paviršinę atomų ryšio energiją, jis palieka skystį. Didėjant temperatūrai, garavimas intensyvėja, nors garavimas vyksta nuolat ir bet kokioje temperatūroje. Aukštesnė temperatūra paspartina kvapo išsiskyrimą.

Amoniako lakumo dydį stipriai veikia pH. NH₃ (dujinis amoniakas) ir NH₄⁺ (vandeninis amonio jonas) yra pusiausvyroje esant maždaug 9 pH. Aukštesnis pH verčia daugiau NH₄⁺ patekti į dujų formą ir turi daug didesnį potencialą būti lakūs. Nors negalima išvengti amoniako lakumo, jo išsiskyrimą į atmosferą būtų galima sumažinti, manipuliuojant oro tiekimu, anglies ir azoto santykiu, pH, taip pat naudojant prevencines priemones, tokias kaip adsorbicija, cheminės transformacijos ir nusodinimo metodai (Zhang, 2008).

Vienokį ar kitokį skonį ar prieskonį vandeniui suteikia jame ištirpusios cheminės medžiagos. Chloridų (Cl⁻) jonai turi sūrų skonį, sulfatų (SO₄²⁻) ir magnio (Mg²⁺) jonai – kartų skonį. Tačiau kartų arba sūrų skonį pajusime tik tada, kai šių jonų koncentracijos vandenyje bus pakankamai didelės (~500 mg/l). Nemalonų skonį vandeniui suteikia didesnės geležies ir mangano jonų koncentracijos. Gerą skonį vandeniui suteikia jame esantys kalcio hidrokarbonatai.

1.6 lentelė. Skonį vandeniui suteikiančios medžiagos (Oram, 2020)

Skonis	Skonio sukėlėjas
Sūrumas	Didelis kiekis natrio
Šarminis skonis	Bendras ištirpusių kietųjų medžiagų kiekis
Riebalų, žuvies	Paviršinio aktyvumo medžiagos, mažas pH, didelis metalų kiekis
Metalo skonis	Neorganinės cheminės medžiagos, tokios kaip geležis (kai koncentracija viršija 0,004 mg/l), manganas (> 0,1 mg/l), varis (2–5 mg/l) ir cinkas (4–9 mg/l), kenksmingos bakterijos

Ne visada paprasta ir įmanoma nustatyti tiriamojo vandens kvapo ar skonio šaltinį (1.6 lentelė).

1.7 lentelė. Kvapus vandeniui suteikiantys cheminiai junginiai (Gray, 2008)

Kvapus	Kvapus skleidžiantys junginiai	Šaltinis
Dirvos, pelėsių	Geosminas, 2-metilizoborneolis, 2-izopropil-3-metoksi pirazino mucidinas, 2-izobutil-3-metoksi pirazinas, 2,3,6-trichloroanizolis	Aktinomicetai, melsvai žali dumbliai
Vaistų arba chlorofenolio	2-chlorfenolis, 2,4-dichlorfenolis, 2,6-dichlorfenolis	Fenolių chlorinimo produktai
Riebalų	Naftalenas, toluenas	Angliavandeniliai iš kelių nuotėkio, bituminiai įklotai vandens vamzdynuose
Supuvusio kiaušinio	Sieros vandenilis	Dumblių ir kitų vandens augalų irimas
Žuvies, virtų daržovių, supuvusių kopūstų	Dimetiltrisulfidas, dimetildisulfidas, metilmerkaptanas	Dumblių ir kitos augalijos skaidymas
Vaisingas, kvapnus	Aldehidai	Šalutiniai ozonavimo produktai

Išskiriamos bendros priežastys, dėl kurių vanduo gali įgauti nemalonus kvapus:

- **Nykstanti augalija.** Dumbliai ir kiti augalai, nykstantys ir yrantys vandenyje skleidžia žuvų, žolių nemalonus kvapus.
- **Pelėsiai ir aktinomicetai.** Šie organizmai skleidžia dirvos ar pelėsinus kvapus ir skonį. Jie dažniausiai randami ten, kur vanduo yra stovintis, nesimaišantis. Taip pat tada, kai vanduo yra šiltas. Dažnai toks vanduo aptinkamas didelių pastatų, biurų, vandentiekio sistemose.
- **Geležies ir sieros bakterijos.** Abi bakterijos išskiria nuosėdas, kurios suteikia vandeniui aštrius ir nemalonus kvapus.
- **Azoto junginiai.** Dažniausiai į vandenį patenka dėl žemės ūkio veiklos. Tai viena iš mineralinių trąšų sudedamųjų dalių. Azoto junginiai nitratų ir amonio junginių forma labai lengvai tirpsta vandenyje, todėl su požeminiais vandenimis yra nunešamas į upes. Daro įtaką vandens eutrofikacijai.
- **Geležis, manganas, varis ir cinkas.** Visi metalo korozijos produktai vandeniui suteikia gana kartaus skonio.
- **Pramoninės atliekos.** Daugelis pramonės atliekų ir šalutinių produktų gali suteikti vandeniui stiprų vaistinį ar cheminį skonį ar kvapą. Fenolio junginiai, kurie sudaro chlorofenolius chlorinant, yra ypatinga problema.
- **Chloras.** Ši medžiaga savaime nesukuria ryškaus kvapo ar skonio, nebent koncentracija vandenyje būtų labai didelė. vanduo būtų per didelis. Chloras vandenyje veiks su įvairiais junginiais, kad gautų chlorintus produktus, iš kurių daugelis vandeniui suteikia chloro skonį ir kvapą.

Daugiausia kvapo iš neapdoroto vandens ruošimo šaltinių yra susijusios su natūralios kilmės organinėmis medžiagomis, daugiausia iš dumblių ir (arba) ardančios augalijos. Rezervuaruose/vandens kaupyklose gali būti dideli kiekiai dumblių pasėlių, kurie nesukelia neigiamo poveikio vandens kokybei. Tačiau yra keletas nedažnų dumblių rūšių, gaminančių organinius šalutinius produktus, pavyzdžiui, eterinius aliejus, kurie gali sukelti aštrius ir

nemalonių kvapus, net ir tuo atveju, jei dumblių kiekis yra visai nedidelis. Kvapas susidaro, kai šios medžiagos patenka į vandenį, dažniausiai, kai dumbliai vandenyje žūsta (Gray, 2008).

Nustatyta, kad yra keturios pagrindinės dumblių rūšys, kurios suteikia vandeniui nemalonių kvapą:

1. Melsvadumbliai (*Cyanophyceae*). Svarbios gentys (grupės) yra *Anabaena*, *Anacystis*, *Aphanizomenon*, *Gomphosphaeria* ir *Oscillatoria*. Paprastai dėl jų atsiranda žoliniai kvapai, sustiprėjantys į beveik septinius kvapus, kai dumblių ląstelės vandenyje suyra. Kai kurie iš šių dumblių taip pat gali gaminti toksiškas medžiagas.
2. Diatomos (*Bacillariophyceae*). Svarbios gentys yra *Asterionella*, *Fragillaria*, *Melosira*, *Tabellaria* ir *Synedra*. Jie išskiria tam tikrus aliejus, suteikiančius vandeniui žuvies kvapą.
3. Daliadumbliai (*Chlorophyceae*). Gali skleisti žuvų ar žolių kvapą. Svarbios gentys yra *Volvox* ir *Staurastrum*.
4. Auksadumbliai (*Chrysophyceae*). Gali sukelti aštrų kvapą. *Uroglenopsis* gali sukelti labai stiprų žuvų kvapą, *Synura* sukuria lengvą agurkų kvapą, nestiprų žuvies ir ganėtinai intensyvų mėšlo kvapą.

Kvapus sukelia ne tik dumbliai: įsišakniję vandens augalai kitaip dar vadinami makrofitais. Yra manoma, kad jie taip pat gali būti skonio ir kvapo problemų šaltinis, susidarantis, kai augalija miršta ir pradeda skilti. Dažniausiai toks procesas vyksta sekliuose ežeruose ir rezervuaruose. Upių eutrofikacija taip pat gali sukelti panašių problemų. Kvapo ir skonio problemos, atsirandančios dėl dumblių, paprastai yra sezoninės ir laikinos, būdingos tik tam tikram metų laikui.



1.7 pav. Sunykę augalai vandens telkinyje (Pažinkime švariausio... 2020)

Dažniausiai pasitaikantis jaučiamas vandens kvapas yra nešvarūs ar žemiški kvapai. Paprastai juos sukelia aktinomicetai, o šiek tiek rečiau – melsvai žali dumbliai ir grybeliai. Jie siejami su ištekliais, paimtais iš žemumų upių, greičiausiai todėl, kad tokiose upėse paprastai gausu tinkamų organinių medžiagų ant kurių klesti šie mikroorganizmai. Įrodyta, kad kai kurie

dumbliai, kurie paprastai negamina kvapių junginių, tai daro, kai juose taip pat yra aktinomicetų, ypač mėlynai žalieji dumbliai. Pagrindiniai gaminami organiniai junginiai, sukeliantys bjaurius/žemiškus kvapus, yra geosminas ir 2-metilizoborneolis. Dimetiltrisulfidą taip pat gamina mėlynai žalieji dumbliai ir, nors jo kvapo slenkstis yra didesnis nei geosmino, jis skleidžia žolinį kvapą, kuris sustiprėja iki labai nemalonaus septinio/kiaulės kvapo, didėjant dumblių biomasės koncentracijai.

Fenoliai gali atsirasti vandenyje dėl natūralaus organinių medžiagų skilimo, nors dažniausiai jie yra susiję su pramonine tarša. Kai tokių yra, stiprus vaistinis (arba chlorfenolio) kvapas sklinda, kai vanduo chloruojamas.

Kaip minėta anksčiau, neorganinės medžiagos retai sukelia kvapo ar skonio problemų, nors druskingo skonio vanduo gali būti nemalonus, jei jis naudojamas gaminant arbatą ar kavą. Vanduo bus sūrus, jei chloridų yra 500 mg ar daugiau. Tai gali atsirasti požeminiuose vandenyse dėl perpumpavimo gręžinių, esančių netoli kranto, todėl gali prasiskverbti druskos tirpalas. Šį skonį taip pat gali pakenkti kitos požeminiame vandenyje esančios druskos, tokios kaip magnio sulfatas ir natrio sulfatas. Vanduo, praradęs deguonį (pvz., požeminiai vandenys) leidžia susidaryti sulfidui, kurio kvapas ir skonis yra nemaloniausias net esant mažesnei nei 0,5 mg koncentracijai. Geležis ir manganas turi būdingą kartų skonį ir gali atsirasti nemažu kiekiu tam tikruose požeminiuose vandenyse ir šaltiniuose (Gray, 2008).

1.5. Kvapų iš vandens pašalinimo būdai

Per šiuos penkis dešimtmečius pažanga suvokiant skonio ir kvapo epizodus buvo glaudžiai susijusi su pažanga kuriant naujas mėginių paruošimo technologijas kartu su vis didėjančiu atskyrimo, aptikimo bei identifikavimo metodų jautrumu (Bruchet, 2019).

Vandens kokybę lemia daugybė veiksnių. Ją apsprendžia ne tik vandens formavimosi geologinės sąlygos, bet ir geriamojo vandens ruošimas, vandentiekio skirstomojo tinklo, vartotojui priklausančio pastato ar teritorijos vidaus tinklo būklė, geriamojo vandens sunaudojimas, geriamojo vandens šaltinių apsauga nuo taršos. Tinkamas vandenyje esančių priemaišų ir teršalų pašalinimas yra labai svarbus norint užtikrinti vartojamo vandens kokybę.

Dažnai nemalonių kvapų naikinimui pasitelkiami cheminiai būdai. Dažniausiai cheminės medžiagos naudojamos siekiant kontroliuoti viena iš pagrindinių nemalonaus kvapo priežasčių – sieros vandenilį. Oksidatoriai (kalio permanganatas, vandenilio peroksidas, natrio hipochloritas), druskos (geležies chloridas, geležies sulfatas) ir jų junginiai naudojami siekiant sustabdyti kvapniųjų junginių susidarymą.

Jei sieros vandenilio koncentracija naudojamame vandenyje yra nedidelė, tokiu atveju yra naudojami oksidaciniai filtrai arba vanduo filtruojamas per smėlio filtrą. Jei sieros vandenilio koncentracija yra didelė, tada reikia stiprių oksidatorių ir vandens filtracijai naudojamos tokios medžiagos, kaip chloras ar kalio permanganatas. Blogą vandens kvapą galima sumažinti vandenį filtruojant per aktyvuotos anglies užpildą ar vandenį aeruojant.

1.5.1. Atvirkštinė osmozė

Atvirkštinė osmozė yra itin kompleksiškas, lankstus ir praktiškas vandens filtravimo procesas, nes vienu metu leidžia atlikti įvairių medžiagų filtravimą. Atvirkštinė osmozė dažniausiai renkama, kai vandenį reikia išvalyti nuo: geležies, mangano, magnio, chloro, kalcio, nitratų ir nitritų, naftos produktų, aromatinių angliavandenių, radioaktyvių ir sunkiųjų elementų bei kitų medžiagų ir įvairių bakterijų.

Šio proceso efektyvumas priklauso nuo:

- Vandens temperatūros;
- vandens pH lygio;
- cheminės sudėties;
- vandens tiekimo sistemos slėgio ir nuo medžiagos, iš kurios yra pagaminta filtravimo membrana.

Filtravimo membrana sukurta taip, kad praleistų vandenį ir sulaikytų vandenyje ištirpusius cheminius elementus, priemaišas ir kitus įvairius teršalus. Vandens filtravimo membrana tai ypač smulkaus porėtumo filtras, kuris gali pašalinti iki 98 % vandenyje ištirpusių įvairių medžiagų ir cheminių elementų. Vandens filtravimo membranos vienos poros dydis tesiekia vos 0,0001 mikrono.

Atvirkštinės osmozės proceso metu vanduo juda iš mažos koncentracijos srities, per filtravimo membraną, į didelės koncentracijos sritį. Atvirkštinės osmozės metu, vandens judėjimą sukelia dvi jėgos: osmosinis slėgis (atsiradęs dėl skirtingų vandens koncentracijų) ir išorės slėgis. Naudojant išorės slėgį, pakeičiama organinių junginių ir molekulių judėjimo kryptis, todėl tai ir vadinama atvirkštine osmoze. Atvirkštinės osmozės proceso metu įvairūs teršalai ir priemaišos sulaikomi vienoje filtravimo membranos pusėje, o išgrynintas vanduo itin lengvai perteka per membraną.

1.5.2. Vandens dezinfekavimas chloro pagrindu

Kvapo intensyvumas ir dominuojantis kvapiųjų medžiagų poveikis nustatomas naudojant atitinkamai skonio profilio analizę ir aktyvią kvapo vertę (Wang et al., 2018).

Kvapus, kylančius nuo vandens telkiniu, galima pašalinti pridedant chloro dioksido tirpalo tiesiai į kvapų skystį. Pirmiausia chloro dioksidas greitai oksiduoja dujų garus, ištirpintus skystyje, paversdamas juos oksiduota forma. Kai ištirpusios dujos oksiduojasi, padidėja chloro dioksido kiekis. Toliau chloro dioksidas oksiduoja mažos molekulinės masės junginius ir kadangi po to chloro dioksido kiekis didėja, didelės molekulinės masės junginiai yra oksiduojami taip pat. Dėl universalumo chloro dioksidas gali būti naudojamas visiems kvapų kontrolės procesams. Tačiau vandenilio peroksidui gali būti suteikta pirmenybė, palyginti su chloro dioksidu, dėl galimo chlorintų organinių junginių susidarymo.

1.5.3. UV vandens dezinfekcija

UV vandens dezinfekcija naudojama tais atvejais, kai vandenį reikia sterilizuoti nuo mikroorganizmų, kurių neveikia cheminės dezinfekcinės priemonės. Labai dažnai vanduo dezinfekuojamas chloro pagrindu, tačiau chloras nesunaikina visų rūšių bakterijų ir virusų, todėl efektyvesnei vandens sterilizacijai yra naudojama – UV vandens dezinfekcija.

UV vandens dezinfekciją atliekančios ultravioletinės lempos, dar vadinamos baktericidinėmis UV lempomis, kadangi jos itin veiksmingai sunaikina net iki 99,9 % visų žinomų rūšių mikroorganizmų ir įvairių virusų.

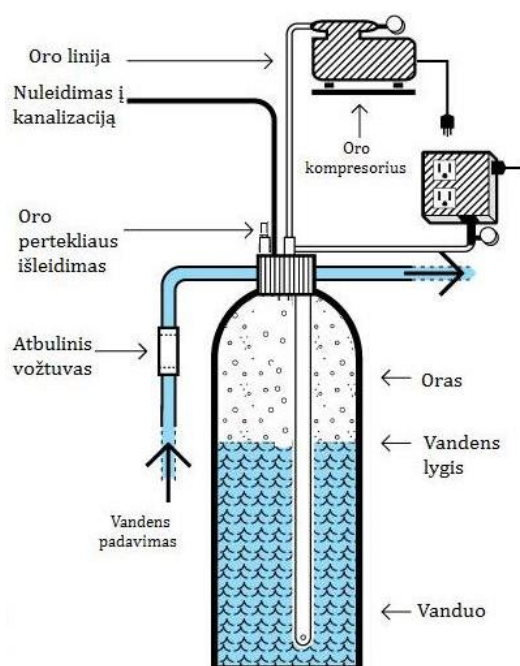
UV vandens dezinfekcija dažniausiai naudojama miesto vandens gerinimo sistemose, farmacijos ir kosmetikos pramonės šakose, atvirkštinės osmozės sistemose, karšto vandens ruošimo sistemose, legionelės prevencijai, žuvininkystės ūkiuose, sodininkystėje, laboratorijose, gydymo įstaigose bei maisto ir gėrimų gamybos pramonės šakose. Taip pat baseinų vandens dezinfekavimui ir sterilizavimui, nes šis vandens sterilizavimo būdas yra nekenksmingas aplinkai ir žmogaus sveikatai.

Atliekant UV vandens dezinfekciją, vandens dezinfekavimui ir sterilizavimui nereikia naudoti jokių cheminių medžiagų, dėl to nepakinta naudojamo vandens cheminės savybės, spalva ir skonis. Siekiant pagerinti vandens kokybę, prieš UV vandens dezinfekciją, taip pat galima atlikti pirminį vandens paruošimą, filtravimo būdų pašalinti geležį, manganą ir kitas mechanines priemaišas.

