



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Department za hemiju, biohemiju i
zaštitu životne sredine



Minja Bogunović

UKLANJANJE BENZOFENONA I KOFEINA PROCESIMA PREČIŠĆAVANJA VODA

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2019.

PREDGOVOR

Doktorska disertacija je rađena u Laboratoriji za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i jednim delom u Laboratoriji za organsku analizu Instituta Jožef Stefan, u Ljubljani, Slovenija.

Istraživanja sprovedena u okviru disertacije su rađena u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije „Uticaj vodenog matriksa i fizičko-hemijskih osobina relevantnih organskih ksenobiotika na ekotoksičnost i ponašanje u odabranim procesima prečišćavanja voda“- OI 172028, čiji je rukovodilac prof. dr Ivana Ivančev-Tumbas. Kao stipendisti doktorskih akademskih studija, u periodu od 2014-2018. godine istraživanja u okviru disertacije su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (broj ugovora 1445).

Najpre želim da se zahvalim mentorki prof. dr Ivani Ivančev-Tumbas na nesebičnom pružanju znanja, inspiraciji i podršci. Kako to obično biva, put doktorata je prožet raznim situacijama koje zahtevaju međusobno razumevanje i strpljenje, a to smo svakako imale. Veliko hvala i što ste me uvek gurali da uradim više, bolje i detaljnije. Izazovi su u trenucima izvor frustracija, ali sada znam da je to bilo iz najbolje namere i zato što ste videli moj potencijal i znali da mogu još više da napredujem.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Aleksandri Tubić na pomoći, savetima kao i bezrezervnoj podršci tokom stvaranja disertacije. Najiskrenije se zahvaljujem prof. dr Ivani Teodorović na interesovanju i sugestijama tokom izrade ovog rada, kao i na optimizmu koji me je dodatno motivisao. Zahvalnost bih uputila prof. dr Jelici Simeunović i dr Varji Knežević na prijatnoj saradnji i pomoći tokom eksperimentalnog dela disertacije. Srdačno se zahvaljujem timu sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, prof. dr Marini Šćiban, docentu dr Jeleni Prodanović i dr Vesni Vasić. Takođe, neizmernu zahvalnost dugujem i osoblju laboratorije JKP „Vodokanal“ Sombor.

Prof. dr Ester Heath i dr Marjeti Česen sa Instituta Jožef Stefan iz Ljubljane, želim da se zahvalim na gostoprimstvu, prijatnoj radnoj atmosferi i nesebičnom pružanju znanja.

Posebno se zahvaljujem studentima osnovnih i master studija na pomoći tokom eksperimentalog dela rada.

Mojim drugarima iz laboratorije 13/V MSc Maji Lončarski, MSc Jasmini Nikić, MSc Tamari Apostolović, MSc Aleksandri Kulić i MSc Milom Šolić želim da se zahvalim na velikoj podršci i drugarstvu tokom svih ovih godina.

Veliko hvala mojim prijateljima Gordani Ilić, Dejanu Biro, Oliveri Paunović, Katarini Jovanović i Bojani Stevanović što su verovali u mene i bili mi najveća podrška, a druženje sa njima terapija tokom svih ovih godina.

I na kraju, mojim roditeljima Mirku i Svetlani, bratu Milanu, i Nemanji, za koje ne postoje dovoljno jake, a istovremeno tople reči kojima bih izrazila osećanja i zahvalnost.

Autor

„Success is not final, failure is not fatal: it is the courage to continue that counts.“

Winston Churchill

Lista skraćenica

BPD	Derivati benzofenona
BP	Benzofenon (<i>eng. Benzophenone</i>)
BP-3	Benzofenon-3 (<i>eng. Benzophenone-3</i>)
CF	Kofein (<i>eng. Caffeine</i>)
HSDB	Baza podataka opasnih supstanci (<i>eng. Hazardous Substances Data Bank</i>)
K_{oc}	Koeficijent raspodele organskog jedinjenja između ugljenika i vode
K_{ow}	Koeficijent raspodele u sistemu oktanol/voda
PPCP	Lekovi i kozmetički preparati (<i>eng. Pharmaceutical and personal care products</i>)
WWTP	Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (<i>eng. Waste Water Treatment Plant</i>)
DWTP	Postrojenje za obradu vode za piće (<i>eng. Drinking Water Treatment Plant</i>)
DOC	Rastvoreni organski ugljenik (<i>eng. Dissolved Organic Carbon</i>)
EfOM	Organske materije efluenta (<i>eng. Effluent Organic Matter</i>)
POM	Prirodne organske materije (<i>eng. Natural Organic Matter</i>)
PAC	Praškasti aktivni ugalj (<i>eng. Powder Activated Carbon</i>)
CoA	Koagulacija
PAC/CoA	Hibridni proces adsorpcije na praškastom aktivnom uglju i koagulacije
UF	Ultrafiltracija
PAC/UF	Hibridni proces adsorpcije na praškastom aktivnom uglju i ultrafiltracije
CoA/UF	Hibridni proces koagulacije i ultrafiltracije

DHČ	Dehlorisana česmenska voda
GC/MS	Gasni hromatograf sa masenom spektrometrijom
LOD	Limit detekcije (<i>eng. Limit of Detection</i>)
LOQ	Limit kvantitacije (<i>eng. Limit of Quantitation</i>)

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opšti deo.....	4
2.1 Benzofenoni u vodenoj sredini	4
2.1.1 Prisustvo benzofenona i benzofenona-3 u otpadnim vodama	8
2.1.2 Prisustvo benzofenona i benzofenona-3 u površinskim vodama.....	14
2.2 Kofein u vodenoj sredini.....	20
2.2.1 Prisustvo kofeina u otpadnim vodama.....	22
2.2.2 Prisustvo kofeina u površinskim vodama	27
2.3 Uklanjanje benzofenona i kofeina u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda.....	33
2.3.1 Adsorpcija.....	45
2.3.2 Koagulacija i flokulacija.....	47
2.3.3 Membranski procesi.....	48
2.4 Uklanjanje benzofenona i kofeina prirodnim procesima prečišćavanja	50
2.4.1 Biodegradacija i sorpcija	50
2.5 Uklanjanje benzofenona i kofeina u postrojenjima za prečišćavanje vode za piće.....	54
2.5.1 Adsorpcija.....	58
2.5.2 Koagulacija i flokulacija.....	58
2.5.3 Membranski procesi.....	59
3. Eksperimentalni deo.....	61
3.1 Plan istraživanja	61
3.2 Vodeni matriksi	65
3.3 Materijali.....	67
3.4 Metode analize benzofenona i kofeina.....	68
3.4.1 Postupak pripreme uzoraka efluenta za tretman komunalnih otpadnih voda	69

3.4.2	Postupak pripreme uzoraka rečne vode	70
3.4.3	Metode analize na GC/MS.....	72
3.4.4	Interna validacija metoda za analizu benzofenona i kofeina	75
3.5	Ispitivanje efikasnosti procesa prečišćavanja voda za uklanjanje benzofenona i kofeina.....	76
3.5.1	Efikasnost nekonvencionalnih tretmana efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode	76
3.5.2	Efikasnost konvencionalnih i nekonvencionalnih tretmana rečne vode.	83
3.5.3	Efikasnost prirodnih sistema za uklanjanje benzofenona i kofeina.....	90
3.5.4	Efikasnost fotodegradacije.....	97
4.	Rezultati i diskusija.....	99
4.1	Rezultati interne validacije metoda za analizu benzofenona i kofeina... 	99
4.1.1	Validacija metode za analizu efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda	99
4.1.2	Validacija metode za analizu rečne vode.....	101
4.2	Koncentracija benzofenona i kofeina u lokalno specifičnim matriksima	103
4.2.1	Koncentracija benzofenona i kofeina u efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.....	103
4.2.2	Koncentracija benzofenona i kofeina u rečnoj vodi	106
4.3	Efikasnost nekonvencionalnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda	108
4.3.1	Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija	113
4.3.2	Efikasnost hibridnog membranskog procesa	115
4.4	Efikasnost konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz rečne vode.....	121
4.4.1	Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija	130
4.4.2	Efikasnost hibridnih membranskih procesa.....	135

4.5 Efikasnosti prirodnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz rečne vode.....	144
4.5.1 Biodegradacije smeše benzofenona i kofeina.....	144
4.5.2 Transport benzofenona i kofeina kroz sediment.....	153
4.6 Fotodegradacija benzofenona	157
5. Zaključak.....	160
6. Literatura.....	169

1. Uvod

Zagađujući organski mikropolutanti generalno već više decenija zaokupljaju pažnju svetske naučne javnosti, sa akcentom na tzv. „polutante u razvoju” (*eng. emerging pollutants*) u koje se ubrajaju lekovi, proizvodi za ličnu higijenu, plastifikatori, biocidi itd. Zbog ograničenih saznanja o koncentracijama kao i posledicama prisustva u životnoj sredini, velik broj njih još uvek nije zakonski regulisan. Glavni izazov predstavlja procena hronične izloženosti ljudi i vodenih organizama niskim koncentracijama i smešama različitih jedinjenja. Organski mikropolutanti najčešće dospevaju u životnu sredinu usled upotrebe proizvoda široke namene koji ih sadrže, nepotpune eliminacije prilikom tretmana otpadnih voda, kao i lošeg upravljanja otpadom. Tako dospevaju u površinske vode, a direktno i/ili indirektno i u podzemne vode, koje mogu biti korištene kao izvorišta vode za piće.