1.5.4. Kvapų šalinimo filtrai su oro aeracija

Oksidacinė talpa naudojama vandens pašalinimui geležies, mangano, sieros ir vandenilio sulfido (supuvusio kiaušinio kvapo) iš vandens. Oras yra galingas oksidatorius, tiek geležies ir vandenilio sulfite kiekiui pašalinti iš vandens. Jis greitai konvertuoja geležį ir sumažina vandenilio sulfidą, sierą, manganą, kuris yra lengvai pašalinamas iš vandens filtru.

Oksidacinės talpos veikimui naudojamas oro kompresorius.



1.8 pav. Kvapų iš vandens šalinimas oro aeracijos būdu – principinė schema

Virš aeracijos sistemos oras įsiveržia į vandenį, pašalinant geležies ir kitus junginius. Jame yra nedidelis oro kompresorius ir specialus rezervuaras, kuriame vyksta valymas. Automatiškai kontroliuoja ventiliacijos sistema, išleidžiamas perteklinis oras, o kai jo trūksta automatiškai jį paduoda. Šioje kolonoje vyksta vandens aeravimas ir vandenilio sulfido oksidavimas.

Oro kompresorius tiekia orą į rezervuarą ir suspausto oro formų kišenėje maždaug viršutiniame trečdalyje, bake. Kai vanduo patenka į baką, jis atsitrenkia į pertvarą (vamzdyje, prie angos galvos, tai vamzdis viduryje) ir purslais teka žemyn per suspausto oro kišenę. Vanduo toliau aeruojamas bake prieš jam išplaukiant iš ilgo stovo. Kai oro kompresorius yra įjungtas, vožtuvas atsidaro tuo pačiu metu, ir oro/vandens mišinys įeina į baką per vidurį.

Kompresorius ir ventiliacija iš kairės pusės kontroliuoja tos pačios oro grandinės seką, kai oro kompresorius veikia, ventiliacija yra atvira ir oras yra keičiamas. Kai kompresorius išsijungia, anga užsidaro ir suspaustas oras kišenėje išsilaiko. Oro grandinė, priverčia kompresorių išsijunkti. Aeracijos sistema įjungiamas, kai veikia oro kompresorius.

1.6. Kvapo nustatymo būdai

Kvapai ore tiriami jutiminiais, olfaktometrijos (kvapų stiprumo matavimo), cheminės analizės bei fizikiniais cheminiais (dujų chromatografija, spektroskopinė masės analizė) medžiagų, sukeliančių kvapus, tyrimo metodais (Zarra et al., 2009). Tiriant mėginio kvapą cheminiais bei fizikiniais metodais ne visada įmanoma nustatyti jį sukeliančios cheminės medžiagos koncentracijos dydį (kai kurių kvapiųjų cheminių medžiagų kvapas užuodžiamas jam dar nepasiekus koncentracijų, kurias įmanoma nustatyti objektyviais tyrimo metodais). Neretai pasitaiko atvejų, kai pašalinis oro kvapas sukeliamas LOJ (lakiųjų organinių junginių) mišinio. Dėl to dar labiau apsunkinamas cheminių medžiagų, sukeliančių kvapus, identifikavimas bei kvapų šaltinių nustatymas (Baltrėnas ir Ščupakas, 2007).

Visuomenės sveikatos priežiūroje kvapas yra lakios medžiagos ypatybė dirginti ir kitaip veikti uoslę. Paprastai, kvapas neegzistuoja be teršalo, kuris ir yra kvapo atsiradimo priežastis. Uoslė – vienas iš pojūčių, kuriais žmogus, jausdamas kvapus, gauna informaciją iš aplinkos. Kvapas yra apibūdinamas kaip organoleptinė savybė, kurią junta uoslės organas, įkvepiant tam tikrų lakiųjų medžiagų. Žmogaus nosį dengia olfaktorinis epitelis, susidedantis iš uodžiamųjų receptorių – sensorinių uoslės neuronų, įsiterpusių tarp juos palaikančių ląstelių. Uodžiamuoju gleivinėje yra įvairių cheminių receptorių, su kuriais jungiasi kvapiosios molekulės ir sukuria nervinius impulsus. Sukurtas elektrinis impulsas keliauja į uodžiamąjį stormenį (angl. olfactory bulb), kur surinkta kvapo informacija nervinėmis ląstelėmis perduodama į tolimesnę smegenų dalį (Raudytė, 2018).

Yra keletas skonio ir kvapo kokybės matavimo metodų ir labai nedaug taisyklių. Dažniausiai naudojama matavimo sistema yra bendras kvapo skaičius (TON) – metodas, pagrįstas kvapo išlikimu po praskiedimo. Kiti metodai apima skonio profilio analizę ir cheminių koncentracijų analizinį matavimą (Taste and Odor..., 2018).

Geriamojo vandens indikatorinė analizė „Kvapo slenkstis“, kuris turi būti „Priimtinas vartotojams ir neturi nebūdingų pokyčių“ (Juodkasis ir Kučingis, 1999). Lietuvos Respublikos maisto įstatymo 6 straipsnio 2 dalyje nurodoma, kad: „Draudžiama teikti į rinką gaminius, savo forma, kvapu, spalva, išvaizda, ženkliniu, pakuote, dydžiu ar kitaip panašius į maistą taip, kad vartotojai, ypač vaikai, galėtų būti klaidinami ir vartojant šiuos gaminius kaip maistą galėtų kilti pavojus sveikatai ar gyvybei“ (Lietuvos Respublikos... 2000).

1.6.1. Dujų chromatografija

Pagrindinis nemalonaus kvapo matavimo metodas yra dinaminė olfaktometrija, tačiau didesniųjų įmonių ar objektų atveju gali būti naudojamas dujų chromatografas. Kvapo pavyzdžio cheminei sudėčiai, medžiagos koncentracijai dujiniame ar skystame bandinyje nustatyti naudojami cheminiai bei fizikocheminiai analizės metodai, bet jie neapibrėžia tiriamo kvapo kokybės, todėl būtina naudoti ir olfaktometrijos metodą (Paliulis ir Zuokaitė, 2012).

Atsiradus poreikiui standartizuoti kvapų matavimo metodus, kai kuriose šalyse buvo sukurti standartai, kurių pagrindas – kvapų matavimas olfaktometrijos pagalba. Kvapų tyrimo standartas EN 13725:2003 „Oro kokybės nustatymas, nustatant kvapo koncentraciją dinaminės olfaktometrijos metodu“ unifikavo olfaktometrijos standartus 22-e Europos šalyse (Airija, Austrija, Belgija, Čekija, Danija, Didžioji Britanija, Graikija, Islandija, Ispanija, Italija, Liuksemburgas, Malta, Nyderlandai, Norvegija, Portugalija, Prancūzija, Slovakija, Suomija, Švedija, Šveicarija, Vengrija, Vokietija). Australija ir Naujoji Zelandija taip pat prisijungė, norėdama įdiegti naują standartą, identišką Europos standartui (Mačiūnas ir kt., 2011).

Šis Europos standartas apibrėžia dujinio mėginio kvapo koncentracijos objektyvaus nustatymo metodą, taikant dinaminę olfaktometriją dalyvaujant vertintojams ir kvapo, skleidžiamo iš taškinių šaltinių ir iš paviršinių šaltinių, iš kurių kvapas sklinda ar nesklinda už jų ribų, emisijos faktorių. Pirminis pritaikymas – pateikti bendrą pagrindą kvapų emisijoms Europos Sąjungos šalyse narėse įvertinti. Jis taikomas matuojant grynųjų medžiagų, nustatytų ir nenustatytų kvapiųjų medžiagų mišinių kvapo koncentraciją ore, taikant dinaminės olfaktometrijos metodą, dalyvaujant vertintojų, kaip kvapų jutikų, grupei. Matavimo vienetas yra europinis kvapo vienetas kubiniam metrui – OUE/m³. Kvapo koncentracija yra matuojama nustatant praskiedimo faktorių, reikalingą pasiekti aptikimo slenkstį. Kvapo koncentracija esant aptikimo slenksčiui iš esmės yra 1 OUE /m³. Kvapo koncentracija po to išreiškiama aptikimo slenksčio kartotiniu padauginimu. Matavimų ribos paprastai yra nuo 101 OUE /m³ iki 107 OUE /m³ (įskaitant praskiedimą imant mėginius) (Mačiūnas ir kt., 2011).

1.6.2. Vandens kvapo tyrimo nustatymo laboratorinis metodas

Kvapą sukelia vandenyje esančios lakiosios medžiagos, įvairūs jame vykstantys biologiniai, biocheminiai ir cheminiai procesai, organinių medžiagų aerobinis ir anaerobinis skaidymasis, pramonės bei buities nuotekos ir pan. Teoriškai grynas vanduo yra bekvapis. Pagal vandens kvapą galima spręsti apie jo cheminę sudėtį, užterštumo laipsnį.

Orgaleptiškai kvapas nustatomas imant vandens pavyzdžius arba laboratorijoje tuoj pat, kai atidaromas stiklainis. Į kolbą įpilama 2/3 talpos tiriamojo vandens, kolba uždengiama stiklu ir suplakama sukant ratu. Stiklas nukeliamas ir pauostoma.

Tiksliau kvapą galima nustatyti tiriamąjį vandenį kolboje pašildžius iki 50 °C temperatūros. Po to vanduo aušinamas iki 20 °C ir judinamas sukant ratu kolbą, nukeliama stiklo plokštelė ir uodžiant nustatomas kvapas bei jo intensyvumas.

Natūralūs kvapai apibūdinami remiantis 1.8 lentele: „Natūralių vandens kvapų klasifikacija“. Dirbtinis vandens kvapas lyginamas su panašiais žinomų chemikalų kvapais: fenolio, kamparo, jodoformo, benzino, sieros vandenilio ir kt. Kai vanduo dvokia supuvusiu kiaušiniu, atliekamas tyrimas sieros vandeniliui nustatyti: švino acetato šarminiu tirpalu suvilgyta filtrinio popieriaus juostelė įkišama į kolbos su pašildytu tiriamuoju vandeniu kaklelį, popierėlio galas prispaudžiamas kamščiu. Jeigu yra sieros vandenilio, kuris gali atsirasti yrant organinėms (iš jų feklalinės kilmės) medžiagoms, popierėlis rausvėja, nes susidaro švino sulfitas.

Kvapui nustatyti vandenyje paprastai trukdo sieros vandenilis ir laisvas chloras (jeigu ne jų kvapas nustatomas). Sieros vandenilio kvapas pašalinamas įlašinus kelis lašus 10 % kadmio acetato, o laisvam chlorui pašalinti įlašinami keli lašai 10 % natrio tiosulfato.

1.8 lentelė. Natūralių vandens kvapų klasifikacija

Vandens kvapai	Santrumpos	Kvapų apibūdinimas
Aromatinis	A	Gėlių, agurkų
Balų	B	Dumblo, pelkių
Puvėsių	Puv.	Fekalinio nutekamojo vandens
Medienos	M	Šlapių skiedrų, medžio žievės
Pelėsių	Pel.	Supelijusio, užsistovėjusio vandens
Žemės	Ž	Šviežiai suartos žemės, molio
Žuvų	Žuv.	Žuvų taukų, žuvies
Žolės	Žol.	Nupjautos žolės, šieno
Sieros vandenilio	H ₂ S	Supuvusio kiaušinio
Neapibrėžtas	N	Natūralus kvapas, neprimenantis nė vieno išvardytų kvapų

Tiek dirbtinių, tiek natūralių kvapų stiprumas/intensyvumas yra nustatomas remiantis penkių balų sistema (1.9 lentelė).

1.9 lentelė. Vandens kvapo įvertinimas penkių balų sistemoje

Kvapo intensyvumas	Balai	Papildomas apibūdinimas
Be kvapo	0	
Labai silpnas	1	Užuodžiamas tik patyrusio darbuotojo
Silpnas	2	Užuodžiamas, jei į tai kreipiamas dėmesys
Vidutinis	3	Lengvai užuodžiamas
Stiprus	4	Dėmesį atkreipia nemalonūs kvapas, dėl kurio nesinori gerti vandens
Labai stiprus	5	Kvapas toks stiprus, jog vandens neįmanoma gerti

20 °C temperatūros geriamojo vandens kvapas neturi būti stipresnis nei 2 balai, kitu atveju jis nėra tinkamas vartoti.

1.6.3. Dinaminė olfaktometrija

Nors žmogaus uoslės sistema vis dar laikoma svarbiausia ir efektyviausia kvapų vertinimo „analitinė priemonė“, objektyvesnių analizės metodų poreikis kartu su chemoelektroninių savybių turinčių medžiagų atradimu paskatino kurti jutikliais pagrįstus mašinų uoslę, galimai imituojanti biologinę sistemą (Brattoli at al., 2011). Dinamine olfaktometrija nustatomos atskirų teršalų ar jų mišinių užuodžiamos ribos ir kvapo pobūdis.

Olfaktometras – prietaisas, kuriame kvapiųjų dujų mėginys tam tikru santykiu praskiedžiamas neutraliosiomis dujomis ir pateikiamas vertintojams. Kvapo koncentracija yra matuojama nustatant praskiedimo faktorių, reikalingą pasiekti aptikimo slenkstį. Matavimo vienetai: Europinis kvapo vienetas OUE / m³ (LST EN 13725+AC).

Metodas gali būti taikomas matuojant grynujų medžiagų, nustatytų ir nenustatytų mišinių kvapo koncentraciją ore ar azote. Kvapų mėginiai gali būti paimti nuo skleidžiamo taškinio šaltinio ir nuo paviršinių šaltinių.

Paviršinių šaltinių atveju išmetami teršalai iš kietų ar skystų paviršių, kur jaučiami nemalonūs kvapai. Daugeliu atveju, nemalonių ir nepriimtinių kvapų sklidimas nuo paviršinių vandens telkinių sąlygoja mikroorganizmų ir cheminių junginių sudėtį vandenyje. Šie junginiai dažniausiai aptinkami gamybos nuotekomis, trąšomis, srutomis užterštuose nepratekančiuose vandens telkiniuose. Į vandenį patekę azoto junginiai, nitratai pagreitina vandens augalų augimą, kurie vėliau pūdami sunaudoja daug deguonies, išskiria sieros vandenilį ir taip suardo biologinį procesą, pablogėja vandens kokybė, išsiskiria nemalonūs kvapai.

Siekiant įvertinti kvapo intensyvumo lygį, mėginiams nuo paviršinio vandens šaltinio paimti naudojamas gaubtas (1.9 pav.).

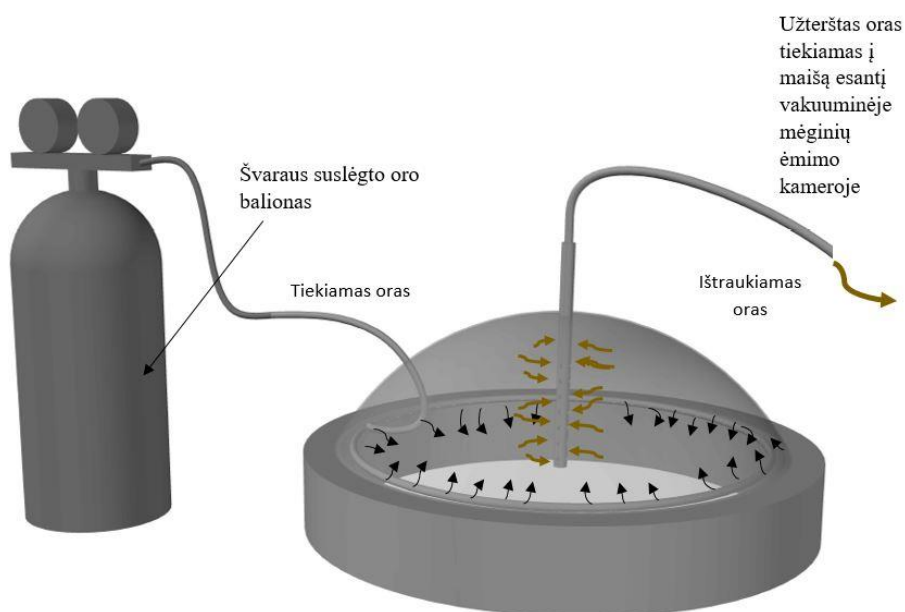


1.9 pav. Gaubtas oro mėginiui nuo vandens paviršiaus paimti (AC'SCENT flux... 2020)

Imant kvapo mėginį nuo paviršinio vandens telkinio, vandens paviršius yra uždengiamas metaliniu žinomo ploto gaubtu. Gaubte surenkamas dujų mėginys nuo $0,13 \text{ m}^2$ paviršiaus. Gaubtas vėdinamas žinomo tūrio srauto debito bekvapiu oru, todėl būtina užtikrinti, kad oras eitų per visą paviršių. Oro srauto greitis yra svarbus rezultatui parametras. Kvapo mėginiai surenkami prie gaubto ištekėjimo angos.

Tyrimo metu naudojama:

- Suslėgto oro balionas su bekvapiu oru;
- AC'SCENT gaubtas (1.9 pav.)
- vakuuminė mėginių ėmimo kamera (1.11 pav.)
- kvapo mėginio maišas.



1.10 pav. Principinė schema, užteršto oro kvapo mėginiui paimti (parengta autorės, 2020)

Per gaubto viršuje prijungtą žarnelę oras paduodamas tiesiai į vakuuminėje mėginių ėmimo kameroje esantį maišą.