Generalno, nema dovoljno podataka o stepenu uklanjanja zakonom neregulisanih supstanci u procesima prečišćavanja voda, a mnoge od njih ne mogu biti uklonjene konvencionalnim procesima, te se intenzivno ispituje efikasnost novih procesnih kombinacija. Dodatni problem predstavlja mogućnost biotransformacije u vodenoj sredini koja može dovesti do stvaranja metabolita nepoznate strukture i potencijalno sinergističkih efekata na živi svet i zdravlje ljudi, što komplikuje razumevanje sudbine i ponašanja različitih zagađujućih supstanci u vodi.

Za benzofenone (log Kow 3,18 za benzofenon i 3,79 za benzofenon-3) i kofein (log Kow -0,07), koji se značajno razlikuju u pogledu hidrofилности, takođe, postoji relativno mali broj podataka o prisustvu i ponašanju u tretmanima voda. Benzofenoni i kofein svrstani su u grupu lekova i kozmetičkih preparata, smatraju se sveprisutnim supstancama kako u otpadnim, tako i u površinskim vodama, u koncentracijama od nekoliko ng/l do mg/l. Benzofenoni se koriste kao kozmetički preparati, pojačivači mirisa i ukusa, fiksatori u parfemima, aditivi u plastici, sredstvima za čišćenje i u proizvodnji pesticida. Benzofenoni su UV filteri, pa se često koriste u proizvodnji sunčanih naočara, kao i u proizvodnji sapuna i parfema, sprečavajući UV zrake da oštete miris ili boju proizvoda. Benzofenon-3 se najčešće koristi u kozmetičkoj industriji kao UV filter u kremama za

sunčanje, losionima za telo, šamponima, bojama i sprejevima za kosu. Kofein se primenjuje u proizvodnji prehrambenih proizvoda, lekova i kozmetičkih preparata. Zbog svoje česte upotrebe, oni predstavljaju svojevrsne antropogene markere. Usled nedostatka podataka o sadržaju ovih jedinjenja u različitim tipovima vode i njihovom ponašanju u tretmanima voda, postoji potreba za ispitivanjima, posebno u lokalnoj specifičnoj otpadnoj i rečnoj vodi koja će obuhvatiti konvencionalne, nekonvencionalne, kao i prirodne procese prečišćavanja. Dobijanje podataka o efikasnosti uklanjanja smeše benzofenona i kofeina procesima prečišćavanja otpadnih i površinskih voda doprineće boljem razumevanju mehanizama njihovog uklanjanja, a dobijene informacije biće korisne u budućim razmatranjima mogućih procesnih alternativa, u cilju postizanja boljeg kvaliteta efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda ili vode za piće.

Cilj istraživanja je:

- Određivanje koncentracije benzofenona i kofeina u lokalno specifičnim matriksima (efluent postrojenja za tretman otpadne vode i rečna voda);
- Dobijanje podataka o efikasnosti nekonvencionalnih procesa za obradu otpadnih voda u laboratorijskim uslovima. Procesi su: adsorpcija na aktivnom uglju u prahu, koagulacija/flokulacija (uključujući primenu komercijalnog i prirodnog koagulanta), hibridni proces adsorpcija/koagulacija i hibridni membranski proces adsorpcija na aktivnom uglju/ultrafiltracija;
- Dobijanje podataka o efikasnosti konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa za obradu rečne vode u laboratorijskim uslovima. Kao konvencionalni tretmani su primenjeni adsorpcija na aktivnom uglju u prahu i koagulacija/flokulacija, dok su nekonvencionalni tretmani hibridni proces adsorpcija/koagulacija i hibridni membranski procesi adsorpcija na aktivnom uglju/ultrafiltracija kao i koagulacija/ultrafiltracija.
- Dobijanje podataka o efikasnosti prirodnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina, laboratorijskim ispitivanjem procesa biodegradacije u rečnoj vodi i ispitivanjem transporta kroz lokalni rečni sediment primenom kolonskih testova, na osnovu kojih mogu

da se dobiju indikacije o relevantnosti ovih supstanci za tretman vode za piće.

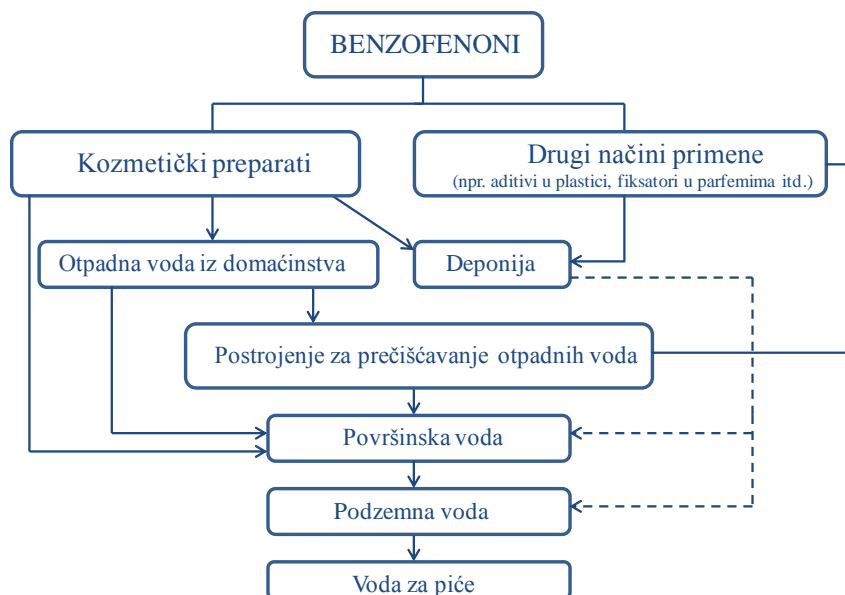
2. Opšti deo

2.1 Benzofenoni u vodenoj sredini

Benzofenon i njegovi derivati (BPD) ulaze u sastav proizvoda za ličnu negu. Primenuju se kao pojačivači mirisa i ukusa, kao fiksatori u parfemima, aditivi u plastici, sredstvima za čišćenje i održavanje lične higijene, u proizvodnji pesticida, kao i raznih lekova. BPD su UV filteri usled čega se često koriste u proizvodnji sunčanih naočara, kao i u proizvodnji sapuna, krema za sunčanje i parfema, sprečavajući UV zrake da oštete miris ili boju proizvoda. Pored BPD u grupu UV filtera se ubrajaju i derivati kamfora, salicilati, derivati para-aminobenzojeve kiseline itd., kao i neorganska jedinjenja poput titanijum dioksida i cink oksida (*Serpone i sar., 2007*).

Uredbom Evropske Unije br. 1223/2009 regulisani su dozvoljeni sadržaji 28 UV filtera u kozmetičkim proizvodima. Dozvoljen sadržaj BP-3 u kozmetičkim proizvodima je 10%, a za BP-4 i BP-5 pojedinačni dozvoljeni sadržaj je 5%. Od svih UV filtera, najčešće je korišten BP-3 (*Kunisue i sar., 2012*), za kojeg je procenjeno da se dodaje u 65% krema za sunčanje (*EWG, 2018*).