1.11 pav. AC'SCENT gaubtas (A) ir vakuuminė kvapo mėginių ėmimo kamera (B)
(AC'SCENT products... 2016)

Gaubto AC'SCENT parametrai:

- Bendras gaubto skersmuo – 0,14 m³;
- Apimamas pasyvus paviršius – 0,13 m²;
- Svoris – 6 kg;

Kvapo mėginių transportavimas. Kvapo mėginiai nuo pasyvaus paviršiaus, turi būti pervežami ir laikomi esant žemesnei kaip 25 °C aplinkos temperatūrai. Siekiant išvengti kondensacijos, parenkama temperatūra virš mėginių rasos taško. Siekiant sumažinti iki minimumo fotochemines reakcijas ir difuziją, mėginiai taip pat turi būti dengiami, kad jų neveiktų tiesioginiai saulės spinduliai ar stipri dienos šviesa. Pervežami maišai su oro mėginiais patalpinami į kietus, nepraleidžiančius šviesos konteinerius, taip apsaugant nuo išorinio poveikio ir maišo pažeidimų. Mėginiai turi būti analizuojami kaip galima greičiau juos paėmus. Laiko tarpas tarp mėginio ėmimo ir matavimo ne ilgesnis nei 30 val. Kvapo mėginių transportavimas atliekamas vaduojantis standartu LST EN 13725:2004 Oro kokybė. *Kvapo koncentracijos nustatymas dinamine olfaktometrija.*

Senesniuose tyrimuose kalbama apie „statinių“ gaubtų, t. y. srauto kamerų naudojimą, kai nešančiųjų dujų ir išmetamųjų teršalų, iš kurių reikia paimti mėginius, maišymas nėra kryptinis, o nešančiosios dujos paprastai tiekiamos srautu. Galimas dujų greitis nuo 5 iki 24 l/min. Vienas trūkumas, susijęs su „statinių“ gaubtų naudojimu imant kvapus iš pasyvių paviršiaus šaltinių, yra tai, kad jie gali turėti įtakos dujų mainams, ypač dėl slėgio pokyčių gaubto viduje, ir taip pakeisti mėginio reprezentatyvumą. Kiti tyrimai įrodo, kad srauto kameros metodai yra susiję su kritinėmis paklaidomis dėl junginių nestabilumo kameroje (Feilberg et al., 2011).

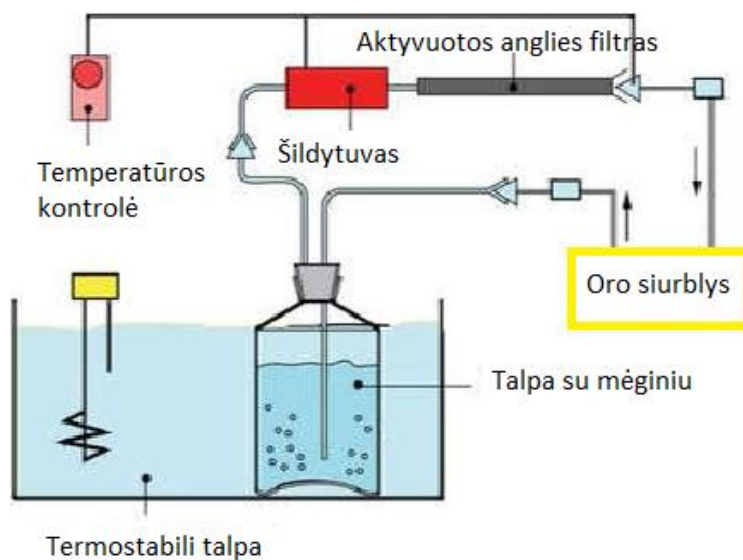
Pastaraisiais metais „dinaminiai“ gaubtai, t. y. „vėjo tuneliai“, kuriuose nešančiosios dujos nukreipiamos kryptiniu būdu, kad būtų imituojamas vėjo poveikis bandinio paviršiui, beveik visiškai pakeitė srauto kameras pasyvaus šaltinio kvapo mėginių ėmimui. Jie leidžia geriau apibūdinti natūralios ventiliacijos poveikį skleidžiamam kvapui (Hudson and Ayoko, 2008).

Vėjo tunelius galima valdyti skirtingais neutraliais oro srauto greičiais: didesnių srautų, sukuriančių oro greitį nuo 0,3 iki 1,0 m/s gaubto viduje, pranašumas yra tas, kad modeliuojamos tipiškos aplinkos sąlygos, kurios gali atsirasti ant paviršiaus (Capelli et al., 2013). Šio pasirinkimo trūkumas yra tas, kad tokie dideli oro srautai gali per daug praskiesti išmetamų teršalų kiekį į mėginius, todėl sunku įvertinti kvapo koncentraciją dinamine olfaktometrija. Dėl šios priežasties paprastai pirmenybė teikiama nedidelio greičio vėjo tuneliams, dirbantiems kelių centimetrų per sekundę oro greičiu gaubto viduje (pvz., 1–10 cm/s) (Frechen et al., 2004; Capelli et al., 2009).

Šie įtaisai yra pagrįsti tuo pačiu principu: gaubtu izoliuoti dalį spinduliuojančio paviršiaus, užpildyti neutralų (t. y. bekvapį) oro srautą ir galiausiai išmatuoti kvapo koncentraciją gaubto išleidimo angoje (Capelli et al., 2013).

1.6.4. Uždarosios kilpos metodas

Per pastaruosius du dešimtmečius buvo išrastas metodas lakiųjų organinių medžiagų koncentracijai nustatyti. „Uždarosios kilpos“ metodas (angl. closed-loop-stripping analysis) leidžia nustatyti kvapo slenksčius. Į termostabilią vandens vonią (45 °C) panardinamas 1 litro talpos buteliukas, kuriame tiriamasis vanduo ir sujungiamas vamzdeliais „uždara kilpa“. Oro siurblys cirkuliuoja kilpoje esantį orą 1 l/min. debitu. Oras eina per stiklinį vamzdelį panardintą į buteliuko dugną su skysčiu, taip sukurdamas smulkius burbuliukus, tokiu būdu iš vandens pašalinami lakieji junginiai. Į „uždarą kilpą“ įstatomas filtras, kuriame yra 1,5 mg aktyvuotos anglies t. y. adsorbento, kad adsorbuotų LOJ. Anglies filtras dedamas po šildytuvo, palaikančio 55–60 °C oro temperatūrą, kad būtų išvengta vandens kondensacijos filtre (Watson et al., 2019).



1.12 pav. „Uždarosios kilpos“ metodas (Watson et al., 2019)

Šis metodas leidžia aptikti žemą lengvųjų angliavandenilių, tokių kaip benzinas, kiekį vandenyje.

1.7. Pirmojo skyriaus išvados

1. Didėjant pramonės produkcijos apimtims, formuojantis naujoms pramonės šakoms, suvartojama vis daugiau vandens išteklių, todėl generuojami vis didesni nuotekų kiekiai, kurie prisideda prie azoto junginių patekimo į paviršinius vandens telkinius.
2. Organiniai junginiai, ypač sieros ir azoto, mikroorganizmai – sąlygoja vandens vartojimui nepriimtina vandens kvapą ir skonį, bei perspėja apie vandens netinkamumą maistui.
3. Didėjant skysčio temperatūrai, didėja jo kinetinė energija ir todėl spartėja garavimo procesas, dėl kurio aukštesnėje temperatūroje greičiau užuodžiamas sklindantis kvapas.
4. Vanduo gali skleisti žemės, pelėsių, srutų, supuvusio kiaušinio ar kitus kvapus, kurie priklauso nuo jame ištirpusių priemaišų.
5. Tinkamas vandenyje esančių priemaišų ir teršalų pašalinimas yra labai svarbus norint užtikrinti vartojamo vandens kokybę.
6. Juslinė ir cheminė analizė, užteršto vandens rizikos vertinimas, tinkamas vandens valymas yra pagrindiniai aspektai kvapo ir skonio kontrolei vykdyti.

2. KVAPO IR AZOTO JUNGINIŲ KONCENTRACIJOS NUSTATYMO METODAI

Šiame skyriuje pateikiama informacija apie taikomus metodus, tyrimų eigą ir naudojamus prietaisus.

2.1. Vandens kvapo tyrimas dinaminės olfaktometrijos metodu

Dinaminė olfaktometrija yra kvapo koncentracijos matavimo metodas, kuris atliekamas naudojant dujų srauto skiedimo įrenginį – dinaminį olfaktometrą. Kvapo mėginys skirtingais santykiais skiedžiamas ir sumaišomas su švariu oru ir po to pateikiamas vertintojų grupei, šių vertinimas registruojamas programinės įrangos pagalba.

2.1.1. Dinaminis olfaktometras

VGTU, Aplinkos apsaugos instituto kvapų tyrimų laboratorija nuo 2011 m. naudoja dinaminį olfaktometrą „AC‘SCENT® International“.

Olfaktometras yra oro maišymo ir skiedimo įrenginys, skirtas kvapiųjų oro bandinių slenkstinių verčių nustatymui. Įrenginys sumaišo kvapnius oro bandinius su švariu oru tiksliai parinktais skiedimo santykiais (2.1 lentelė) ir pateikia sumaišytą orą kvapo vertintojui. Kiekvienam vertintojui pateikiamas atskiestas bandinio oras bei švarus oras per uostymo kaukę ir tada vertintojas priima atitinkamus sprendimus naudodamas reikiamus atsakymo fiksavimo mygtukus.



2.1 pav. Olfaktometras „AC‘SCENT® International“ (Kebblas ir kt., 2013)

Šiame tyrime naudojamas olfaktometras „AC‘SCENT“ (2.1 pav.) turi 14 skiedimo lygių ir tam tikrais santykiais skiedžia užterštus mėginius ir pateikia vertintojų grupei uostyti.

Olfaktometro oro tiekimo greitis vertintojui yra 0,25 m/s. Bandinio vertintojui tiekimo laikas reguliuojamas nuo 1 iki 60 sekundžių, parenkamas 10 sekundžių. Oras tiekiamas

išdžiovintas ir išvalytas anglies filtrais esančiais olfaktometre. Dinaminio olfaktometro matmenys: plotis: 61 cm, gylis: 61 cm, aukštis: 138 cm. Svoris – 160 kg. Duomenys pateikiami tiesioginio pateikimo LCD ekrane (2.2 pav.).



2.2 pav. Olfaktometro „AC'SCENT® International“ informacija LCD ekrane (autorės nuotrauka, 2021)

Duomenys gali būti apdorojami rankiniu arba realaus laiko kompiuteriniais skaičiavimais. „AC'SCENT® DataSense™ Olfactometry“ programinė įranga yra skirta automatiniam duomenų surinkimui, rezultatų apskaičiavimui ir duomenų bazės kūrimui. Kiekvienam vertintojui pateikiamas atskiestas mėginio oras tolimesniam tyrimui.

2.1 lentelė. AC'SCENT olfaktometro mėginių skiedimo lygiai

Skiedimo lygis/ kanalo Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Skiedimas (kartai)	54054	32258	16393	8000	3984	1980	990	499	249	118	58,8	32,3	15,9	7,8
Geometrinis vidurkis	76444	41757	22996	11452	5646	2809	1400	703	352	171	83	43,6	22,6	11,2

Taikant priverstinio pasirinkimo metodą vertintojų grupės narių prašoma nurodyti kvapiojo aptikimo vietą a) ir pasakyti, ar jie nurodė šią vietą spėdami (G), ar numatydami (D), ar įsitikinę (R). Iš „pasirinkto rezultato“ ir „tikrumo“ lygio gaunamas vertintojo atsakas dėl kiekvieno pateikimo: MELAS arba TIESA (2.2 lentelė).

2.2 lentelė. Rezultatų gavimo iš vertintojų grupės stebėjimų, gautų priverstinio pasirinkimo metodu, sąrašas (AC'SCENT products..., 2016)

Atsakas	Rezultato kodas	Pasirinkimo rezultatas	Tikrumas
	0	Joks	Joks
MELAS	1	Klaidingas	Spėjimas (G)
MELAS	2	Teisingas	Spėjimas (G)
MELAS	3	Klaidingas	Numanymas (D)
MELAS	4	Teisingas	Numanymas (D)
MELAS	5	Klaidingas	Įsitikinimas (R)
TIESA	6	Teisingas	Įsitikinimas (R)

Vertintojas privalo atlikti pasirinkimą – pastatyti rankenėlę toje pozicijoje, kurioje jo manymu buvo pateiktas kvapas. Vertintojų pasirinkimai yra pateikiami tyrimo administratoriui

ekrane, administratorius privalo pasirinkti, ar jis sutinka su sprendimu. 3 lemputės esančios ant ekrano nurodo galimus pasirinkimus: spėjimas (G), numanymas (D) ir įsitikinimas (R).

2.1.2. Bekvapio oro talpos

Švarus bekvapis oras olfaktometrinei analizei imamas iš sintetinio oro baliono į mažo laidumo talpas (maišus), pasižyminčias maža dujinių teršalų adsorbcija. Olfaktometrijai naudojamos medžiagos turi pasižymėti šiomis savybėmis:

- turi būti bekvapės, t. y. medžiagos neturi suteikti kvapo mėginiui;
- turi būti parinktos taip, kad būtų sumažinta iki minimumo fizikinė ir cheminė mėginio komponentų ir mėginio paėmimo medžiagų sąveika;
- turi būti mažai pralaidžios dujoms, kad būtų sumažinti iki minimumo mėginio nuostoliai dėl difuzijos.

Naudojamos talpos – polietilentereftalato (PET) Nalophan maišai. Medžiagų tinkamumas patikrinamas įvertinus, ar jos yra bekvapės ir ar jose galima išlaikyti minimaliai nepakitusį kvapiųjų junginių mišinį nustatytą laiką.



2.3 pav. Nalophan maišas (Nalophan sampling... 2021)

Dažniausiai naudojami „Tedlar TM“ ar „Nalophan TM“ mėginių ėmimo talpos. Maišai prapučiami bekvapiu oru, kad esantys kvapai pasišalintų (Brattoli et al., 2011).

Foninės talpų medžiagos kvapo koncentracijos nustatomos, pripildžius mažiausiai 3 iš tikrinamos medžiagos padarytas neutralių dujų talpas ir palaikius 30 val. Po to, norint nustatyti kvapo koncentraciją, atliekamas kiekvienos talpos kvapo matavimas. Talpos medžiaga laikoma bekvape, jeigu visų tikrinamųjų maišų kvapo slenkstis negali būti išmatuotas arba didžiausia nustatyta šių maišų kvapo koncentracija yra mažesnė nei mėginių, kurie bus laikomi maišuose.

Šiame darbe kaip bekvapio oro talpos naudojami 10 litrų talpos Nalophan maišai (2.3 pav.).

2.1.3. Kvapų tyrimų laboratorijos patalpa

Kvapo koncentracijos matavimai ir analizė atliekama stacionarioje kvapų tyrimų laboratorijoje, Vilniaus Gedimino technikos universiteto, Aplinkos apsaugos institute. Laboratorijoje bekvapė aplinka užtikrinama su joje įrengta kondicionavimo ir vėdinimo sistema su specialiais filtrais. Įjungus vėdinimo sistemą, patalpos oras valandos laikotarpyje pasikeičia 4 kartus. Užtikrinama, kad kvapų matavimo patalpoje nebūtų temperatūros svyravimų kvapo mėginių tyrimų metu ir patalpos temperatūra neviršytų 25 °C. Kontroliuojama ir stebima, kad triukšmas, tiesioginiai saulės spinduliai ir kiti šviesos šaltiniai neblaškytų ir netrukdytų vertintojams.

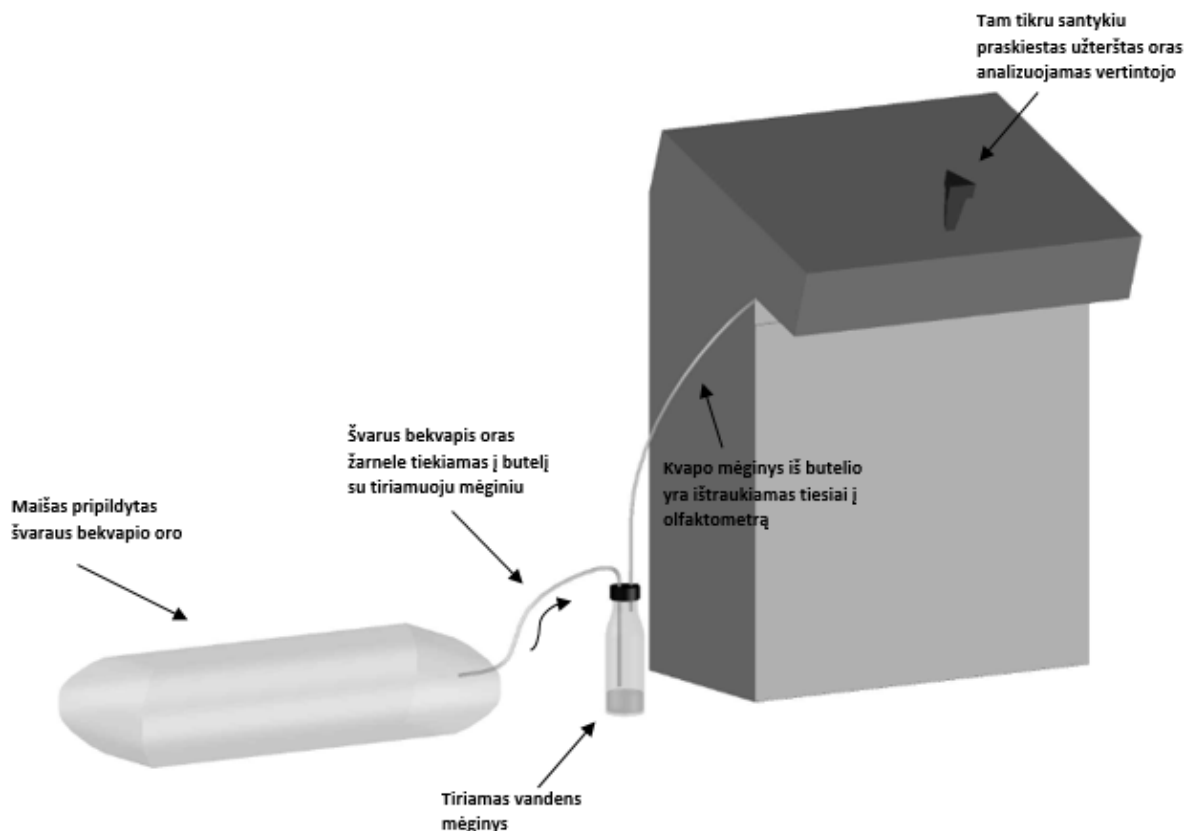
2.2. Mėginių paruošimas

Laboratorinėmis sąlygomis dejonizuotas bekvapis vanduo yra „užteršiamas“ skirtingomis $\text{NH}_4\text{-OH}$ koncentracijomis. Naudojamas $\text{NH}_4\text{-OH}$ 35,04 g/mol 25 % vandeninis tirpalas.