Benzofenoni mogu direktnim i/ili indirektnim putem dospeti u vodenu sredinu (slika 1). Nakon upotrebe krema za sunčanje ili proizvoda za ličnu negu i njihovim kasnijim spiranjem, benzofenoni direktno dospevaju u površinske vode tokom letnjeg perioda. Iako se UV filteri uglavnom zadržavaju na koži nakon primene, delimično mogu biti apsorbovani, a zatim putem urina ili fecesa dospevaju u otpadne vode (*Balmer i sar., 2005; Rodil i sar., 2009; Badia-Fabregat i sar., 2012*). Loše upravljanje otpadom predstavlja još jedan važan izvor zagađenja površinskih i podzemnih voda. Putem ocednih voda sa gradskih deponija, kao i nedovoljno prečišćenim efluentom postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, benzofenoni indirektno dospevaju u vodotokove (*Balmer i sar., 2005; Giokas i sar., 2007*).



Slika 1. Putevi dospevanja benzofenona u vodenu sredinu (preuređeno iz Kotnik, 2016)

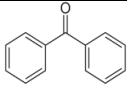
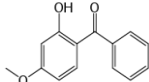
Ukupno 12 supstituisanih derivata benzofenona se najčešće koristi u raznim komercijalnim preparatima, zbog sposobnosti da apsorbuju UV zračenje (Park i sar., 2013). To su benzofenon-1 (2,4-dihidroksibenzofenon), benzofenon-2 (2,2',4,4'-tetrahidroksibenzofenon), benzofenon-3 (2-hidroksi-4-metoksibenzofenon; BP-3), benzofenon-4 (2-hidroksi-4-metoksibenzofenon-5-sulfonska kiselina), benzofenon-5 (natrijumova so 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon-5-sulfonske kiseline), benzofenon-6 (2,2'-dihidroksi-4,4'-dimetoksibenzofenon), benzofenon-7 (5-hloro-2-hidroksibenzofenon), benzofenon-8 (2,2'-dihidroksi-4-metoksibenzofenon), benzofenon-9 (natrijum 2,2'-dihidroksi-4,4'-dimetoksibenzofenon-5,5'-disulfonat), benzofenon-10 (2-hidroksi-4-metoksi-4'-metilbenzofenon), benzofenon-11 (benzofenon-2 i benzofenon-6) i benzofenon-12 (2-hidroksi-4-n-oktiloksibenzofenon).

Pregledom literature (videti u daljem tekstu, poglavlja 2.1.1 i 2.1.2) je utvrđeno da za benzofenone nema velikog broja podataka o prisustvu u vodenoj sredini i uklanjanju tokom različitih procesa prečišćavanja voda. Tema ovog rada vezana je za dva predstavnika ove grupe jedinjenja, benzofenon (BP) i benzofenon-3 (BP-3). BP-3 je odabran jer je najčešće

korištena komponenta iz grupe UV filtera, kao i najčešće proučavan i detektovan benzofenon u vodenoj sredini (Kunisue i sar., 2012). Podaci vezani za prisustvo BP u vodenoj sredini su oskudni, što pokazuje i konstatacija da je od ukupno pregledanih 16 referenci za otpadne vode, BP je tema u pet, a BP-3 u 15. Za površinske vode je ukupno pregledano 14 referenci, BP je tema u sedam, dok je BP-3 ispitan u svih 14 referenci.

Na ponašanje supstanci u vodenoj sredini utiču njihove fizičko-hemijske osobine poput rastvorljivosti, kiselo-baznih osobina, koeficijent raspodele oktanol/voda i sl. Osobine supstanci kao što su biodegradabilnost, stepen hidrolize i sklonost ka fotodegradaciji određene su hemijskom strukturom svake pojedinačne supstance. Fizičko-hemijske osobine BP i BP-3 date su u tabeli 1.

Tabela 1. Fizičko-hemijske osobine BP i BP-3

Supstanca	Strukturna formula	Molekulska masa ^a (g/mol)	pKa	log K _{ow}	K _{oc} ^a	Rastvorljivost u vodi (mg/l na 25 °C) ^a	Napon pare (mmHg)
BP		182,22	n.a ^a	3,18 ^a	430; 517	137	1,93 ×10 ^{-3a}
BP-3		228,24	7,56 ^b	3,79 ^c	2700	69	5,26 ×10 ^{-6b}

^aKotnik (2016); ^bKim i Choi (2014); ^cRodil i sar. (2009)

Fizičko-hemijske karakteristike kao što su koeficijent raspodele oktanol-voda (log K_{ow}), koeficijent raspodele sediment/voda (K_d) i kiselinska konstanta (pKa) utiču na sorpciono ponašanje supstanci, a samim tim i na njihovu biodostupnost i mobilnost u vodenom sistemu. Obzirom na to da benzofenoni imaju visoku vrednost koeficijenta raspodele organskog jedinjenja između ugljenika i vode (K_{oc}) i malu rastvorljivost u vodi, značajnu ulogu u njihovom transportu ima sorpcija na zemljištu i organskoj materiji sedimenta. Na osnovu vrednosti K_{oc}, BP je slabo do umereno mobilan, dok vrednost za BP-3 ukazuje na neznatnu mobilnost (HSDB baza podataka - cit. Kotnik, 2016).

BP i BP-3 karakteriše hidrofobnost i niska isparljivost. Usled niske isparljivosti transport se odvija uglavnom kroz vodenu sredinu i lance ishrane. Biokoncentracioni faktor (BCF) za BP je nizak i iznosi 3,4-9,2

(Kotnik, 2016) dok je za BP-3 od 33-160 (Kotnik, 2016), što se može smatrati relativno visokom vrednošću i može se zaključiti da BP-3 ima potencijal da se akumulira u tkivima vodenih organizama (*HSDB baza podataka - cit. Kotnik, 2016*). Tendenciju bioakumulacije BP-3 su dokazala mnoga istraživanja (Balmer i sar., 2005; Linan i sar., 2018; Diaz-Cruz i sar., 2019).

Benzofenoni nisu akutno veoma toksični za vodene organizme (Evgenidou i sar., 2015). Srednje letalne koncentracije dobijene testovima na standardnim test organizmima (npr. *Daphnia magna*) kreću se u opsegu toksičnih vrednosti, 1-10 mg/l (Liu i sar., 2015; Sun i sar., 2016). Srednje efektivne koncentracije (Liu i sar., 2014, 2015) pokazuju da je npr. BP samo štetan ili čak neškodljiv za bakterijske populacije. Međutim, BP-3 se na osnovu srednjih efektivnih koncentracija ispod 1 mg/l pokazao kao veoma toksičan za alge (Sieratowicz i sar., 2011; Petersen i sar., 2014). U dostupnoj literaturi ima veoma malo podataka o individualnoj toksičnosti poznatih degradacionih i transformacionih proizvoda benzofenona, ali su npr. Kim i Choi (2014) pokazali da su transformacioni proizvodi manje toksični od BP-3. Međutim, akutni toksični efekti nisu jedini negativni efekti koji se javljaju kao posledica izloženosti mikropolutantima. Naprotiv, u slučaju većine lekova i preparata za ličnu negu, uključujući i benzofenone, subhronični i hronični toksični efekti, koji obuhvataju reprotoksične, mutagene i genotoksične efekte, predstavljaju mnogo veći problem za prirodne populacije vodenih organizama, upravo zbog pseudoperzistentnosti supstanci iz ove grupe. Veliki broj supstanci iz grupe lekova i preparata za ličnu negu, uključujući i benzofenone, pripada grupi endokrinih ometača, pre svega zbog estrogenske aktivnosti dokazane *in vitro*.

2.1.1 Prisustvo benzofenona i benzofenona-3 u otpadnim vodama

U tabeli 2 dat je pregled rezultata pronađenih u literaturi vezanih za prisustvo odabranih benzofenona u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda.