Atliekant laboratorinį tyrimą, naudojant pasirinktą teršiančiąją medžiagą, pagaminti skirtingomis koncentracijomis užteršto vandens mėginiai, kurie lyginami tarpusavyje nustatant priklausomybę tarp teršalų ($\text{NH}_4\text{-OH}$) koncentracijos ir mėginio skleidžiamo kvapo intensyvumo.



2.4 pav. 500 ml stikliniai buteliai su dangteliuose įrengtomis žarnelėmis (autorės nuotrauka, 2020)



2.5 pav. Laboratorijoje užteršto vandens kvapo tyrimo principinė schema (parengta autorės, 2021)

Stiklinio butelio dangtelyje įtvirtinta žarnelė (2.4 pav.) nuvesta iki skysčio paviršiaus, per kurią iš maišo, pripildyto švaraus bekvapio oro, oras keliauja į butelį su tiriamuoju ($\text{NH}_4\text{-OH}$) mėginiu. Kita žarnelė užteršto mėginio oras keliauja į dinaminę olfaktometrą (2.5 pav.).

2.3. Kvapo tyrimo rezultatų analizė

Mėginių tyrimų rezultatų analizė atliekama remiantis LST EN 13725:2004/AC:2006 standartu *Oro kokybė. Kvapo koncentracijos nustatymas dinamine olfaktometrija*.

Įvykdžius tyrimus dinaminės olfaktometrijos metodu, atliekama gautų rezultatų analizė:

- Apskaičiuojami skiedimų geometriniai vidurkiai visiems (14-ai) kanalų;
- Apskaičiuojami individualiojo slenksčio įverčių geometriniai vidurkiai Z_{ITE} 2 ir 3 ciklams;
- Atliekamas pirmasis retrospektyvusis patikrinimas. Retrospektyvusis patikrinimas atliekamas parametro ΔZ , individualiojo slenksčio įverčio Z_{ITE} ir visų individualiojo slenksčio įverčių geometrinio vidurkio Z_{ite} santykio pagrindu:

Jeigu $Z_{ITE} \geq \bar{Z}_{ITE}$, tai

$$\Delta Z = \frac{Z_{ITE}}{\bar{Z}_{ITE}} \quad (2.1)$$

ir jeigu $Z_{ITE} < \bar{Z}_{ITE}$, tai

$$\Delta Z = -\frac{Z_{ITE}}{\bar{Z}_{ITE}} \quad (2.2)$$

Jeigu paaiškėja, kad kaž kurios grupės nario ΔZ yra už kriterijaus $-5 \leq \Delta Z \leq 5$ ribų, vertintojų grupės nario, kurio ΔZ yra didžiausias rezultatas atmetamas. Atliekamas antrasis retrospektyvusis patikrinimas, vėl patikrinus ΔZ visos vertės turi būti intervale nuo plus 5 iki minus 5;

- Apskaičiuojama ištirto mėginio kvapo koncentraciją C_{od} :

$$C_{od} = Z_{ITE,pan} \times 1 \frac{OU_E}{m^3} \quad (2.3)$$

Pasyviems kvapo šaltiniams taikomas specifinis kvapų emisijos srautas SOER – $OU_E/m^2/s$. Jis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$SOER = Q_{air} \cdot \frac{C_{od.}}{A_{base}} \quad (2.4)$$

Čia:

Q_{air} – paduodamo sintetinio (bekvapio) oro debitas į gaubtą, m^3/s ;

C_{od} – nustatyta kvapo koncentracija, OU_E/m^3 ;

A_{base} – kvapo paėmimo paviršiaus plotas, m^2 .

Žinant kvapo koncentraciją, paviršiaus plotą nuo kurio imamas kvapo mėginys ir oro debitą apskaičiuojamas kvapų emisijos srautas ($OU_E/m^2/s$). Kvapo emisijų srauto skaičiavimų rezultatai pateikiami 3.2 lentelėje.

Taip pat pasyviems kvapo šaltiniams (pvz.: neaeruojamas skysčio paviršius) taikomas kvapų emisijos srautas OER – OU_E/s . Jis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$OER = SOER \cdot A_{em} \quad (2.5)$$

Čia:

$SOER$ – specifinis kvapų emisijos srautas, $OU_E/m^2/s$;

A_{em} – kvapo šaltinio (pvz.: vandens ar vandens telkinio) paviršiaus plotas, m^2 .

Žinant kvapo emisijos srautą (*angl. Specific Odour Emission Rate (SOER)*) ($OU_E/m^2/s$) ir kvapus skleidžiančio objekto, pvz., vandens telkinio paviršiaus plotą (m^2) galima apskaičiuoti kvapus skleidžiančio šaltinio emisijos srautą OU_E/s . Tokie skaičiavimai naudingi norint nustatyti kokia skleidžiama kvapo tarša į aplinką bei preliminariai identifikuoti galimą kvapo sklaidimo kryptį.

2.4. Bendrojo azoto tyrimo metodika

Kai vandens mėginiai yra užteršti vienu žinomu azoto junginiu ($\text{NH}_4\text{-OH}$), iš nustatytos bendrojo azoto (N_b) koncentracijos tirpale, galima suskaičiuoti $\text{NH}_4\text{-OH}$ koncentraciją vandeniniame tirpale.

Shimadzu TOC–VCSV analizatorius (2.6 pav.) skirtas bendrosios anglies (BA) ir bendrojo azoto (BN) koncentracijai mėginiuose nustatyti.



2.6 pav. Shimadzu TOC–VCSV analizatorius (autorės nuotrauka, 2021)

Shimadzu analizatorių sistemą sudaro šie blokai:

- TOC-VCSN – analizatorius;
- TNM-1 – azoto nustatymo blokas;
- ASI-V – automatinė skysto mėginio paėmimo sistema.

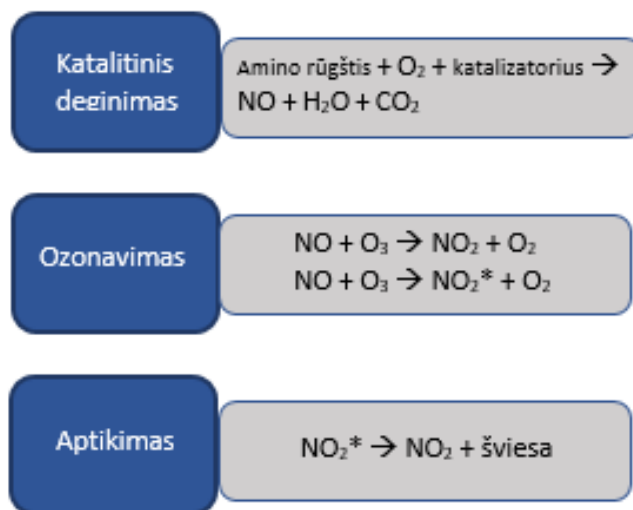
Bendrojo azoto (N_b) tyrimo eiga

30 min. prieš pradedant tyrimą įjungiamas analizatorius ir azoto nustatymo blokas bei paleidžiamos nešančiosios dujos. Darbas pradedamas kai analizatorius parodo, kad galima atlikti analizę. Mėginiai pilami į 20 ml talpos specialius mėgintuvėlius ir užsukami specialūs dangteliai. Mėgintuvėliai su mėginiais sudedami į automatinės skysto mėginio paėmimo sistemos būgną iš eilės nuo 1 ir uždengiami dangčiu (2.7 pav.).



2.7 pav. Shimadzu skysto mėginio paėmimo būgnas su analizuojamais mėginiais (autorės nuotrauka, 2021)

Toliau atliekamas mėginių analizavimas – bendrojo azoto (N_b) nustatymas. Mėginiai, kuriuose yra azoto junginių, degdami $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje suyra iki azoto monoksido (NO). NO dujos reaguoja su ozonu ir sudaro azoto dioksido (NO_2) ir sužadinto azoto dioksido (NO_2^*) derinį. Kai NO_2^* grįžta į pagrindinę būseną, jis skleidžia spinduliuotę, kuri matuojama fotoelektriniu būdu. Detektoriaus signalas sukuria smailę, proporcingą azoto koncentracijai mėginyje. Bendrojo azoto analizės reakcijos procesas pateiktas 2.8 paveiksle.



2.8 pav. Bendrojo azoto reakcijos procesas (Measurement of... 2020)

Siekiant gauti tikslesnius rezultatus, kiekvienam mėginiui atliekami 3 matavimų pakartojimai.

2.5. Kvapo slenksčio nustatymas

Atliekant eksperimentinį tyrimą, naudojama pasirinkta teršiančioji medžiaga ($\text{NH}_4\text{-OH}$), pagaminti skirtingomis koncentracijomis užteršto vandens mėginius. Bendras mėginio tūris – 200 ml.

Tyrimui naudojama:

- Vandens vonelė su temperatūros termostatu;
- Termometras;
- Laboratoriniai buteliai (500 ml) su tiriamaisiais mėginiais (mėginio tūris – 200 ml).

2.3 lentelė. Tiriamojo mėginio vandens kvapo slenkščio nustatymas

Tiriamojo mėginio (NH ₄ -OH) kiekis atskiestas iki 200 ml	Skiedimo lygis, kartai (angl. TON)	Tiriamojo mėginio (NH ₄ -OH) kiekis atskiestas iki 200 ml	Skiedimo lygis, kartai (angl. TON)
200	1	12	17
140	1,4	8,3	25
100	2,0	5,7	35
70	2,8	4,0	50
50	4,0	2,8	70
35	5,7	2,0	100
25	8,3	1,4	140
17	12	1,0	200

Apskaičiuojamas kvapo slenkstis:

$$\text{TON} = (A+B)/A \quad (2.6)$$

Čia:

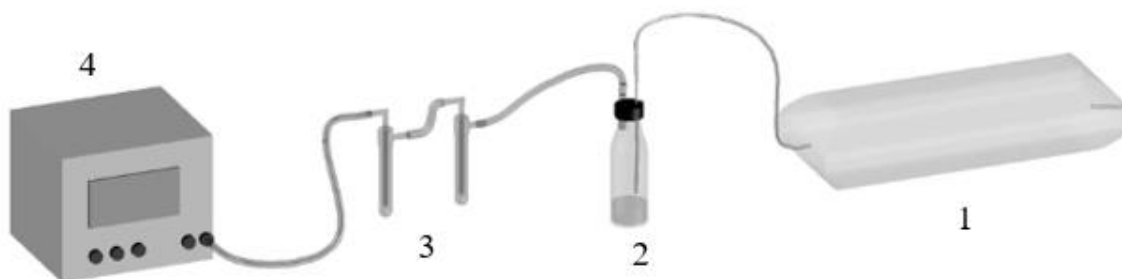
A – analizuojamojo mėginio tūris su kvapu;

B – gryno vandens tūris be kvapo.

Buteliai su analizuojamais mėginiais sudedami į vonelę ir laikomi 20, 30, 40, 60 °C temperatūroje. Išėmus iš vonelės mėginiai uostomi nuo neužteršto vandens, skiedimo mažėjimo tvarka. Kvapo slenkstis nustatomas tada, kai užuodžiamas pirmasis mėginys ir paskaičiuojamas geometrinis vidurkis tarp užuosto mėginio skiedimo lygio ir prieš jį buvusio mėginio skiedimo lygio.

2.6. Amoniako garų koncentracijos tyrimas

Amoniaku užterštas oras siurbiamas per du nuosekliai sujungtus sugeriamuosius indus užpildytus po 6 ml 0,01N HCl tirpalu. Sugeriamieji indai žarnelėmis sujungiami su aspiratoriumi. Kitas žarnelių galas jungiamas su buteliukais (500 ml stikliniai buteliai su dangteliuose įrengtomis žarnelėmis) su analizuojamu mėginiu (2.9 pav.) iš kurio į orą išsiskiria amoniakas.



2.9 pav. Amoniako garų ore koncentracijos nustatymas (parengta autorės, 2021):

1 – Nalophan maišas su bekvapiu oru; 2 – butelis su tiriamuoju mėginiu; 3 – sugeriamieji indai; 4 – aspiratorius

Siurbimo laikas – 10 min., siurbimo greitis – 0,8 l/min. Po 10 minučių, išjungus aspiratorių, tirpalas iš sugeriamųjų indų supilamas į atskirus mėgintuvėlius, ištiriama bendrojo azoto koncentracija (N_b), kuri perskaičiuojama į amoniako koncentraciją tirpale (NH_3).

Žinant amoniako koncentraciją tirpale ir per jį praėjusio užteršto oro kiekį apskaičiuojama amoniako garų koncentraciją ore (mg/m^3).

Pagal formulę apskaičiuojama azoto koncentracija ore:

$$c = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2 \cdot Q \cdot t \cdot K}, \text{ mg/m}^3 \quad (2.7)$$

Čia:

c – azoto koncentracija ore, mg/m^3 ;

c_1 – azoto koncentracija mėginyje, $\mu g/ml$;

V_1 – mėginio tūris, sugeriamajame inde, ml ;

V_2 – mėginio tūris, paimtas analizei, ml ;

Q – traukiamo oro srauto greitis, l/min ;

t – traukimo greitis, min ;

K – koeficientas perskaičiuoti koncentracijai į normalias sąlygas.

K apskaičiuojamas pagal formulę:

$$K = \frac{P \cdot 273}{760 \cdot (t + 273)} \quad (2.8)$$

Čia:

P – atmosferos slėgis, $mm\ Hg\ st.$;

t – traukiamo oro temperatūra, $^{\circ}C$.

Amoniakas ore:

$$c \cdot \frac{M_{NH_3}}{M_N}, \text{ mg/m}^3 \quad (2.9)$$

Čia:

c – azoto koncentracija ore, mg/m^3 ;

M_{NH_3} – amoniako atominės masės skaičius (17);

M_N – azoto atominės masės skaičius (14).

Pagal atliktus skaičiavimus, gauti rezultatai pateikiami 3.6 lentelėje.

2.7. Metodų ir parametrų koreliacija

Koreliacija parodo ryšio kryptį – vieno kintamojo reikšmei didėjant, kito kintamojo reikšmė gali didėti arba mažėti. Todėl Koreliacijos koeficientai įgyja reikšmes nuo -1 iki 1 . Teigiamas koreliacijos koeficientas rodo, kad vienam kintamajam didėjant, didėja ir kitas kintamasis. Neigiamas koreliacijos koeficientas rodo, kad vienam didėjant, kitas kintamasis mažėja. Kuo reikšmė arčiau -1 arba 1 , tuo priklausomybė tarp kintamųjų yra stipresnė.

Jeigu dviejų kintamųjų koreliacijos koeficientas lygus nuliui – laikoma, kad kintamieji yra statistiškai nepriklausomi.

2.4 lentelė. Koreliacijos koeficiento reikšmių skalė

Nėra ryšio	0
Labai silpna	0-0,2
Silpna	0,2-0,5
Vidutinė	0,5-0,7
Stipri	0,7-1
Labai stipri	+1

Atliekant eksperimentinį tyrimą nustatoma koreliacija tarp kvapo slenksčio, kvapo koncentracijos ore, tiriamosios medžiagos koncentracijos tirpale, amoniako koncentracijos ore ir temperatūros.

Darbe naudojamas *Pirsono* koreliacijos koeficiento ρ (X,Y) taškinis įvertis:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right) \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)}{\sqrt{\left(n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 \right) \left(n \sum_{i=1}^n Y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n Y_i \right)^2 \right)}} \quad (2.10)$$

Čia:

r = *Pirsono* koeficientas;

n = atsargų porų skaičius;

$\sum xy$ = suporuotų atsargų produktų suma;

$\sum x$ = x balų suma;

$\sum y$ = y balų suma;

$\sum x^2$ = kvadrato x balų suma;

$\sum y^2$ = kvadrato y balų suma.

2.5 lentelė. Metodų koreliacija

	Kvapo slenkstis	Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	Medžiagos koncentracija tirpale (N _b), mg/l	NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	Temperatūra, °C
Kvapo slenkstis					
Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³					
Medžiagos koncentracija tirpale (N _b), mg/l					
NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³					
Temperatūra, °C					

Gautiems tyrimų rezultatams statistiškai apdoroti ir atvaizduoti naudota „Microsoft Excel“ programa.

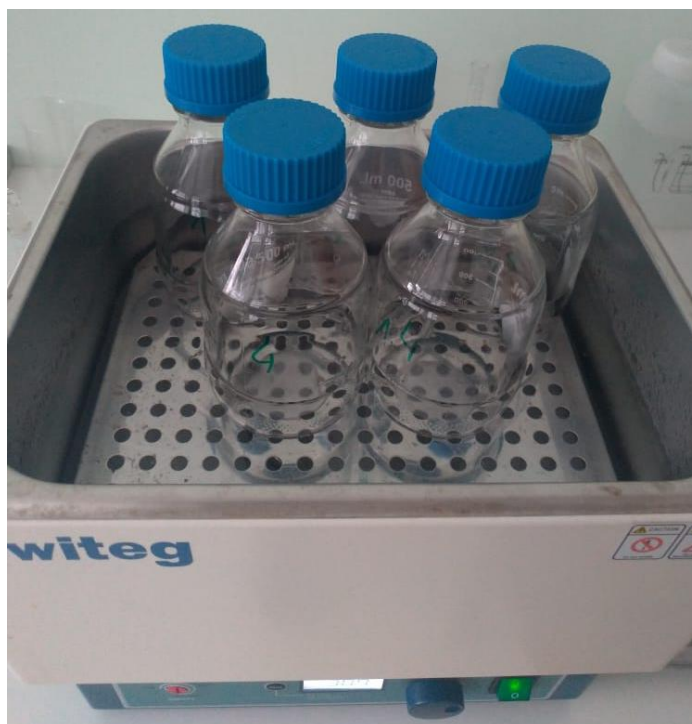
2.8. Antrojo skyriaus išvados

1. Sukurtas metodas, skirtas nustatyti skirtingomis amoniakinio vandens koncentracijomis užteršto vandens skleidžiamo kvapo koncentracijas (OUE/m^3) ore bei parengta tyrimo metodika.
2. Parengtos metodikos: bendrojo azoto kiekio (N_b) nustatymas, kvapo slenksčio tyrimas, amoniako koncentracijos ore (garuose) tyrimas.
3. Parengta metodika analizuojamų metodų ir parametrų koreliacijai apskaičiuoti bei gautų rezultatų tarpusavio priklausomybei nustatyti.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

3.1. Vandens kvapo slenksčio nustatymas

Buteliai (500 ml) su analizuojamaisiais mėginiais buvo dedami į vandens vonelę su temperatūros termostatu ir laikomi 20, 30, 40, 60 °C temperatūros sąlygomis (tyrimo metodika detaliau aprašyta 2.4. poskyryje). Kad būtų galima nustatyti kvapo slenksčio vertę, mėginiai uostomi pradedant neužteršto vandens mėginiu, skiedimo mažėjimo (koncentracijos didėjimo) tvarka.