Na osnovu pregleda rezultata pronađenih u literaturi (tabela 2), koncentracioni opseg BP u sirovoj komunalnoj/industrijskoj otpadnoj vodi je od $<0,005 \mu\text{g/l}$ do $2,43 \mu\text{g/l}$, dok je u slučaju BP-3 opseg koncentracija od $0,01 \mu\text{g/l}$ do $1195 \mu\text{g/l}$. Koncentracioni opseg BP i BP-3 u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda iznosi od $<0,003 \mu\text{g/l}$ do $0,78 \mu\text{g/l}$ i od $<0,0028 \mu\text{g/l}$ do $231 \mu\text{g/l}$, redom. Dostupna literatura (tabela 2) ukazuje da su najviše koncentracije benzofenona detektovane u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda u UK (*Kasprzyk-Horderne i sar., 2009*). Zbirna koncentracija benzofenona (benzofenona-1, benzofenona-2, BP-3 i benzofenona-4) iznosila je čak 5 mg/l u sirovoj otpadnoj vodi, dok je u efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda iznosila oko 3 mg/l . U sirovoj otpadnoj vodi najviše koncentracije detektovane su u slučaju benzofenona-4, 4 mg/l , i BP-3, $0,6 \text{ mg/l}$, dok je u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda koncentracija benzofenona-4 iznosila 3 mg/l , a BP-3 $0,126 \text{ mg/l}$.

Loraine i Pettigrove (2006) su utvrdili sezonski uticaj na sadržaj 20 supstanci od ukupno 26 u otpadnim vodama. Najviše koncentracije supstanci u sirovoj otpadnoj vodi su izmerene tokom sušnog perioda. Srednje koncentracije BP tokom sušnog i kišnog perioda su $2,43 \mu\text{g/l}$ i $1,39 \mu\text{g/l}$, redom, dok su za BP-3 $6,87 \mu\text{g/l}$ i $6,24 \mu\text{g/l}$, redom. Tokom leta više koncentracije BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadne vode uočili su *Pedrouzo i sar. (2009)*, *Liu i sar. (2012a)*, *Tsui i sar. (2014)* i *Česen i sar. (2018)* (Tabela 2). Uzrok povećane koncentracije BP i BP-3 tokom letnjeg perioda je intenzivna upotreba preparata za ličnu negu.

Tabela 2. Koncentracije BP i BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadne vode

Koncentracija BP (µg/l)		Koncentracija BP-3 (µg/l)		Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda	Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda				
nije rađeno	nije rađeno	0,7-0,9	0,05-0,3	april, 2002			
		2,7-7,7	0,3-0,7	jun, 2002			
nije rađeno	nije rađeno	1,6	0,01	avgust, 2003	komunalna	Švajcarska	Balmer i sar. (2005)
		1,1-2,3	<0,01-2,3	septembar, 2003			
0,84-4,4 (2,43) ^a	nije rađeno	5,3-8,3 (6,87) ^a	nije rađeno	avgust-novembar, 2001			
0,71-2,08 (1,39) ^a	nije rađeno	0,11-10,4 (6,24) ^a	nije rađeno	januar-jun, 2002	nije dato	SAD	Lorraine i Pettigrove (2006)
nije rađeno	nije rađeno	0,286 ^a	0,02 ^a	maj, 2007			
		0,061 ^a	0,1 ^a	septembar, 2007			
nije rađeno	nije rađeno	0,011 ^a	<0,003 ^a	januar, 2008	komunalna	Španija	Pedrouz i sar. (2009)
		<104-1068 (638) ^a	<80-2196 (231) ^a		komunalna		
nije rađeno	nije rađeno	<104-3975 (1195) ^a	<80-223(22) ^a	april-avgust, 2007	komunalna/industrijska	UK	Kasznyk-Hordern i sar. (2009)
nije rađeno	nije rađeno	0,056-0,130 (0,102) ^a	nije rađeno	septembar, 2008	komunalna (90%)/industrijska (10%)	Južna Koreja	Yoon i sar. (2010)

^asrednja koncentracija

Tabela 2. (Nastavak) Koncentracije BP i BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadne vode

Koncentracija BP (µg/l)		Koncentracija BP-3 (µg/l)		Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda	Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda				
nije rađeno	nije rađeno	nije rađeno	0,033±0,002	nije dato	komunalna (75%)/industrijska (25%)	Australija	<i>Liu i sar. (2011)</i>
nije rađeno	nije rađeno	1,06 ^a	0,032 ^a	april, 2010	komunalna (75%)/industrijska (25%)	Australija	<i>Liu i sar. (2012)</i>
nije rađeno	nije rađeno	3,1 ^a	0,273 ^a	oktobar, 2010			
nije rađeno	0,48-1,07 (0,78) ^b	nije rađeno	0,008-0,167 (0,023) ^b	jun-avgust, 2011	komunalna	Španija	<i>Gracia-Lor i sar. (2012)</i>
nije rađeno	nije rađeno	0,076-0,306	0,0085-0,034	oktobar, 2011	komunalna	Španija	<i>Gago Ferrero i sar. (2013)</i>
nije rađeno	nije rađeno	0,116 ^a -0,271 ^a	0,025 ^a -0,095 ^a	februar, 2012			
nije rađeno	nije rađeno	0,114 ^a -0,421 ^a	0,019 ^a -0,322 ^a	maj, 2012			
nije rađeno	nije rađeno	0,272 ^a -0,576 ^a	0,055 ^a -0,541 ^a	avgust, 2012	nije dato	Kina	<i>Tsui i sar. (2014)</i>
nije rađeno	nije rađeno	0,156 ^a -0,281 ^a	0,02 ^a -0,244 ^a	novembar, 2012			

^a srednja koncentracija; ^b medijana

Tabela 2. (Nastavak) Koncentracije BP i BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadne vode

Koncentracija BP (µg/l)		Koncentracija BP-3 (µg/l)		Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda	Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda				
nije rađeno	nije rađeno	0,103 ^a	0,018 ^a	januar, 2014	komunalna	Italija	<i>Celano i sar. (2014)</i>
nije rađeno	nije rađeno	nije rađeno	0,081-0,598 (0,293) ^b	jun-jul, 2013			
nije rađeno	nije rađeno	nije rađeno	0,01-0,438 (0,233) ^b	jul, 2013	komunalna	Norveška	<i>Langford i sar. (2015)</i>
nije rađeno	nije rađeno	nije rađeno	0,374-1,92 (0,721) ^b	septembar- oktobar, 2013			
nije rađeno	nije rađeno	0,369±0,01	0,09±0,006	nije dato	nije dato	UK	<i>Petrie i sar. (2016)</i>
<0,005-2,32 (<0,005) ^b	<0,003-1,40 (<0,003) ^b	<0,001-1,26 (0,01) ^b	<0,01-0,33 (<0,01) ^b	novembar 2011- jun, 2014	komunalna	Poljska	<i>Kapelewska i sar. (2018)</i>

^a srednja koncentracija; ^b medijana

Tabela 2. (Nastavak) Koncentracije BP i BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadne vode

Koncentracija BP (µg/l)		Koncentracija BP-3 (µg/l)		Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda	Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda				
0,321-0,951 (0,84) ^a	0,198-0,4	0,841-1,32 (1,08) ^a	0,093-0,283	jun, 2017	komunalna/industrijska	Kina	Wu i sar. (2018)
nije rađeno	nije rađeno	0,014-0,121	<0,0028-0,0165	avgust, 2016			
nije rađeno	nije rađeno	0,0037-0,056	<0,0028	oktobar-novembar, 2016	komunalna/industrijska	Slovenija	Česen i sar. (2018)
nije rađeno	nije rađeno	0,0086-0,034	<0,0028-0,012	januar, 2016 i 2017			

^a srednja koncentracija; ^b medijana

Koncentracija BP i BP-3 u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda je niža u odnosu na sirovu otpadnu vodu (tabela 2). U postrojenjima za tretman otpadne vode (*eng. waste water treatment plant - WWTP*) dolazi do njihovog uklanjanja. Tokom procesa prečišćavanja supstance mogu biti transformisane u metabolite i/ili sorbovane na česticama aktivnog mulja. Poznata su četiri glavna metabolita BP-3, BP-1, BP-2, BP-8 i 4-hidroksibenzofenon (4-OH-BP), koja nastaju hidrosilovanjem i/ili dimetilovanjem BP-3 (*Nakagawa i Suzuki, 2002; Kasichayanula i sar., 2005; Jeon i sar., 2008; Wang i Kannan, 2013*). Prisustvo BP-1 može da bude posledica direktne primene kozmetičkih preparata, ali niže koncentracije ove supstance u odnosu na BP-3 u otpadnim vodama mogu biti uzrok njegovog efikasnijeg uklanjanja/transformacije, kao i manje upotrebe ove supstance (*Kim i Choi, 2014*).

Ramos i sar. (2016) su zaključili da je od svih UV filtera najčešće BP-3 detektovan u aktivnom mulju. *Langford i sar. (2015)* su detektovali 2100 ng/g BP-3 u tretiranom mulju, dok su nešto niže koncentracije od 16 ng/g do 790 ng/g detektovali i drugi autori (*Negreira i sar., 2009; Wick i sar., 2010; Gago-Ferrero i sar., 2011; Liu i sar., 2011, 2012*). Aktivni mulj se odlaže na deponije ili obradive poljoprivredne površine i na taj način supstance prethodno sorbovane na mulju mogu dospeti u zemljište i u podzemne vode.

U Srbiji su istraživanja ove vrste još uvek oskudna. Pregled radova nekoliko istraživačkih grupa koje se bave problematikom organskih mikropolutanata pokazao je prisustvo velikog broja lekova, surfaktanata, kao i supstanci koje se primenjuju u proizvodnji kozmetičkih preparata u otpadnim vodama (*Terzić i sar., 2008; Petrović i sar., 2014*). Ispitivan je i uticaj ispusta netretiranih otpadnih voda u recipijente (*Vojinović Miloradov i sar., 2014; König i sar., 2017; Milić i sar., 2018*). Ni u jednom od ovih istraživanja benzofenoni nisu bili obuhvaćeni.

2.1.2 Prisustvo benzofenona i benzofenona-3 u površinskim vodama

U tabeli 3 dati su rezultati pregleda literature vezanih za prisustvo BP i BP-3 u površinskim vodama.

Koncentracioni opseg BP u rečnoj vodi je od 0,03 $\mu\text{g/l}$ do 0,713 $\mu\text{g/l}$, dok je u slučaju BP-3 opseg koncentracija od 0,002 $\mu\text{g/l}$ do 44 $\mu\text{g/l}$ (tabela 3). Najveće koncentracije izmerene su blizu ispusta efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda. Razblaženje ima uticaj na koncentraciju u vodotocima, jer dovodi do smanjenja koncentracije u reci sa povećanjem udaljenosti od ispusta efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda (Kaszbyk-Hordern i sar., 2009). König i sar. (2017) su ispitivali uticaj netretiranih komunalnih/industrijskih otpadnih voda na reku Dunav kod Novog Sada. Autori su ispitivali prisustvo pesticida, lekova, kozmetičkih preparata i industrijskih hemikalija 2 km uzvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda, 236 m i 7 km nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda. Najviša izmerena koncentracija BP-3 je 0,025 $\mu\text{g/l}$, 236 m nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda. U uzorcima 2 km uzvodno i 7 km nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda koncentracija BP-3 je manja od granice detekcije metode.

Uticaj sezonskih varijacija na sadržaj benzofenona u površinskoj vodi su ispitivali Loraine i Pettigrove (2006). Tokom sušnog perioda, avgust-novembar, su izmerili BP u koncentraciji od 0,52 $\mu\text{g/l}$ u rečnoj vodi, dok tokom kišnog perioda, januar-jun, BP nije detektovan, što ukazuje na uticaj razblaženja usled padavina i povećanja vodostaja reka.

Pored rečne vode, sadržaj BP i BP-3 praćen je i u jezerskoj i morskoj vodi. Koncentracioni opseg BP u jezerskoj vodi je od 0,033 $\mu\text{g/l}$ do 0,120 $\mu\text{g/l}$, a BP-3 od 0,032 $\mu\text{g/l}$ do 0,820 $\mu\text{g/l}$ (Cuderman i Heath, 2007; Kotnik i sar., 2014). U morskoj vodi koncentracioni opseg BP je od 0,051 $\mu\text{g/l}$ do 0,056 $\mu\text{g/l}$, dok je za BP-3 od 0,096 $\mu\text{g/l}$ do 0,380 $\mu\text{g/l}$ (Cuderman i Heath, 2007; Kotnik i sar., 2014).

Tabela 3. Koncentracije BP i BP-3 u površinskoj vodi

Tip vodenog matriksa	Koncentracija BP (µg/l)	Koncentracija BP-3 (µg/l)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
rečna voda	0,36-0,79 (0,51) ^a	nd	avgust-novembar, 2001	Kolorado	SAD	Lorraine i Petigrove (2006)
rečna voda	nd	nd	januar-jun, 2002	Nadiža, Kokra, Kolpa		
jezerska voda	nije rađeno	0,032-0,085	avgust, 2004	Podpeč, Rakitna, Bohinj, Bled, Predvor	Slovenija	Cuderman i Heath (2007)
voda iz bazena	nije rađeno	0,252		Portorož, Ljubljana, Kodeljevo		
rečna voda	nije rađeno	<1,5	april-avgust, 2007	1 km uzvodno od WWTP1 2 km nizvodno od WWTP1 7 km uzvodno od WWTP2 3,5 km nizvodno od WWTP2	UK	Kasztryk-Hordern i sar. (2009)
		<15-43 (9) ^a				
		<15-44 (10) ^a				
		<1,5				
		<1,5				

nd – nije detektovano; ^a srednja koncentracija; ^b medijana

Tabela 3. (Nastavak) Koncentracije BP i BP-3 u površinskoj vodi

Tip vodenog matriksa	Koncentracija BP ($\mu\text{g/l}$)	Koncentracija BP-3 ($\mu\text{g/l}$)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
rečna voda	0,05-0,059	0,038-0,250	septembar, 2008	Uzvodno i nizvodno od WWTP	Južna Koreja	Yoon i sar. (2010)
visoko zagađena rečna voda	0,022-0,068 (0,031) ^a	0,004 ^a	avgust, 2008 septembar, 2008	Saitama	Japan	Kameda i sar. (2011)
srednje zagađena rečna voda	0,002-0,043 (0,014) ^a	0,004-0,012 (0,006) ^a				
rečna /jezerska voda	0,115-0,787 (0,195) ^b	0,005-0,107 (0,007) ^b	jun-avgust, 2011	Valensija	Španija	Gracia-Lor i sar. (2012)
rečna voda	nije rađeno	nd-0,038	oktobar, 2011	Liobregat	Španija	Gago Ferrero i sar. (2013)

nd - nije detektovano; ^a srednja koncentracija; ^b medijana

Tabela 3. (Nastavak) Koncentracije BP i BP-3 u površinskoj vodi

Tip vodenog matriksa	Koncentracija BP ($\mu\text{g/l}$)	Koncentracija BP-3 ($\mu\text{g/l}$)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
rečna voda	nije rađeno	0,009 ^a ±0,003	januar, 2014	100 m nizvodno od WWTP (Avelino)	Italija	Celano i sar. (2014)
rečna voda	0,03-0,088	0,009-0,120		Kolpa, Krka, Nadža		
rečna	0,054-0,190	0,006-0,024		Ljubljanka, Bistrica, Krka voda u blizini WWTP		
morska voda	0,051-0,056	0,096-0,380	jul-septembar, 2013	Portorož, Ankarana, Novigrad	Slovenija	Kotnik i sar. (2014)
jezerska voda	0,033-0,120	0,038-0,820		Bled, Šobec, Rakitna, Bohinj, Bloke		

nd - nije detektovano; ^a srednja koncentracija; ^b medijana

Tabela 3. (Nastavak) Koncentracije BP i BP-3 u površinskoj vodi

Tip vodenog matriksa	Koncentracija BP (µg/l)	Koncentracija BP-3 (µg/l)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
rečna voda	nije rađeno	0,066 ^a ±0,011	nije dato	uzvodno od WWTP	UK	<i>Petrie i sar. (2016)</i>
rečna voda	0,061-0,261	nd-0,0274	oktobar, 2015	Huangpu	Kina	<i>Wu i sar. (2017)</i>
rečna voda	0,200-0,559 (0,317) ^a	0,068-5,01 (1,18) ^a	jun, 2017	Huangpu	Kina	<i>Wu i sar. (2018)</i>
	0,255-0,713 (0,407) ^a	0,121-0,297 (0,176) ^a		Suzhovi Yunzao Book		
rečna voda	nije rađeno	0,03-0,05	avgust, 2015; maj, 2016	Nzoia, Machinjoni, Kwoitobos, Sosiani, Rongai, Kipkarem, Knywa, Shikaye	Kenija	<i>K'oreje i sar. (2018)</i>
rečna voda	nije rađeno	0,0072 ^a ±0,0056	mart, septembar, 2011	Lambro, Olona (pre Milana)	Italija	<i>Riva i sar. (2019)</i>
		0,0058 ^a ±0,0026		Lambro (posle Milana)		

nd - nije detektovano; ^a srednja koncentracija; ^b medijana

Pored površinskih voda, BP i BP-3 su detektovani i u podzemnoj vodi i u vodi za piće (tabela 4).