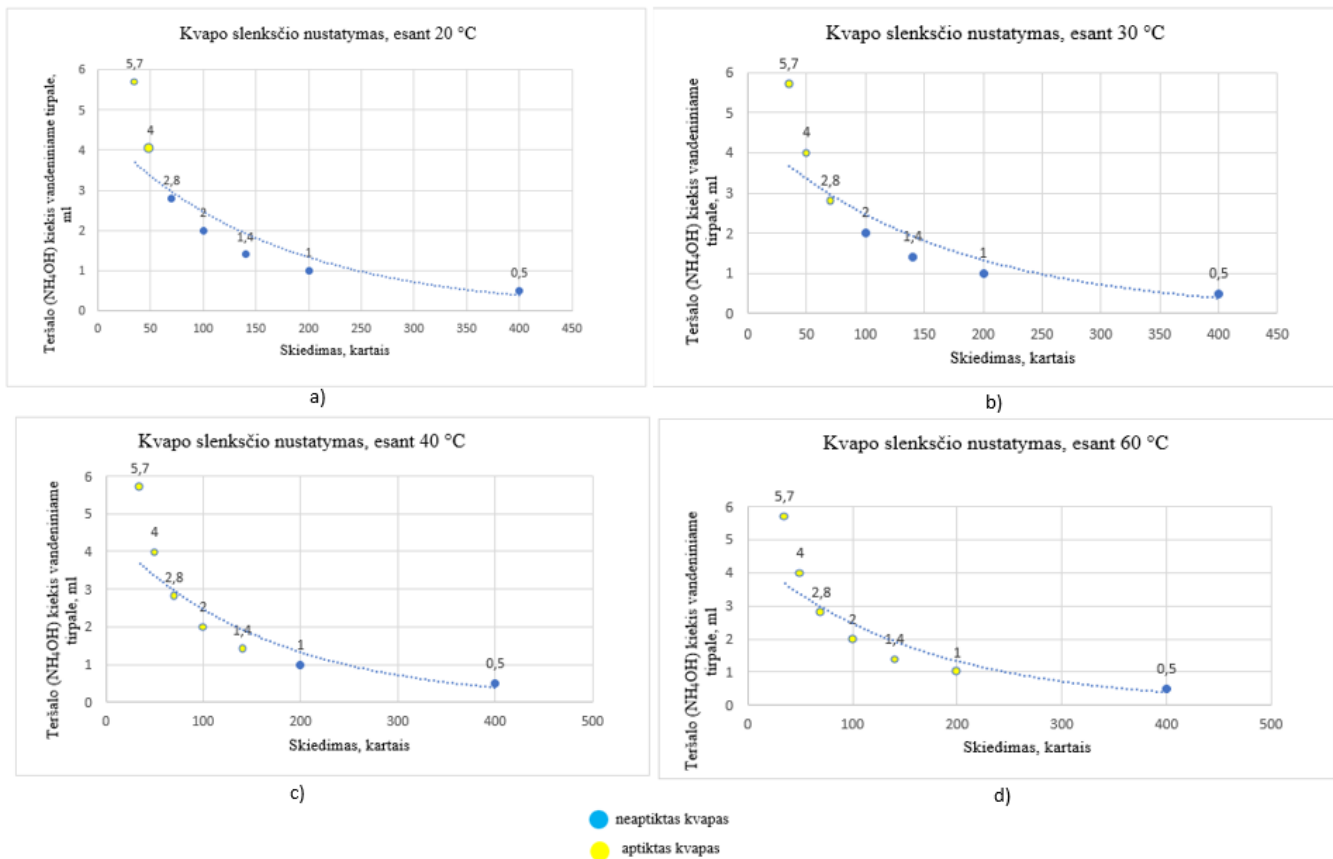
3.1 pav. Kvapo slenksčio nustatymas – analizuojami mėginiai laikomi tam tikros vandens temperatūros sąlygomis (autorės nuotrauka, 2021)

Kvapo slenkstis nustatomas kai užuodžiamas pirmasis mėginys ir apskaičiuojamas geometrinis vidurkis įvertinant užuosto mėginio ir prieš jį buvusio mėginio skiedimo lygį.

3.1 lentelė. Kvapo aptikimo, esant skirtingoms analizuojamojo mėginio temperatūroms, rezultatai

Temperatūra, °C	Teršalo kiekis mėginyje (kvapo aptikimas), ml	Mėginio kiekis, ml	Skiedimas, kartais
20 °C	4,0	200	50
30 °C	2,0	200	100
40 °C	1,4	200	140
60 °C	1,0	200	200

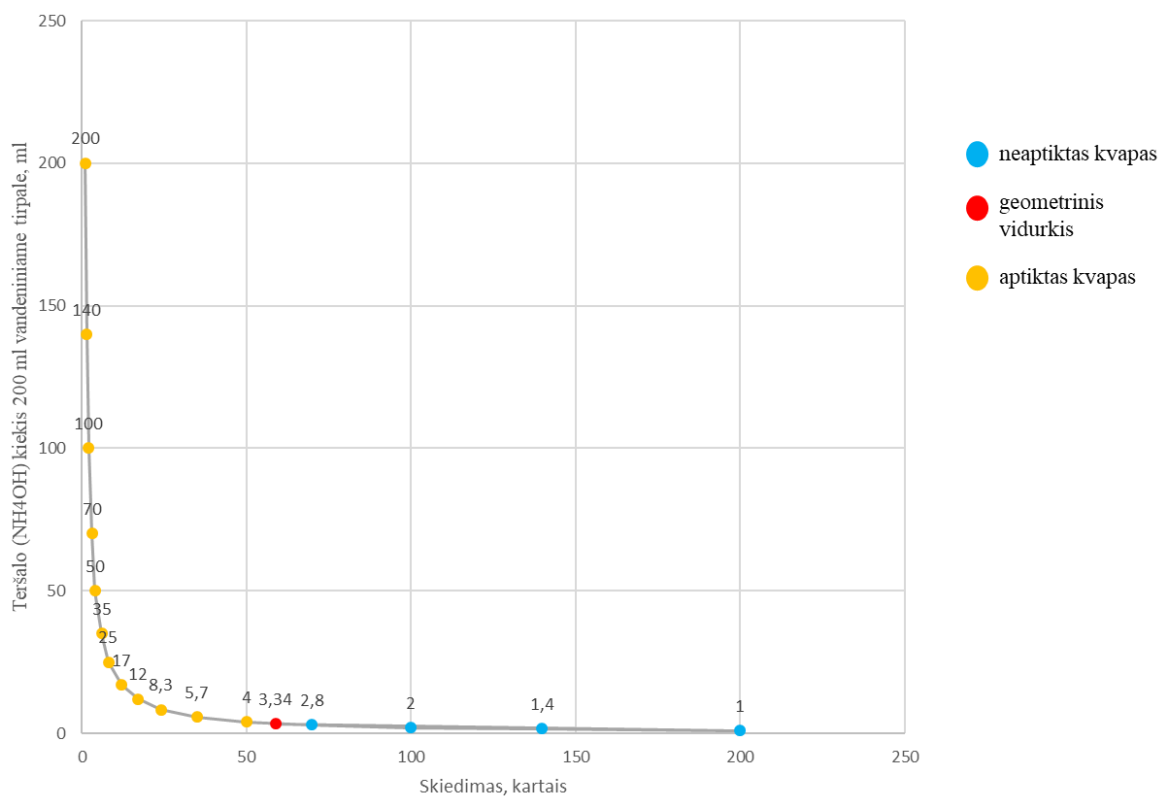
Pagal gautus rezultatus, pateiktus 3.1 lentelėje, sudaryti kvapo aptikimo grafikai rezultatams atvaizduoti (3.2 pav.).



3.2 pav. Kvapo slenkstis: a) esant 20 °C; b) esant 30 °C; c) esant 40 °C; d) esant 60 °C temperatūroms

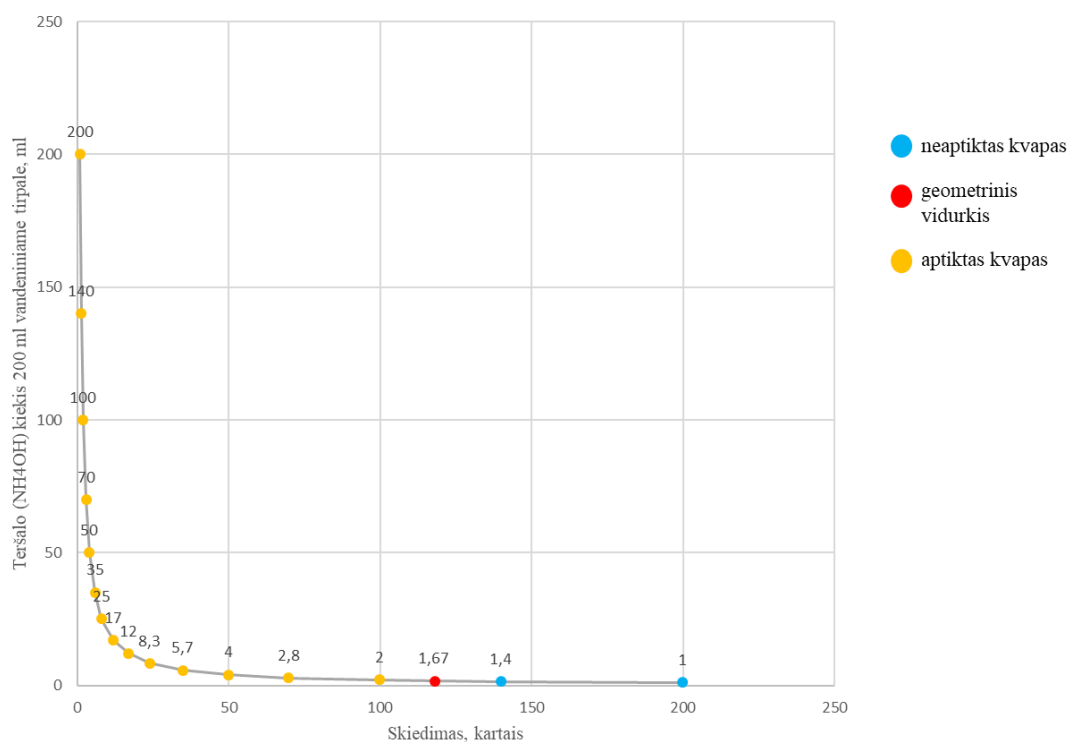
3.2 paveikslo a) grafike matoma, kad esant 20 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, kvapas pirmą kartą buvo aptiktas mėginyje, kuriame buvo 4 ml vandeninio tirpalo (0,25 % NH₄-OH). Iš b) grafiko yra matoma, kad esant 30 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, kvapas pirmą kartą buvo aptiktas mėginyje, kuriame buvo 2,8 ml vandeninio tirpalo (0,25 % NH₄-OH). Iš c) grafiko matoma, kad esant 40 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, kvapas pirmą kartą buvo aptiktas mėginyje, kuriame buvo 1,4 ml vandeninio tirpalo (0,25 % NH₄-OH). Iš d) grafiko yra matoma, kad esant 60 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, kvapas pirmą kartą buvo aptiktas mėginyje, kuriame buvo 1,0 ml vandeninio tirpalo (0,25 % NH₄-OH).

Pagal gautus kvapo aptikimo rezultatus, esant skirtingoms analizuojamojo mėginio temperatūroms, apskaičiuoti ir pateikti geometriniai vidurkiai (3.6–3.9 pav.), pagal kuriuos apskaičiuojamas kvapo aptikimo slenkstis, esant skirtingai tiriamojo mėginio (NH₄-OH) temperatūrai.



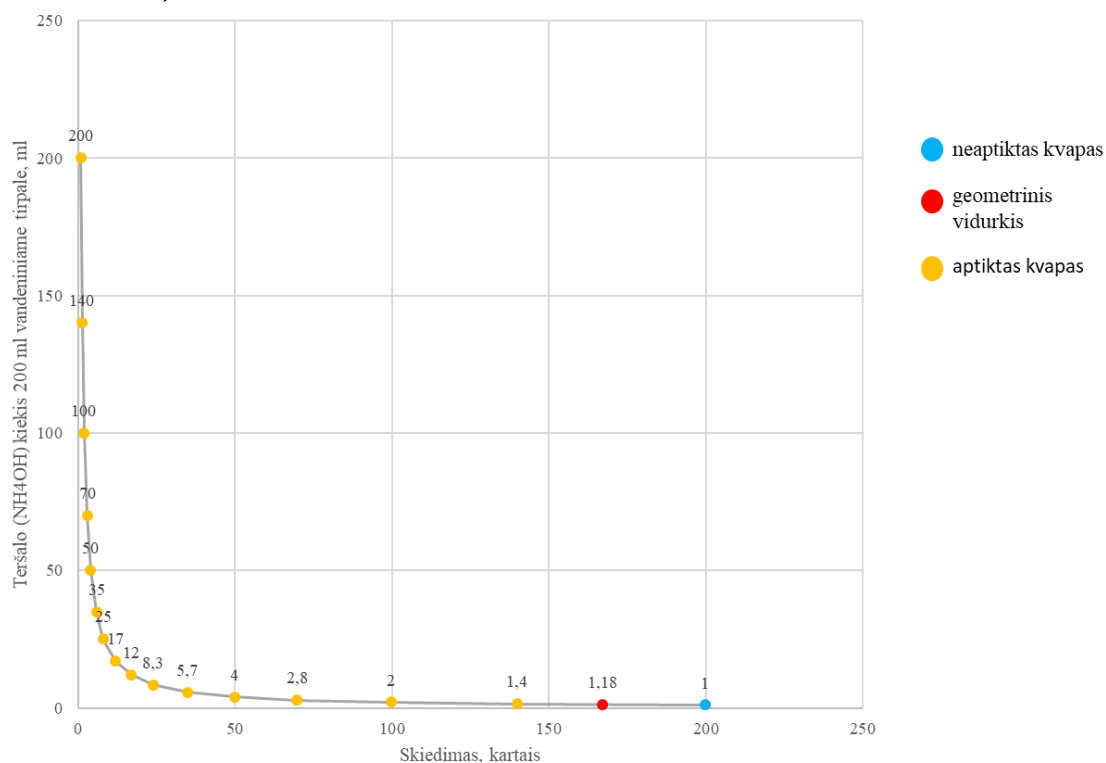
3.3 pav. NH₄-OH kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 20 °C)

Iš 3.3 pav. matoma, kad esant 20 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, preliminariai kvapas galėjo buvo aptiktas, analizuojamame mėginyje esant 3,34 ml vandeninio tirpalo (0,25 % NH₄-OH).



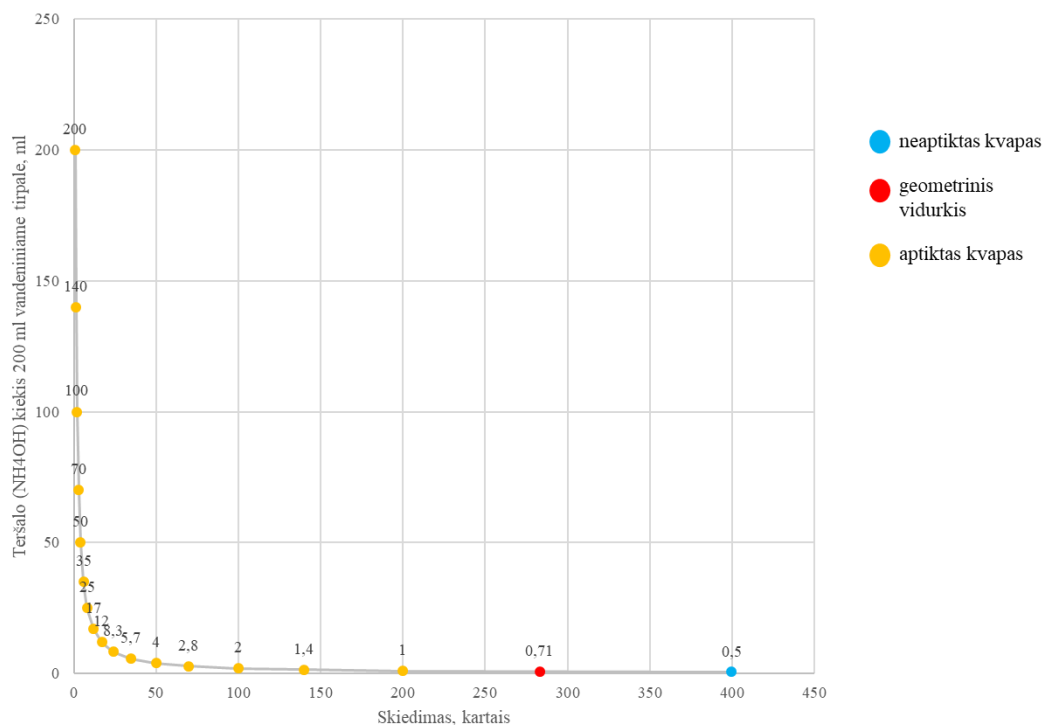
3.4 pav. NH₄-OH kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 30 °C)

Iš 3.4 pav. matoma, kad esant 30 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, preliminariai kvapas galėjo buvo aptiktas analizuojamame mėginyje, esant 1,67 ml vandeninio tirpalo (0,25 % $\text{NH}_4\text{-OH}$).



3.5 pav. $\text{NH}_4\text{-OH}$ kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 40 °C)

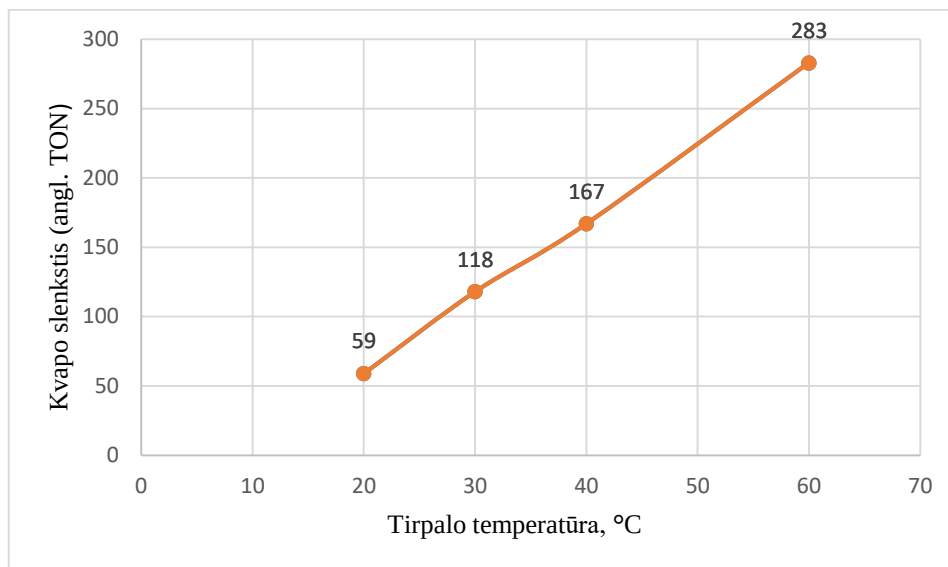
Iš 3.5 pav. matoma, kad esant 40 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, preliminariai kvapas galėjo buvo aptiktas analizuojamame mėginyje, esant 1,18 ml vandeninio tirpalo (0,25 % $\text{NH}_4\text{-OH}$).



3.6 pav. $\text{NH}_4\text{-OH}$ kvapo aptikimo geometrinis vidurkis (esant 60 °C)

Iš 3.6 pav. matoma, kad esant 60 °C analizuojamojo mėginio temperatūrai, preliminariai kvapas galėjo buvo aptiktas analizuojamame mėginyje, esant 0,71 ml vandeninio tirpalo (0,25 % $\text{NH}_4\text{-OH}$).

Pagal gautus rezultatus apskaičiuojamas analizuojamųjų skirtingos temperatūros mėginių kvapo slenkstis, t. y. apskaičiuojamas užusto mėginio skiedimo ir prieš jį buvusio mėginio skiedimo lygio geometrinis vidurkis. Gauti rezultatai pateikti 3.7 paveiksle.



3.7 pav. Kvapo slenkščio rezultatai esant skirtingoms analizuojamųjų mėginių temperatūroms

Iš pateikto grafiko yra matoma, kad kvapo slenkščio aptikimo riba yra skirtinga, priklausanti nuo analizuojamojo mėginio temperatūros. Tiriant skirtingais amoniakinio vandens (0,25 % $\text{NH}_4\text{-OH}$) kiekiais užterštą dejonizuotą vandenį, kvapas aptinkamas anksčiausiai esant 60 °C temperatūrai (kai teršalo kiekis mėginyje 1 ml) (3.2 pav. d.), dėl amoniako garavimo tirpale. Didėjant analizuojamojo mėginio temperatūrai, garavimo procesas intensyvėja. Didinant tirpalo temperatūrą, didėja jo kinetinė energija, taip spartėja garavimo procesas, dėl kurio aukštesnėje temperatūroje greičiau užuodžiamas analizuojamojo mėginio kvapas.

3.2. Vandens kvapo nustatymas dinaminės olfaktometrijos metodu

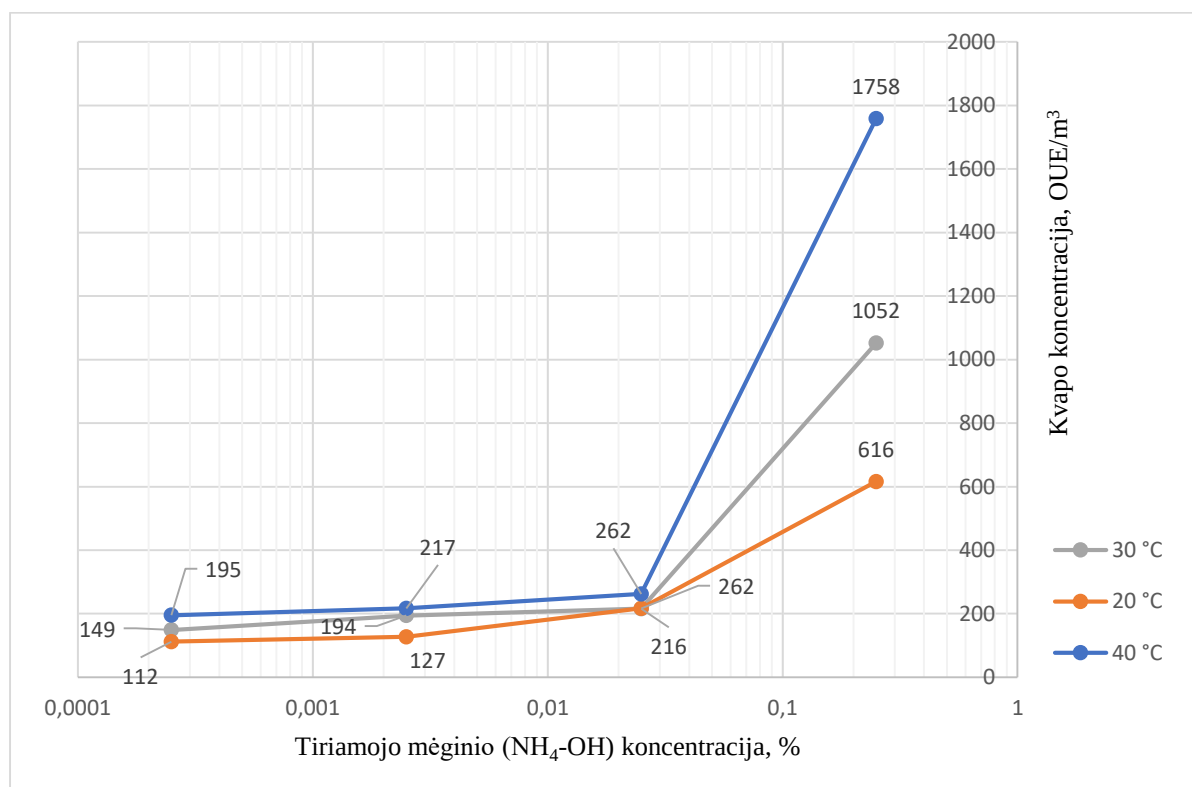
Eksperimentiniams tyrimams naudojamas pradinis vandeninis tirpalas skleidžiantis amoniako kvapą (0,25 % $\text{NH}_4\text{-OH}$).

Analizuojamas kvapo mėginys skirtingais santykiais atskiedžiamas ir sumaišomas su švairiu oru ir po to pateikiamas vertintojams, kurių vertinimas registruojamas programinės įrangos pagalba. 3.2 lentelėje pateikiami skirtingų temperatūrų veikiamų analizuojamųjų mėginių rezultatai, taikant dinaminės olfaktometrijos metodą.

3.2 lentelė. Vandens kvapo ore nustatymo dinaminės olfaktometrijos metodu, rezultatai

Mėginio Nr.	Tiriamąojo mėginio (NH ₄ -OH) koncentracija, %	Temperatūra, °C	Kvapo vienetai, OUE/m ³	Kvapo emisijos srautas (angl. SOER), OUE/m ² /s
1.	0,25	20	616	0,116
2.	0,025	20	217	0,123
3.	0,0025	20	127	0,124
4.	0,00025	20	112	0,206
5.	0,25	30	1052	0,119
6.	0,025	30	262	0,191
7.	0,0025	30	194	0,110
8.	0,00025	30	149	0,012
9.	0,25	40	1758	0,12
10.	0,025	40	262	0,125
11.	0,0025	40	217	0,123
12.	0,00025	40	195	0,142

Pagal gautus duomenis atliktus iš analizuojamųjų mėginių išsiskiriančio kvapo (OUE/m³) skaičiavimus, gauti rezultatai pateikiami 3.8 paveiksle. Atliekant analizuojamųjų mėginių kvapų tyrimus dinaminės olfaktometrijos metodu, galimos ± 40 % paklaidos (Paliulis ir Zuokaitė, 2012).



3.8 pav. Vandens kvapo nustatymo dinaminės olfaktometrijos metodu rezultatai

Iš gautų rezultatų aiškiai matoma, kad analizuojamąjį mėginį veikiant aukštesne temperatūra, į aplinką išsiskiria daugiau kvapo vienetų. Keičiant analizuojamojo mėginio temperatūrą kas 10 °C, didesnės koncentracijos tirpalų skleidžiamas kvapas padidėja apie 50 OUE/m³.

3.3. Amoniakų garų ore koncentracijos nustatymas

Amoniakų užterštas oras siurbiamas per du nuosekliai sujungtus sugeriamuosius indus užpildytus po 6 ml 0,01N HCl tirpalu. Nuosekliai žarnelėmis sujungti sugeriamieji indai buvo prijungti prie aspiratoriaus. Kitas žarnelių galas buvo sujungtas su buteliukais (500 ml stikliniai buteliai su dangteliuose įrengtomis žarnelėmis) su analizuojamu mėginiu (3.12 pav.) iš kurio į orą išsiskiria amoniakas.



3.9 pav. Amoniakų garų ore koncentracijos nustatymas (autorės nuotrauka, 2021)

Siurbimo aspiratoriumi laikas – 10 min., siurbimo greitis – 0,8 l/min. Po 10 minučių, išjungus aspiratorių, tirpalas iš sugeriamųjų indų supilamas į atskirus mėgintuvėlius, ištiriama bendrojo azoto koncentracija (Nb), kuri perskaičiuojama į amoniako koncentraciją tirpale (NH_3).

Apskaičiavus azoto koncentraciją analizuojamame mėginyje ir žinant per jį praėjusio oro kiekį apskaičiuojama azoto koncentracija ore, kuri perskaičiuojama į amoniako garų koncentraciją ore (mg/m^3). Tyrimai atliekami kai analizuojamieji mėginiai yra 20, 30 ir 40 °C temperatūrų.

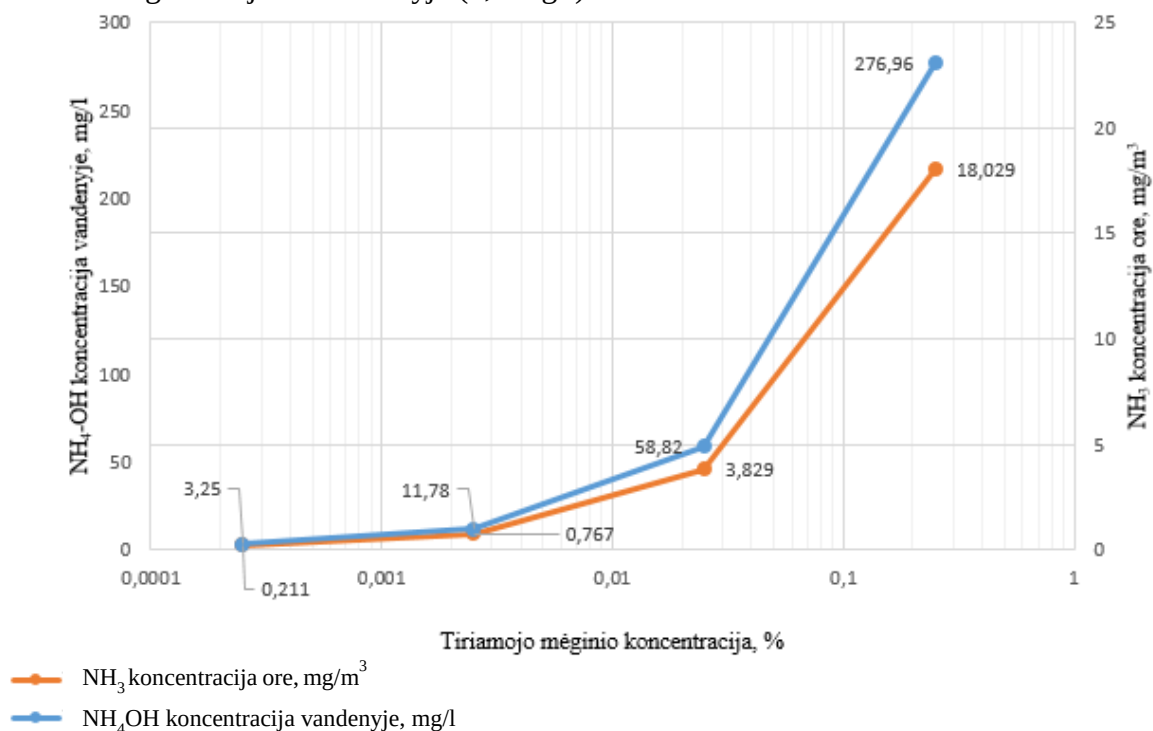
Atlikus amoniako ore skaičiavimus, pagal 2.6 skyriuje „Amoniakų garų koncentracijos tyrimas“ 2.7-2.9 formules, gauti rezultatai pateikiami 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Apibendrinti amoniakinio vandens ($\text{NH}_4\text{-OH}$) koncentracijos ir amoniako (NH_3) koncentracijos ore rezultatai

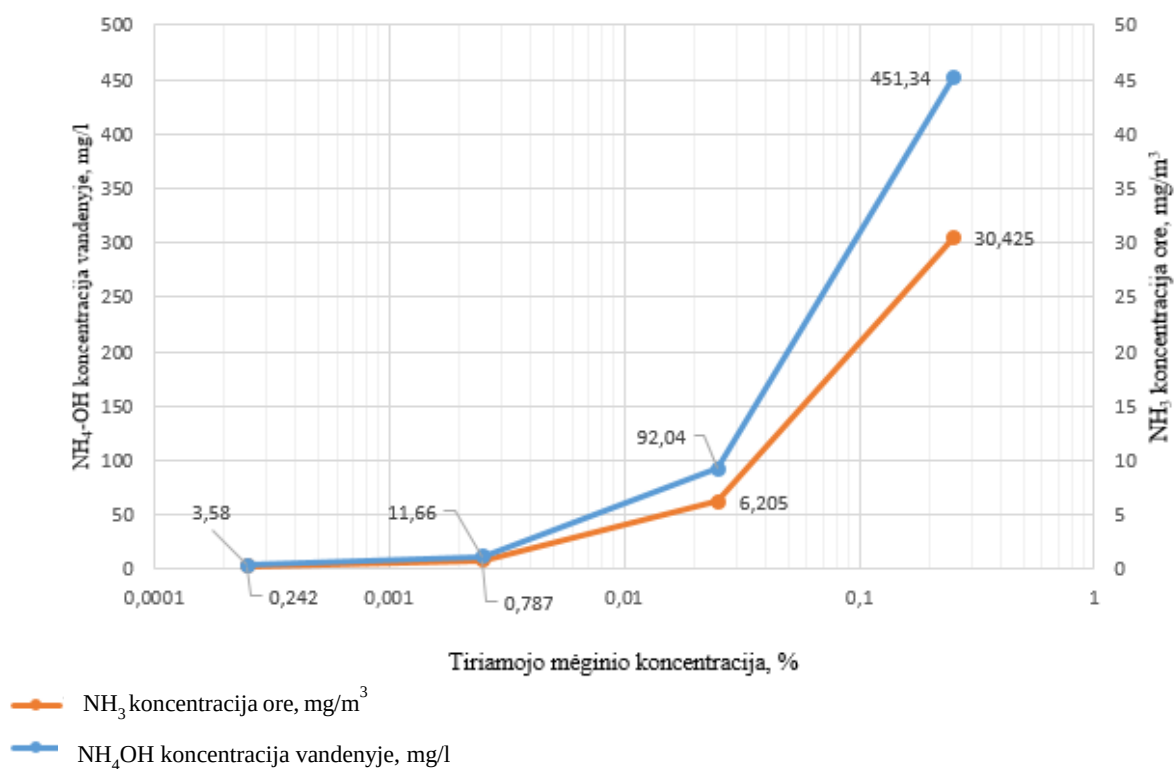
Temperatūra, °C	Tiriamąojo mėginio ($\text{NH}_4\text{-OH}$) koncentracija, %	Tiriamąojo mėginio ($\text{NH}_4\text{-OH}$) koncentracija vandenyje, mg/l	Amoniako koncentracija ore, mg/m^3
20	0,25	276,96	18,029
	0,025	58,82	3,829
	0,0025	11,78	0,767
	0,00025	3,25	0,211
30	0,25	451,34	30,425
	0,025	92,04	6,205
	0,0025	11,66	0,787
	0,00025	3,58	0,242
40	0,25	508,63	35,387
	0,025	92,39	6,428
	0,0025	12,51	0,871
	0,00025	3,803	0,265

Vadovaujantis 3.3 lentelėje pateiktais tyrimų rezultatais, pateikiami palyginamieji grafikai (3.10-3.12 pav.), kuriuose matomi priklausomybių tarp amoniakinio vandens ($\text{NH}_4\text{-OH}$) ir amoniako (NH_3) garų koncentracijos ore, esant skirtingoms analizuojamųjų mėginių koncentracijoms, rezultatai.