Tabela 4. Koncentracije BP i BP-3 u podzemnoj vodi i vodi za piće

Tip vodenog matriksa	Koncentracija BP (µg/l)	Koncentracija BP-3 (µg/l)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
podzemna voda	nije rađeno	0,0044-0,034	maj, 2011	Barselona	Španija	<i>Gago Ferrero i sar. (2013)</i>
	<0,01-3,45 (0,04) ^a	<0,04-1,12 (<0,13) ^a	novembar 2011-jun, 2014	gradska deponija	Poljska	<i>Kapelewska i sar. (2018)</i>
voda za piće	0,26 ^a	nije rađeno	avgust-novembar, 2001; januar-jun, 2002	San Dijeo	SAD	<i>Loraine i Petigrove (2006)</i>
	nije rađeno	nd-0,295	jun, 2014; jul, 2015	Barselona	Španija	<i>Diaz Cruze i sar. (2012)</i>
	nije rađeno	0,0023 ^b	nije dato	Milano	Italija	<i>Riva i sar. (2018)</i>

nd - nije detektovano; ^a srednja koncentracija; ^b medijana

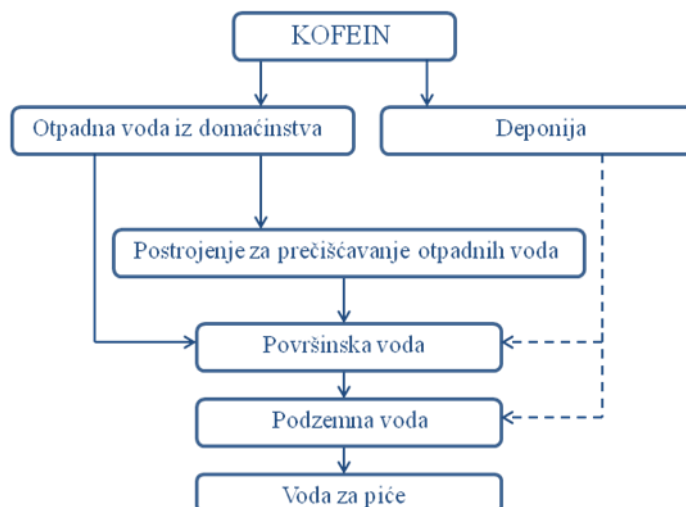
Pronađen je znatno manji broj literaturnih referenci koji se bavi ovom problematikom u odnosu na otpadne i površinske vode. *Kapelewska i sar. (2018)* su našli srednju koncentraciju BP u podzemnoj vodi od 0,04 µg/l. Najviša koncentracija izmerena za BP-3 u podzemnoj vodi je 1,12 µg/l (*Gago Ferrero i sar., 2013*). Prisustvo BP u vodi za piće su potvrdili *Loraine i Petigrove (2006)*, njegova srednja koncentracija iznosi 0,26 µg/l, dok su za BP-3 *Diaz Cruze i sar. (2012)* izmerili maksimalnu koncentraciju u vodi za piće 0,295 µg/l.

2.2 Kofein u vodenoj sredini

Kofein (CF), (1,3,7-trimetilksantin) se ubraja u alkaloidne. Nalazi se u više od 60 biljnih vrsta (u semenima kafe, kakaa i čajevima). Najviše se primenjuje u proizvodnji prehrambenih proizvoda (80%) i lekova (16%), dok se ostatak koristi u proizvodnji kozmetičkih preparata (*OECD, 2014*). Sastavni je deo različitih pića (kafa, čaj, kofeinska bezalkoholna pića), i pojedinih prehrambenih proizvoda. Primenjuje se kao srčani, cerebralni i respiratorni stimulans i kao diuretik (*Gracia-Lor i sar., 2017*). Veruje se da kofein ima antioksidativna svojstva, da usporava starenje kože neutralizacijom negativnih efekata UV zračenja, da ubrzavanjem ukupnog metabolizma, a posebno mikrocirkulacije, sprečava deponovanje masti, čak i formiranje celulita, pa je upotreba kofeina u proizvodnji kozmetičkih preparata značajno porasla poslednjih godina (*Herman i Herman, 2012 - cit. Gajewska i sar., 2015*).

Prosečan dnevni unos iznosi oko 70 mg kofeina po osobi, međutim količina varira (*Buerge i sar., 2003*), npr. u Velikoj Britaniji taj broj iznosi 440 mg, u Švajcarskoj 300 mg, a u Sjedinjenim Američkim Državama prosečan unos je 210 mg kofeina po osobi (*Buerge i sar., 2003*). U Srbiji je određen prosečan dnevni unos kofeina za adolescente i iznosi 95,6 mg (*Milovanović i sar., 2016*).

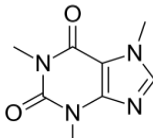
Kofein indirektnim putem dospeva u vodenu sredinu (slika 2). Nakon konzumacije pića i upotrebom lekova koji sadrže kofein, putem urina dospeva u komunalne otpadne vode. Poznato je oko 20 metabolita koji nastaju biotransformacijom kofeina u jetri, primarni su dimetilksantini (paraksantin, teobromin, teofilin), zatim dimetil- i monometilurna kiselina kao i derivati uracila, dok se oko 1-5% nepromenjenog kofeina izlučuje putem urina (*Nawrot i sar., 2003; Fabiani i sar., 2017*). Najvažniji metabolit kofeina je paraksantin jer se 70-80% kofeina konvertuje u njega (*EFSA, 2015*). Nepravilnim odlaganjem lekova i drugog otpada, kofein ocednim vodama sa gradskih deponija može dospeti u podzemne i površinske vode (*Edwards i sar., 2015*).



Slika 2. Putevi dospevanja kofeina u vodenu sredinu (preuređeno iz Kotnik, 2016)

U tabeli 5 su prikazane fizičko-hemijske osobine kofeina.

Tabela 5. Fizičko-hemijske karakteristike kofeina (National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Caffeine, CID=2519, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519> (pristupljeno 06.04.2019)

Supstanca	Strukturna formula	Molekulska masa (g/mol)	pKa	log K_{ow}	K_{oc}	Rastvorljivost u vodi (mg/l na 25 °C)	Napon pare (mm Hg)
CF		194,2	14	-0,07	71	21600	9.0×10^{-7}

Kofein karakteriše hidrofilnost i niska isparljivost, zbog čega se njegova distribucija u životnoj sredini primarno odigrava u vodenoj sredini (Emel'yanenko i Verevkin, 2008). Kofein je perzistentna i veoma mobilna supstanca. Na osnovu K_{oc} , CF je mobilan i ne dolazi do njegove sorpcije u sistemu sediment/voda. CF je najzastupljeniji u neutralnom obliku pri pH vrednostima od 5,5 do 9 (Svorc, 2013). Wang i sar. (2013) su merili bioakumulacioni faktor za kofein, u odabranoj vrsti ribe (*Gambusia holbrooki*) i ustanovili su da se on kreće od 0,52 do 2,25, što bi značilo da se CF ne akumulira u tkivima vodenih životinja.

Kofein nije akutno toksičan za vodene organizme. Na osnovu srednjih letalnih koncentracija (od >10 mg/l do >100 mg/l), za većinu standardnih test organizama kofein (kao i većina ostalih humanih i veterinarskih lekova) je akutno samo štetan ili čak neškodljiv (*Rodriguez - Gil i sar., 2018; Dafouz i sar., 2018*). Budući da je kofein neuroaktivna supstanca čiji je mehanizam delovanja veoma sličan kod svih kičmenjaka i velikog broja beskičmenjaka, pri hroničnoj izloženosti koncentracijama u opsegu od nekoliko µg/l do više mg/l dolazi do promena u ponašanju kod velikog broja vodenih životinja (za literaturni pregled videti *Rodriguez - Gil i sar., 2018*). Međutim, neka istraživanja su pokazala da su hlorovani derivati kofeina toksični za alge i vodene beskičmenjake (*Zarelli i sar., 2014*). Sinergistički efekti velikog broja neuroaktivnih supstanci (u koje se ubraja i kofein) i njihovih transformacionih proizvoda koji u prirodne recipijente stižu preko otpadnih voda se ne mogu isključiti.