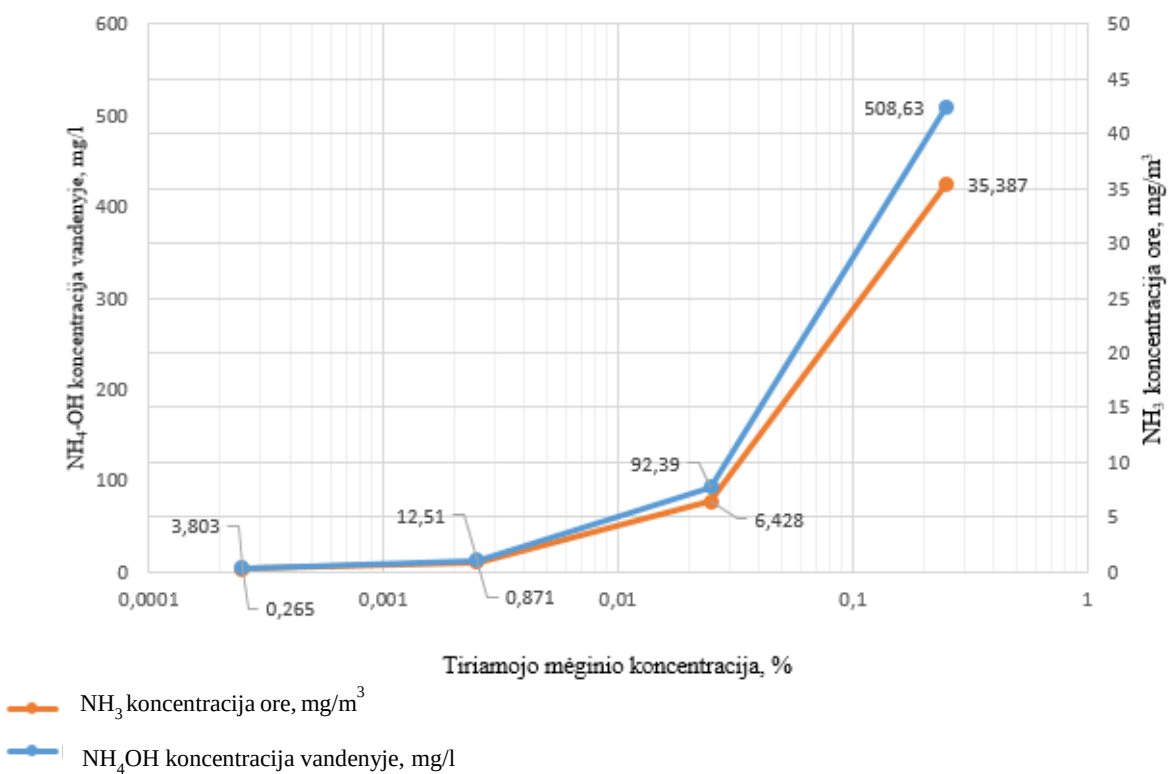
Gautos mažiausios tiriamojo mėginio ($\text{NH}_4\text{-OH}$) koncentracijos vandenyje lyginant su HN 24:2017 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“ yra 6,5 karto didesnės nei leistina norma geriamajame vandenyje (0,5 mg/l).



3.10 pav. $\text{NH}_4\text{-OH}$ koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė, esant 20 °C

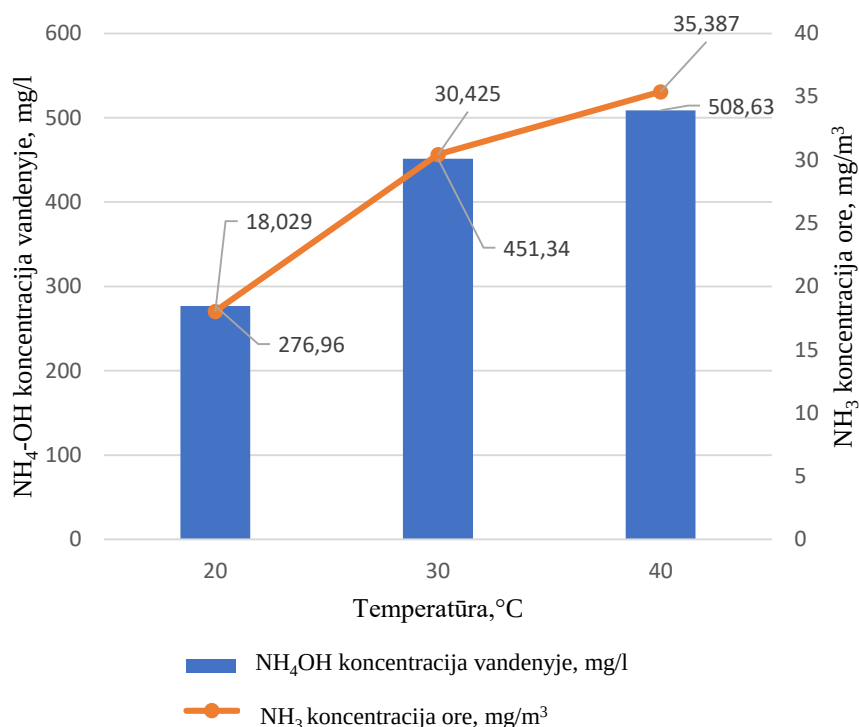


3.11 pav. NH₄-OH koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė, esant 30 °C



3.12 pav. NH₄-OH koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė, esant 40 °C

Iš pateiktų grafikų (3.10–3.12 pav.) matoma, kad nepriklausomai nuo mėginio temperatūros, tiek $\text{NH}_4\text{-OH}$ koncentracijos vandenyje, tiek amoniako garų koncentracijos ore kreivių kitimo pobūdis yra artimas.



3.13 pav. $\text{NH}_4\text{-OH}$ koncentracijos vandenyje ir amoniako garų koncentracijos ore priklausomybė nuo temperatūros

Iš 3.13 paveiksle pateiktų rezultatų daroma prielaida, kad tirpalą veikiant skirtingoms temperatūroms pastebimas analizuojamų koncentracijų tolygus didėjimas, dėl garavimo proceso. Didinant analizuojamojo mėginio temperatūrą, garavimo procesas intensyvėja. Didinant tirpalo temperatūrą, didėja jo kinetinė energija, taip spartėja garavimo procesas, dėl kurio į aplinką išsiskiria daugiau amoniako garų.

3.4. Analizuojamų parametrų koreliacijos rezultatai

Pagal atliktų eksperimentinių tyrimų rezultatus nustatytos kvapo koncentracijos priklausomybės tarp tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos, kvapo koncentracijos ore ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale.

3.4-3.7 lentelėse pateiktos visų šiame tiriamajame darbe analizuojamų parametrų tarpusavio koreliacijos, keičiant analizuojamųjų mėginių koncentracijas. Koreliacijų rezultatai pateikiami keturiose lentelėse, atitinkamai esant 0,25, 0,025, 0,0025 ir 0,00025 tyrimuose naudotų analizuotų mėginių koncentracijoms.

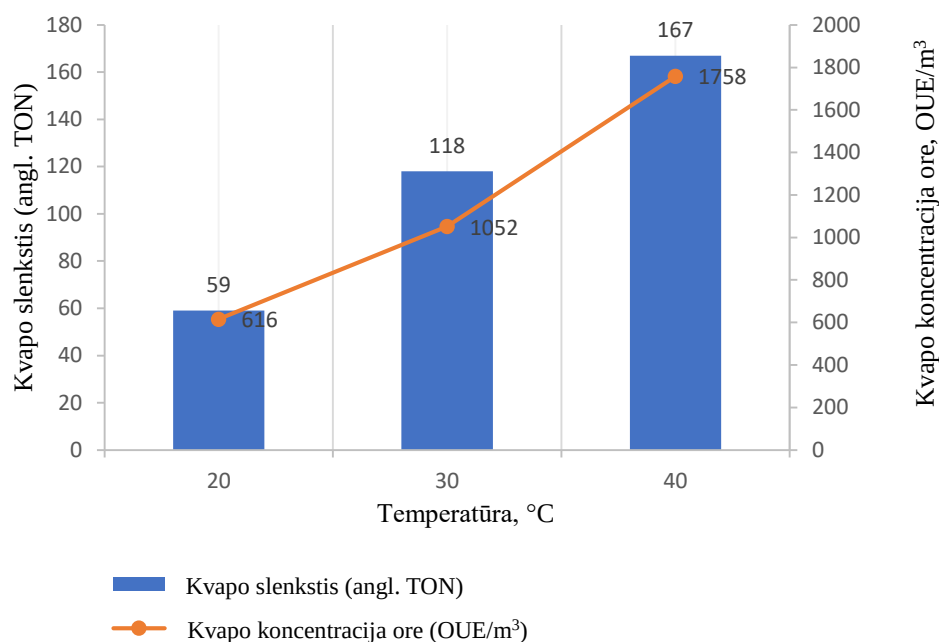
3.4 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,25 % koncentracijos amoniakinis vanduo (NH₄-OH)

	Kvapo slenkstis	Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	Medžiagos koncentracija tirpale (N _b), mg/l	NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	Temperatūra, °C
Kvapo slenkstis		0,982	0,973	0,982	0,999
Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	0,982		0,913	0,929	0,990
Medžiagos koncentracija tirpale (N _b), mg/l	0,973	0,913		0,999	0,959
NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	0,982	0,929	0,999		0,970
Temperatūra, °C	0,999	0,990	0,959	0,970	

Šiuose koreliacijų skaičiavimuose buvo nustatytos kvapo koncentracijos priklausomybės nuo tirpalo temperatūros, kvapo slenkščio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale bei kvapo koncentracijos ore, naudojant 0,25% amoniakinio vandens tirpalą (NH₄-OH).

Apskaičiavus Pirsono koreliacijos koeficientus nustatyta, kad visi gauti koeficientai yra artimi vienetui, t. y. labai stipri tiesinė priklausomybė $r \geq 0,913$.

Gautų tyrimų rezultatai lyginami su 2018 m. Malaizijos „Sains university“ mokslininkų atliktais kvapo mėginių iš paviršinių vandens telkinių tyrimais, kurių metu buvo analizuojami bei vertinami vandens pH, chloro kiekis, kvapo slenkstis ir kvapo koncentracijos parametrų tarpusavio koreliavimas (Yusoff, 2019). Gauta kvapo slenkščio ir kvapo koncentracijos koreliacijos reikšmė: Pirsono koreliacija parodė, kad $r = 0,833$, o tai atitinka aukštą abiejų metodų koreliaciją. Rezultatai parodo, kad kvapo slenkščio nustatymo ir kvapo koncentracijos metodai yra teigiamai susiję tarpusavyje ir priklausomi vienas nuo kito. Šiame darbe išskiriant tirtą kvapo koncentracijos ore ir kvapo slenkščio priklausomybę (0,25 % amoniakinis vanduo (NH₄-OH)), gautas Pearsono koreliacijos koeficientas $r = 0,982$. Palyginus su 2018 m. Malaizijos „Sains university“ mokslininkų gautais koreliacijos rezultatais galima teigti, kad vertinami parametrai yra graudžiai vienas nuo kito susiję.



3.14 pav. Kvapo slenkščio ir kvapo koncentracija

3.5 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,025 % koncentracijos amoniakinis vanduo ($\text{NH}_4\text{-OH}$)

	Kvapo slenkstis	Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	Medžiagos koncentracija tirpale (N_b), mg/l	NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	Temperatūra, °C
Kvapo slenkstis		0,838	0,895	0,982	0,999
Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	0,838		0,507	0,565	0,938
Medžiagos koncentracija tirpale (N_b), mg/l	0,895	0,507		0,997	0,969
NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	0,982	0,565	0,997		0,977
Temperatūra, °C	0,999	0,938	0,969	0,977	

Šiuose koreliacijų skaičiavimuose buvo nustatytos kvapo koncentracijos priklausomybės tarp tirpalo temperatūros, kvapo slenkščio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale bei kvapo koncentracijos ore, naudojant 0,025% amoniakinio vandens tirpalą ($\text{NH}_4\text{-OH}$).

Apskaičiavus *Pirsono* koreliacijos koeficientus nustatyta, kad koreliacija tarp medžiagos koncentracijos tirpale (mg/l) ir kvapo koncentracijos ore (OUE/m³) yra vidutinė – t. y., 0,507. Tokiems rezultatams įtakos galėjo turėti kvapo koncentracijos ore tyrimai dinaminės olfaktometrijos metodu, kurio paklaidos gali siekti net iki ± 40 %.

Apskaičiuota koreliacija tarp NH_3 koncentracijos ore (mg/m^3) ir kvapo koncentracijos ore (OUE/m^3) taip pat yra vidutinė – t. y., 0,565. Daroma prielaida, kad tokiems rezultatams įtakos taip pat galėjo turėti kvapo koncentracijos ore tyrimai dinaminės olfaktometrijos metodu, kurio paklaidos gali siekti iki $\pm 40\%$.

Likusių parametų gauti koeficientai yra 0,838-0,999 ribose, t. y. stipri tiesinė priklausomybė.

Išskiriant tirtą kvapo koncentracijos ore ir kvapo slenksčio priklausomybę (0,025% amoniakinio vandens ($\text{NH}_4\text{-OH}$) tirpalas), gautas *Pirsono* koreliacijos koeficientas $r=0,838$. Palyginus su 2018 m. Malaizijos „Sains university“ mokslininkų gautais koreliacijos rezultatais ($r=0,833$) matomas identiškas rezultatų sutapimas.

3.6 lentelė. Analizuojamų parametų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,0025 % koncentracijos amoniakinis vanduo ($\text{NH}_4\text{-OH}$)

	Kvapo slenkstis	Kvapo koncentracija ore, OUE/m^3	Medžiagos koncentracija tirpale (N_b), mg/l	NH_3 koncentracija ore, mg/m^3	Temperatūra, $^{\circ}\text{C}$
Kvapo slenkstis		0,975	0,759	0,923	0,999
Kvapo koncentracija ore, OUE/m^3	0,975		0,598	0,815	0,962
Medžiagos koncentracija tirpale (N_b), mg/l	0,759	0,598		0,951	0,793
NH_3 koncentracija ore, mg/m^3	0,923	0,815	0,951		0,942
Temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	0,999	0,962	0,793	0,942	

Šiuose koreliacijų skaičiavimuose buvo nustatytos kvapo koncentracijos priklausomybės tarp tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale bei kvapo koncentracijos ore, naudojant 0,0025% amoniakinio vandens tirpalą ($\text{NH}_4\text{-OH}$).

Apskaičiavus *Pirsono* koreliacijos koeficientus nustatyta, kad koreliacija tarp medžiagos koncentracijos tirpale (mg/l) ir kvapo koncentracijos ore (OUE/m^3) yra vidutinė – t. y., 0,598. Tokiems rezultatams įtakos galėjo turėti kvapo koncentracijos ore tyrimai dinaminės olfaktometrijos metodu, kurio paklaidos gali siekti net iki 40 %.

Likusių parametų gauti koeficientai yra 0,759-0,999 ribose, t. y. stipri tiesinė priklausomybė.

Išskiriant tirtą kvapo koncentracijos ore ir kvapo slenksčio priklausomybę (mėginius skiedžiant 10 000 kartų), gautas *Pirsono* koreliacijos koeficientas $r=0,975$. Palyginus su 2018 m. Malaizijos „Sains university“ mokslininkų gautais koreliacijos rezultatais galima teigti, kad vertinami parametrai yra graudžiai vienas nuo kito susiję.

3.7 lentelė. Analizuojamų parametrų koreliacija, kai analizuojamasis tirpalas yra 0,00025 % koncentracijos amoniakinis vanduo (NH₄-OH)

	Kvapo slenkstis	Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	Medžiagos koncentracija tirpale (N _b), mg/l	NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	Temperatūra, °C
Kvapo slenkstis		0,993	0,998	0,999	0,999
Kvapo koncentracija ore, OUE/m ³	0,993		0,984	0,989	0,998
Medžiagos koncentracija tirpale (N _b), mg/l	0,998	0,984		0,984	0,993
NH ₃ koncentracija ore, mg/m ³	0,999	0,989	0,984		0,996
Temperatūra, °C	0,999	0,998	0,993	0,996	

Šiuose koreliacijų skaičiavimuose buvo nustatytos kvapo koncentracijos priklausomybės tarp tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale bei kvapo koncentracijos ore, naudojant 0,00025% amoniakinio vandens tirpalą (NH₄-OH).

Apskaičiavus *Pirsono* koreliacijos koeficientus nustatyta, kad visi gauti koeficientai yra artimi vienetui, t. y. labai stipri tiesinė priklausomybė $r \geq 0,984$.

Išskiriant tirtą kvapo koncentracijos ore ir kvapo slenksčio priklausomybę (0,00025 % koncentracijos amoniakinio vandens (NH₄-OH) tirpalas), gautas *Pirsono* koreliacijos koeficientas $r=0,993$. Palyginus su 2018 m. Malaizijos „Sains university“ mokslininkų gautais koreliacijos rezultatais ($r=0,833$) galima teigti, kad vertinami parametrai yra graudžiai vienas nuo kito susiję.