2.2.1 Prisustvo kofeina u otpadnim vodama

U tabeli 6 dati su rezultati pregleda literature vezanih za prisustvo kofeina u otpadnoj vodi.

Na osnovu pregleda rezultata može se zaključiti da je koncentracioni opseg CF u sirovoj komunalnoj/industrijskoj otpadnoj vodi od 0,1 µg/l do 230 µg/l. U efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda CF u pojedinim uzorcima nije detektovan, dok maksimalna izmerena koncentracija iznosi 34,2 µg/l. Najvišu koncentraciju CF u sirovoj otpadnoj vodi su izmerili *Heberer i Reddersen (2001)* od 230 µg/l. *Santos i sar. (2009)* su izmerili u sirovoj otpadnoj vodi iz četiri postrojenja sa konvencionalnim postrojenjem sa aktivnim muljem od 4,9 µg/l do 7,4 µg/l CF, a u efluentu od 1,62 µg/l do 2,44 µg/l. Na osnovu toga može se zaključiti da se CF uklanja u WWTP, ali nepotpuno.

Tabela 6. Koncentracije CF u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)		Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda				
230 ^a	0,18 ^a	maj-decembar, 1999	komunalna	Nemačka	<i>Heberer i Reddersen (2001)</i>
2,33-27,9 (7,37) ^a	0,17-5,45 (1,62) ^a		komunalna		
0,54-26,1 (4,87) ^a	0,51-5,65 (2,44) ^a	jun 2004-jun 2005	komunalna/voda iz bolnice	Španija	<i>Santos i sar. (2009)</i>
0,75-43,9 (7,09) ^a	0,18-3,87 (1,68) ^a		komunalna/industrijska		
0,22-22 (5,34) ^a	0,15-5,12 (2,32) ^a		komunalna/industrijska		
17,1-113,2 (74,9) ^a	1,9-13,9 (7,9) ^a	mart 2006-mart 2007	komunalna	Grčka	<i>Kosma i sar. (2010)</i>
12,3-42 (25,8) ^a	3,1-10,6 (6,5) ^a		voda iz bolnice		
1,6-3,2 (2,4) ^a	0-0,060 (0,018) ^a	septembar, 2010	komunalna/retirana industrijska otpadna voda	Koreja	<i>Behera i sar. (2011)</i>
			komunalna		

^a srednja koncentracija;

Tabela 6. (Nastavak) Koncentracije CF u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)		Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda				
			tekstilna (10-15%/komunalna (85-90%))		
			pivara (10-15%/komunalna (85-90%))		
1,44-150,4 (23,8) ^a	0,148-34,2 (1,74) ^b	12 meseci	otpadna voda iz bolnice, tekstilna (30%/komunalna (70%))	UK	<i>Bakeri Kaszpryk-Hordern (2013)</i>
			hemijska industrija, tekstilna (30%/komunalna (70%))		
			Otpadna voda iz fabrika za proizvodnju piva (20%/komunalna (80%))		

^a srednja koncentracija; ^b medijana

Tabela 6. (Nastavak) Koncentracije CF u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)		Tip otpadne vode	Država	Reference
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda			
Period uzorkovanja		Indija	SAD	
0,2-30,2 (29,6 \pm 8,6) ^b	nije dato			
0,2-144 (18,4 \pm 2,7) ^b	nije dato	novembar, april, jun, 2014, 2015 (WWTP 2)		
21,5 \pm 0,5	0 \pm 0	mart, april, maj, 2010 (WWTP 1)		
8 \pm 1,5	nd			
18,2 \pm 2,4	0 \pm 0	mart, april, maj, 2010 (WWTP 2)		
5,8 \pm 1	0 \pm 0			
19,7 \pm 0,6	nd	jun, jul, avgust, 2010 (WWTP 1)		
19,7 \pm 2,8	nd			
16,3 \pm 1,4	0,2 \pm 0	jun, jul, avgust, 2010 (WWTP 2)		Mohaparta i sar. (2016)
10,3 \pm 3,4	0,4 \pm 0			
14,4 \pm 3,4	nd	septembar, oktobar, novembar, 2010 (WWTP 1)		
7,4 \pm 0,7	0 \pm 0			
13,6 \pm 1,4	0,4 \pm 0	septembar, oktobar, novembar, 2010 (WWTP 2)		
9,9 \pm 0,4	0,1 \pm 0,1			
19,4 \pm 0,2	0,9 \pm 0	decembar, januar, februar, 2010 (WWTP 1)		
32,1 \pm 0,2	0,2 \pm 0			
23,8 \pm 0,5	nd	decembar, januar, februar, 2010 (WWTP 2)		
37 \pm 2,4	nd			

^a srednja koncentracija; ^b medijana; nd -nije detektovano

Tabela 6. (Nastavak) Koncentracije CF u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)						
Sirova otpadna voda	Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda	Period uzorkovanja	Tip otpadne vode	Država	Reference	
3,12-5,4 (4,44) ^a	0,055-0,146 (0,095) ^a	proleće (2013-2014)				
0,102-4,8 (2,9) ^a	0,030-0,961 (0,217) ^a	leto (2013-2014)	komunalna/voda iz bolnica/industrijska	Grčka	Papageorgiou i sar. (2016)	
3,5-4,46 (4,09) ^a	0,0734-0,178 (0,118) ^a	jesen (2013-2014)				
3,08-5,6 (4,9) ^a	0,104-0,140 (0,124) ^a	zima (2013-2014)				
75 \pm 0,005	0,006 \pm 0,157	nije dato	nije dato	UK	Petrie i sar. (2016)	
27,18-42,41 (37,18) ^b	<0,008 ^b	april-maj, 2015	komunalna (90%)	Singapur	Tran i Gin (2017)	
8,8-25	0,058-0,417	avgust, 2016				
0,329-62,6	<0,66-0,202	oktobar, novembar, 2016	komunalna/industrijska	Slovenija	Česen i sar. (2018)	
5,76-29,4	<0,66-0,504	januar 2016, 2017				

^a srednja koncentracija; ^b medijana; nd - nije detektovano

Mohaparta i sar. (2016) su ispitivali prisustvo i uticaj sezonskih varijacija na koncentracije 72 leka u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu dva WWTP u SAD. Najviše izmerene koncentracije CF u sirovoj otpadnoj vodi su u zimskom periodu (od 19,4 µg/l do 37 µg/l). CF u većini uzoraka efluenta WWTP nije bio detektovan, dok je maksimalna izmerena koncentracija 0,9 µg/l.

Papageorgiou i sar. (2016) su ispitivali uticaj sezonskih varijacija na prisustvo 55 PPCPs u sirovoj otpadnoj vodi i efluentu WWTP u Grčkoj. Najviša izmerena koncentracija CF (4,1 µg/l) bila je tokom zimskog perioda, verovatno zbog veće konzumacije pića sa sadržajem kofeina.

Baker i Kasprzyk-Hordern (2013) su ispitivali postrojenja koja se međusobno razlikuju po udelu komunalnih i industrijskih otpadnih voda, kapacitetu (9 967-244 305 ES) i tehnologiji ((primarni tretman-taloženje), sekundarni tretman (aktivni mulj) i tercijarni tretman (kapajući filtri)). Izmerene su koncentracije kofeina od 1,7 µg/l do 23,8 µg/l i njegovog metabolita 1,7-dimetilksantina od 1,3 µg/l do 20,4 µg/l.

U ispitivanjima koja su obuhvatala utvrđivanje prisustva 76 organskih mikropolutanata na teritoriji Zapadnog Balkana među kojima je i Srbija (*Terzić i sar., 2008*) i u ispitivanjima koja su obuhvatila utvrđivanje prisustva 81 leka u sirovoj komunalnoj/industrijskoj otpadnoj vodi u Srbiji (*Petrović i sar., 2014*), kofein nije bio obuhvaćen.