IŠVADOS

1. Baigiamajame darbe išanalizuoti vandens kokybės rodikliai, vandens kokybę reglamentuojantys teisės aktai, teršalai, sukeliantys nemalonius vandens kvapus bei neigiamą poveikį sveikatai ir aplinkai. Taip pat teorinėje baigiamojo darbo dalyje išnagrinėti kvapų tyrimų bei šalinimo metodai.
2. Parengtos metodikos: bendrojo azoto kiekio (Nb) nustatymas, kvapo slenksčio tyrimas, amoniako koncentracijos ore (garuose) tyrimas, užteršto vandens skleidžiamo kvapo koncentracijų ore tyrimas.
3. Sukurtas metodas, skirtas nustatyti skirtingos koncentracijos amoniakiniu vandeniu užteršto vandens skleidžiamo kvapo koncentracijas (OUE/m³) ore. Ištirtos kvapo koncentracijos priklausomybės nuo tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale.
4. Eksperimentinio tyrimo metu, taikant dinaminės olfaktometrijos metodą, nustatyti kvapo koncentracijos ore dydžiai keičiant analizuojamų 0,25 % NH₄-OH mėginių temperatūrą. Didėjant tirpalo temperatūrai, didėja kvapo koncentracija ore: kai tirpalo temperatūra buvo 20 °C, kvapo koncentracija ore – 616 OUE/m³, temperatūrą padidinus iki 30 °C, kvapo koncentracija ore padidėjo iki 1052 OUE/m³, padidinus iki 40 °C – 1758 OUE/m³.
5. Nustatyta, kad kvapo slenkstis (angl. *TON – Threshold Odor Number*) didėja, didėjant vandens tirpalo temperatūrai: esant 20 °C, nustatytas kvapo slenkstis 59 vienetai, esant 30 °C nustatytas kvapo slenkstis – 118 vienetų, o esant 40 ir 60 °C, atitinkamai 167 ir 283 vienetai. Didinant mėginio temperatūrą nuo 20 iki 30 °C – 2 kartus padidėja kvapo slenkstis, didinant nuo 30 iki 40 °C kvapo slenkstis padidėja 1,4 karto, didinant mėginio temperatūrą nuo 40 iki 60 °C kvapo slenkstis padidėja 1,7 karto. Didinant tirpalo temperatūrą, didėja jo kinetinė energija ir todėl spartėja garavimo procesas, dėl kurio aukštesnėje temperatūroje greičiau užuodžiamas analizuojamojo mėginio kvapas.
6. Ištirta kvapo koncentracijos priklausomybė nuo tirpalo temperatūros, kvapo slenksčio, amoniako garų koncentracijos, kvapo koncentracijos ore ir amoniakinio vandens koncentracijos tirpale. Apskaičiavus Pirsono koreliacijos koeficientus naudojant 0,25 % koncentracijos amoniakinio vandens (NH₄-OH) tiriamuosius mėginius, nustatyta, kad visi gauti koeficientai yra artimi vienetui, t. y. labai stipri tiesinė priklausomybė $r \geq 0,913$. Mažesnės koncentracijos tirpalų koreliacijos koeficientai yra nuo vidutinės iki stiprios koreliacijos ($r = 0,598$ iki $r \geq 0,984$).
7. Žinant kvapo emisijos srautą (angl. *Specific Odour Emission Rate (SOER)*) (OUE/m²/s) ir kvapus skleidžiančio objekto, pvz., vandens telkinio paviršiaus plotą (m²) galima apskaičiuoti kvapus skleidžiančio šaltinio emisijos srautą OUE/s. Žinant šiuos parametrus galima atlikti kvapo sklaidos aplinkos ore modeliavimą.
8. Amoniakas geriamajame vandenyje dažniausiai atsiranda iš nuotekų ir amoniako išmetimo iš pramonės, urbanizuotų teritorijų ir nežinomų šaltinių. Šalyse kuriose geriamasis vanduo imamas ir ruošiamas iš paviršinių vandens telkinių, būtent nuotekos yra pagrindinis geriamojo vandens taršos šaltinis. Tokiu atveju, norint užtikrinti geriamojo vandens saugą, turi griežtėti nuotekų išvalymo reikalavimai.

REKOMENDACIJOS

1. Pritaikyti bei tobulinti parengtas eksperimentinių tyrimų metodikas analogiškuose vandens kokybės nustatymo tyrimuose bei atlikti išsamesnius tyrimus įtraukiant daugiau tiriamų analizuojamojo vandens parametrų (skirtingi vandens teršalai, pH, vandens kietumas ir pan.).
2. Taikyti šiame darbe sudarytas tyrimų metodikas ne tik azoto junginiais užteršto vandens, bet ir kitų nemalonių vandens kvapus sukeliančių junginių tyrimams bei analizei atlikti.

LITERATŪRA

Alley, E. R. (2007). *Water quality control handbook*. McGraw-Hill Education.

Ammonium Hydroxide Formula. (2021) Available from internet: <https://www.toppr.com/guides/chemistry-formulas/ammonium-hydroxide-formula/>

Antonopoulou, M., Ioannidis, N., Kaloudis, T., Triantis, T. M., & Hiskia, A. (2020). Kinetic and mechanistic investigation of water taste and odor compound 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine degradation using UV-A/chlorine process. *Science of The Total Environment*, 138404.

Aplinkos apsaugos agentūra (2013). *Lielupės upių baseinų rajono paviršinių vandens telkinių apsaugos problemų apžvalga*. Vilnius, 21 p.

Aplinkos būklė (2005). *Tik faktai*. Lietuvos Respublikos aplinkos ministerija. Vilnius, 26 p.

Arustienė J., Giedraitienė J. Lietuvos požeminės hidrosferos monitoringas (2006): Lietuvos geologijos tarnyba. (Vilnius) 2007. LGT. No. 5 p. 61.

ASTM (1968). *Manual on Sensory Testing Methods*. ASTM STP 434. Washington, DC: American Society for Testing and Materials.

Baker. R. A. (1963). Threshold odors of organic chemicals. *Journal of the American Water Works Association* 55(7), 913–16.

Baltrėnas, P., Ščupakas, D. (2007). *Technogenezė ir visuomenės sveikata*. Vilnius: Technika. 328 p.

Bartram, J., Ballance, R. (1996) *Water quality monitoring: a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes*. CRC Press.

Butkutė, S., Zigmontienė, A. (2013). Biogeninių medžiagų koncentracijų Neris intake Šventojoje vertinimas. *Mokslas Lietuvos ateitis* 5. 343-348 p.

Brattoli, M., De Gennaro, G., De Pinto, V., Demarinis Loiotile, A., Lovascio, S., & Penza, M. (2011). Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors. *Sensors*, 11(5), 5290-5322.

Bruchet, A. (2019). *Chemical analytical techniques for taste and odour compounds*. In: Lin, Tsair-Fuh, Watson, Susan, Dietrich, Andrea M., Suffet, I. H.(Mel) (Eds.), *Taste and Odour in Source and Drinking Water: Causes, Controls and Consequences*. IWAPublishing, 113–142.

Bruder, S., Babbar-Sebens M., Tedesco L. P. and Soyeux E. (2014). Use of fuzzy logic models for prediction of taste and odor compounds in algal bloom-affected inland water bodies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(3), 1525–1545.

Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R. (2013). Odor Sampling: Techniques and Strategies for the Estimation of Odor Emission Rates from Different Source Types. *Sensors*, Basel, Switzerland. 935–55.

Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Céntola, P. (2009). Design and validation of a wind tunnel system for odour sampling on liquid area sources. *Water Sci. Technol.*, 59. 1611–1620 p.

Cheng X., Peterkin E. and Burlingame G. A. (2005). *A study on volatile organic sulfide causes of odors at Philadelphia's northeast water pollution control plant*. *Water Research*, 39, 3781–3790 p.

Cohen, J. M., Kamphake, L. J., Harris, E. K., Woodward, R. L. (1960). Taste threshold concentrations of metals in drinking water. *Journal of the American Water Works Association*, 52(5), 660-70.

Dapkienė, M., Kustienė, R. (2008) . Vandens išteklių naudojimas. Mokomoji knyga. Kaunas, Ardiva. 93 p.

Denchak, M. (2018). *Water Pollution: Everything You Need to Know*. Available from internet: <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know#categories>

DeZuane, J. (1997). *Handbook of drinking water quality*. John Wiley & Sons.

Dietrich, A. M., Burlingame, G. A. (2019). *A review: the challenge, consensus, and confusions of describing odors and tastes in drinking water*. *Sci. Total Environ*, 16 p.

Edition, F. (2011). Guidelines for drinking-water quality. *WHO chronicle*, 38(4), 104-108.

Edzwald, J. (2011). *Water quality & treatment: a handbook on drinking water*. American Water Works Association.

Elimelech, M. (2006). The global challenge for adequate and safe water. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 55(1), 3-10.

Feilberg, A.; Nyord, T.; Hansen, M.N.; Lindholst, S. (2011). Chemical evaluation of odor reduction by soil injection of animal manure. *J. Environ. Qual.* 1674–1682 p.

Franzen, S. (2008). Environmental Chemistry, The Sulfur Cycle, Adam Mickiewicz University.

Frechen, F.B.; Frey, M.; Wett, M.; Löser, C. 2004. Aerodynamic performance of a low-speed wind tunnel. *Water Sci. Technol* 50. 57–64 p.

Geriamasis vanduo. 2007. Prieiga per internetą: < <https://www.pasveik.lt/lt/sveikatos-ir-medicinos-naujienos/geriamasis-vanduo/53/>>.

Gostelow P., Longhurst P., Parsons S., Stuetz R. (2003). Sampling for Measurement of Odours. IWA Publishing; London, UK.

Gray, N. F. (2008). *Drinking Water Quality: Problems and Solutions*, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge.

Gražutės regioninis parkas: *Pažinkime švariausio Lietuvos ežero paslaptis*. Prieiga per internetą: < <http://grazute.lt/veikla/naujienos/pazinkime-svariausio-lietuvos-ezero-paslaptis>>.

HN 24:2003. Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai, *Valstybės žinios*, 79-3606.

HN 121:2010 „Kvapo koncentracijos ribinė vertė gyvenamosios aplinkos ore“ (Žin., 2010, Nr.120-6148).

HN 35:2007 „Didžiausia leidžiama cheminių medžiagų (teršalų) koncentracija gyvenamosios aplinkos ore“. (Žin., 2007, Nr.55-2162)

Hudson, N.; Ayoko, G.A. (2008). Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. *Bioresour. Technol*, 99, 3982–3992.

Hudson, N.; Ayoko, G.A. (2008). Odour Sampling. 2: *Comparison of physical and aerodynamic* characteristics of sampling devices: A review. *Bioresour. Technol*, 99, 3993–4007.

Yusoff, S. (2019). Measurement of Odour on Source of Drinking Water Using Threshold Odour Number and Modified Olfactometry. *International Journal of Integrated Engineering*. 147-157.

Jankauskas, J. (2012). Koks vanduo yra skanus, kokį vandenį gerti saugu ir sveika. Prieiga per internetą: <<http://www.kokybiskasvanduo.lt/koks-vanduo-yra-skanus-koki-vandeni-gerti-saugu-ir-sveika/>>.

Jankovskienė, G. (2017). Šulinių ir gręžinių vandens tyrimų spektras, azoto grupės junginių tyrimų svarba ir poveikis sveikatai. Prieiga per internetą: <http://www.nvspl.lt/popup2.php?m_news_id=262&tmpl_name=m_news_print_form>.

Jiang, K. and Kaye, R. (1996). Comparison study on portable wind tunnel system and isolation chamber for determination of VOCs from areal sources. *Water Sci. Technol*, 34, 583–589.

Juodkasis, V., Kučingis Š. (2009). Geriamojo vandens kokybė ir jo norminimas. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 55-79 p.

Keblas, A.; Žukienė, D.; Zuokaitė, E.; Motiejaitis, D. (2013). Stacionarių taršos šaltinių skleidžiamų kvapų vertinimo ir valdymo modelis. 187 p.

Kubiliūtė, I. (2008). Požeminio geriamojo vandens ištekliai, kokybė ir tiekimas. Kaunas, 1-5 p.

Kurlavičius P. (2010). Agrarinė aplinkosauga. Vilnius: Lietuvos ornitologų draugija, Baltijos aplinkos forumas.

Lietuvos geologijos tarnyba: ištekliai ir gavyba. Prieiga per internetą: <<https://www.lgt.lt/index.php/apie-lietuvos-zemes-gelmes/pozeminis-vanduo/istekliai-ir-gavyba>>.

Lietuvos Respublikos 2000 m. balandžio 4 d. Nr. VIII-1608 *Maisto įstatymas*, Valstybės žinios, 2000-04-19, Nr. 32-893.

Lietuvos standartizacijos departamentas. (2006). *Vandens Kokybė. Slenkstinės Kvapo Vertės (SKV) Ir Slenkstinės Skonio Vertės (SSV) Nustatymas*, 27.

Lietuvos standartizacijos departamentas. (2008). *Oro Kokybė. Kvapo Koncentracijos Nustatymas Dinamine Olfaktometrija*.

Linartas, R. (2011). Siera ir jos junginiai. Prieiga per internetą: <<https://mokslai.lietuviuzodynas.lt/chemija/siera-ir-jos-junginiai>>.

Liobikienė, G. (2012). Ūkininkavimo poveikis aplinkai. Prieiga per internetą: <<http://www.vartotojai.lt/index.php?id=7588>>.

LST EN 13725:2004+AC:2006 Oro kokybė. Kvapo koncentracijos nustatymas dinamine olfaktometrija.

Mačiūnas, E., Bakasėnas, V., Karalienė, V., Maciūnienė, R., Ptaškas, J., Juozulynas, A. (2011). Kvapai kaip gyvenimo kokybės ir visuomenės sveikatos rizikos veiksniai. *Sveikatos mokslai*. 21(2): 37–42 p.

Maršalkienė, N. (2018). Biologinis azotas. Prieiga per internetą: <http://www.agrolitpa.lt/uploads/Eko/Biologinis%20azotas.pdf>>.

Measurement of total nitrogen (TN) for protein estimation in pharmaceutical vaccines on the ShimadzuTOC-L with TNM-L [online]. Shimadzu Corporation, 2020. Available from internet: <https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/13383/jph520002.pdf>.

Meyer, P. (2003) *Chemijos žinynas*. Kaunas: Šviesa, 141 p.

Metcalf, E. I., Tchobanoglous, G., Burton, FL, Stensel, HD (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*.

Nalophan sampling bag [online]. 2021. Available from internet: <https://www.samplebags.eu/product/nalophan-sampling-bag-10-liter-10-bags/>

Nimmermark S. (2004). Odour influence on well-being and health with specific focus on animal production emissions. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 11:163-17.

Omer, N. H. (2019). Water quality parameters. *Water Quality-Science, Assessments and Policy*, 18 p.

Paliulis, D.; Zuokaitė. E. (2012). Kvapų valdymo metodinės rekomendacijos. Europos socialinė fondo agentūra. 113 p.

Pearl H. W., (2006). *Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations*. Ecological Engineering (26) 40–54.

Raudytė, J. (2018). Kaip iš tikro veikia kvapas, kodėl nosis jį užuodžia, tačiau kai kurių kvapų ji nejaučia? Prieiga per internetą: http://www.technologijos.lt/s/skaitytoju_pasaulis/konkursai/S-66523/straipsnis/Kaip-is-tikro-veikia-kvapas-kodel-nosis-ji-uzuodzia-taciau-kai-kuriu-kvapui-nejaučia-Mokslo-populiarinimo-konkursas>.

Rutkovienė, V. M.; Sabienė, N. (2008). Aplinkos tarša. Kaunas: Lietuvos žemės ūkio universitetas. 204 p.

Schiffman, S. S., Walker, J. M., Dalton, P., Loring, T. S., Raymer, J. H., Shusterman, D., Williams, C. M. (2000). Potenciali health effects of odor from animal operations, wastewater treatment, and recycling of bioproducts. Jour Agromed; 7:7-8.

Shah C. (2017). Which Physical, Chemical and Biological Parameters of Water Determine Its Quality.

Sieros vandenilio šalinimas iš vandens, blogo kvapo šalinimas iš vandens. Prieiga per internetą: <<https://infestecnologijos.lt/sieros-vandenilio-salinimas-is-vandens-blogo-kvapo-salinimas-is-vandens>>.

Suffet I. H. and Rosenfeld P. (2007). The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment. Water Science and Technology, 55(5), 335–344 p.

Spellman, F.R. (2013). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations* (3rd ed.).

Taran, V. S., Garkusha, I. E., Krasnyj, V. V., Taran, A. V., Lozina, A. S., Chechelnitskyi, O. G., Boldyriev, I. M., Romaniuk, S. P. (2020). *Application of dielectric barrier discharge and plasma-chemical reactor for water purification from NH₄OH*. Problems of atomic science and technology, 119-122 p.

Taste and Odor Compounds in Drinking Water. (2018). Available from internet: <https://www.resources.trojanuv.com/taste-and-odor/>

Tumas, R. (1997). Ūkininkavimas ir upių vandens kokybė, Aplinkos inžinerija 2(8): 25–30.

Tumas, R. (2001). Water ecology: Hydrochemical and Hydrobiological Evaluation of Lithuanian Rivers, Water Management Engineering. Transactions. Vandens ūkio inžinerija 14(36): 41–47.

Tomar, M. (1999). *Quality assessment of water and wastewater*.

Vandens tyrimų atlikimo metodika. Prieiga per internetą:
http://www.zidinio.vilnius.lm.lt/projektas/metodai_pr.html

Vanduo: Poreikiai ir ištekliai. Prieiga per internetą:
<http://www.technologijos.lt/n/mokslas/gamta_ir_biologija/S-31667/straipsnis/Vanduo-poreikiai-ir-istekliai>.

Vernon L. (2008). Snoeyink and David Jenkins. *Water Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, p. 480.

Viselgienė, G. (2019). Vandenilio sulfidas. Prieiga per internetą:
<<https://www.vle.lt/Straipsnis/vandenilio-sulfidas-99559>>.

Wang, A. Q., Lin, Y. L., Xu, B., Hu, C. Y., Gao, N., Y. (2018). Factors affecting the water odor caused by chloramines during drinking water disinfection. *Sci. Total Environ*, 687-694.

Watson S. B., Ridal J. and Boyer G. L. (2008). Taste and odour and cyanobacterial toxins: impairment, prediction, and management in the Great Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 65(8), 1779–1796 p.

Watson S. B. (2010). Algal Taste and Odour. Chapter 15 in *Algae: Source to Treatment*. Manual of Water Supply Practices – M57. American Water Works Association, Denver, CO, ISBN 978-1-58321-787-0.

Watson, S., Lin, T. F., Dietrich, A. M., Suffet, I. H. (2019). Taste and odour in source and drinking water – causes, controls and consequences. IWA Publishing, 320 p.

Zarra, T., Naddeo, V., Belgiorno, V. (2009). A Novel Tool for Estimating the Odour Emissions of Composting Plants in Air Pollution Management. *Global NEST Journal*, 11(4): 477–486.

Zhang, W. (2008). Preventive control of ammonia and odor emissions during the active phase of poultry manure composting, 241 p.

Zheng, B., Fu, Q., Zhao, X., Wang, L., Liu, C. (2012). Ammonia pollution characteristics of centralized drinkingwater sources in China. *Journal of environmental sciences* 1739-43.

PRIEDAI



**VILNIUS
TECH**

Aplinkos apsaugos ir
vandens inžinerijos
katedra

PAŽYMĖJIMAS

2021m. kovo 19 d.
Vilnius

Lauryna Stunžėnaitė

dalyvavo

Vilnius Tech 24-oje jaunųjų mokslininkų
konferencijoje

„Mokslas – Lietuvos ateitis“ Aplinkos apsaugos inžinerija
ir skaitė pranešimą tema

***Amoniako kvapo koncentracijos tyrimai
vandeniniuose tirpaluose***

Konferencijos org. komiteto pirmininkas
Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos
katedros vedėjas

doc. dr. Raimondas Grubliauskas