2.2.2 Prisustvo kofeina u površinskim vodama

Izvor kofeina u površinskoj vodi je ispust nedovoljno prečišćenih i/ili netretiranih otpadnih voda. U tabeli 7 su dati rezultati pregleda literature vezanih za prisustvo kofeina u površinskim vodama.

Najviša koncentracija kofeina od 50 µg/l izmerena je u rečnoj vodi u Maleziji (*Al-Quaim i sar., 2017*). Uticaj sezonskih varijacija na koncentraciju 22 leka ispitali su *Fernandez i sar. (2010)* u površinskim vodama Španije. Najviše koncentracije lekova su detektovane u decembru mesecu, dok su najniže detektovane u septembru. Kofein je detektovan u 80% uzoraka u koncentracionom opsegu od 0,012 µg/l do 0,416 µg/l.

Tabela 7. Koncentracije CF u površinskim vodama

Tip vodenog matriksa	Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
	0,072 ^b	nije dato	-	27 evropskih država	Loos i sar. (2009)
	0,012-0,416 (0,060 \pm 0,074) ^b	februar, maj, septembar, decembar, 2008	Hanares-Jarama-Tajo	Španija	Fernandez i sar. (2010)
rečna voda	0,126-1,085 (0,163) ^b		1,3 km pre WWTP 1		
	0,121-1,01 (0,344) ^b		0,85 km posle WWTP 1		
	0,121-0,454 (0,225) ^b		1,7 km pre WWTP 2		
	0,107-0,751 (0,391) ^b	12 meseci	1,1 km posle WWTP 2	UK	Baker i Kasprzyk-Hordern (2013)
	0,119-1,12 (0,575) ^b		1,8 km pre WWTP 3		
	0,170-1,72 (0,742) ^b		1,2 km posle WWTP 3		

^b medijana

Tabela 7. (Nastavak) Koncentracije CF u površinskim vodama

Tip vodenog matriksa	Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
	$0,25^{\text{a}} \pm 0,01$	nije dato	uzvodno od WWTP	UK	<i>Petrie i sar. (2016)</i>
	$<0,025^{\text{a}}$		Duna v- 2 km uzvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda		
rečna voda	4^{a}	10-16. novembra 2014	Dunav- 236 m nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda	Švajcarska	<i>König i sar. (2017)</i>
	$0,165^{\text{a}}$		Duna v-7 km nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda		
	32-50	novembar 2014	Alur Ilmu	Malezija	<i>Al-Qaim i sar. (2017)</i>
morska voda	nd-0,86	jul, 2015	Galicija	Španija	<i>Defouz i sar. (2018)</i>
	$2,25^{\text{a}} \pm 1,84$	mart, septembar, 2011	Lambro, Olona (pre Milana)	Italija	<i>Riva i sar. (2019)</i>
rečna voda	$2,5^{\text{a}} \pm 0,76$		Lambro (posle Milana)		
	$0,037-1,4 (1,83)^{\text{b}}$	maj, jul 2017	Sava	Slovenija/Hrvatska	<i>Česen i sar. (2019)</i>

^a srednja koncentracija; ^b medijana; nd - nije detektovano

Paraksantin, kao glavni metabolit CF, izmeren je u svim uzorcima rečne vode pri srednjoj koncentraciji od 0,021 µg/l.

U Srbiji su podaci o prisustvu kofeina u površinskim vodama oskudni. *König i sar. (2017)* su u uzorcima uzetim 236 m nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda izmerili 4 µg/l CF u Dunavu, dok je 7 km nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda izmerena niža koncentracija CF (0,165 µg/l), usled razblaženja. U radu *Loos i sar. (2009)* predstavljeni su podaci za 100 uzoraka rečne vode u 27 evropskih zemalja. Medijana za CF je bila 0,072 µg/l. U drugom radu, *Loos i sar. (2010)* su izmerili CF u svim uzorcima Dunava od 0,087 µg/l (medijana), dok je u pritokama izmerena nešto niža koncentracija od 0,065 µg/l. Slične podatke su dobili i *Grujić Letić i sar. (2015)*. Oni su izmerili najvišu koncentraciju CF (0,086 µg/l) u prolećnom periodu u Dunavu kod Novog Sada. Ispitujući prisustvo organskih mikropolutanata u Dunavu kod Novog Sada, *Milić i sar. (2018)* su izmerili CF u svim uzorcima vode tokom jednogodišnjeg monitoringa, u koncentraciji od 0,0031 µg/l do 0,621 µg/l.

Pored površinskih voda, kofein je detektovan u podzemnim vodama i vodi za piće (tabela 8). Veoma visoku koncentraciju CF u podzemnoj vodi od 16 µg/l izmerili su *Tran i sar. (2013)*. U vodi za piće CF je detektovan u opsegu koncentracija od 0,0024 µg/l do 0,564 µg/l (*Valcarcel i sar., 2011; Leung i sar., 2013; Riva i sar., 2018*). Usled učestale detekcije u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama i činjenice da je između koncentracije CF u Švajcarskim jezerima i antropogene emisije komunalnih otpadnih voda pronađena korelacija, *Burge i sar. (2003)* smatraju CF antropogenim markerom. *Cantwell i sar. (2016)* su na osnovu vremenske i prostorne distribucije CF pokazali efikasnost primene ove supstance u identifikaciji tačkastih izvora zagađenja vodoprijemnika sanitarnom otpadnom vodom. *Daneschvar i sar. (2012)* i *Sui i sar. (2015)* pominju CF kao jedan od najčešće predloženih indikatora antropogenog zagađenja.

Tabela 8. Koncentracije CF u podzemnim vodama i vodi za piće

Tip vodenog matriksa	Koncentracija CF ($\mu\text{g/l}$)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
	0,001-0,088	avgust, 2006			
	<0,0005-0,005	februar, 2007	Havaji	SAD	Knee i sar. (2010)
	0,17 ^a (0,29) ^b	maj 2004-mart 2010	Kalifornija	SAD	Fram i Beltz (2011)
podzemna voda	<0,006-16 (0,320) ^c (0,0685) ^a		podzemne vode u blizini kanalizacionog ispusta		
	<0,006-0,253 (0,097) ^c (0,0675) ^a	septembar 2011-novembar 2012	podzemne vode u blizini ispusta nepoznatim izvorima otpadnih voda	Singapur	Tran i sar. (2013)

^a medijana, ^b maksimalna koncentracija; ^c srednja koncentracija

Tabela 8. (Nastavak) Koncentracije CF u podzemnim vodama i vodi za piće

Tip vodenog matriksa	Koncentracija CF (µg/l)	Period uzorkovanja	Mesto uzorkovanja	Država	Reference
podzemna voda	0,05-14,15 (2,44) ^c (0,15) ^a		podzemna voda koja se crpi sa područja navodnjavanog efluentom sa WWTP		
	0,05-14,05 (3,01) ^c (0,18) ^a	oktobar 2016-oktobar 2017	podzemna voda koja se crpi sa područja bez navodnjavanja efluentom sa WWTP	SAD	Kibuyi sar. (2019)
	0,05-14,15 (2,65) ^c (0,16) ^a		sve analizirane podzemne vode		
voda za piće	0,015-0,075 (0,030) ^a	25-30. oktobar 2007	Madrid	Španija	Valcarcel i sar. (2011)
	0,024 ^a (0,564) ^b	oktobar, 2010-jul, 2011	13 gradova	Kina	Leung i sar. (2013)
	0,0036 ^a	nije dato	Milano	Italija	Riva i sar. (2018)

^a medijana; ^b maksimalna koncentracija; ^c srednja koncentracija

Na osnovu rezultata pregleda literature vezanih za prisustvo BP, BP-3 i CF u otpadnim, površinskim, podzemnim vodama i vodi za piće, može se zaključiti da se koncentracije BP kreću u opsegu od ng/l do µg/l, dok opseg za BP-3 i CF iznosi od ng/l do mg/l. Najviše koncentracije BP, BP-3 i CF su izmerene u sirovoj otpadnoj vodi. Na osnovu izmerenih nižih koncentracija u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda može se zaključiti da se nepotpuno uklanjaju. U površinskim vodama, koncentracije BP, BP-3 i CF su niže u odnosu na otpadne vode, usled uticaja sezonskih varijacija i razblaženja koji dodatno smanjuju koncentraciju. Na primer, koncentracije BP i BP-3 su veće tokom letnjeg perioda usled prekomerne upotrebe kozmetičkih preparata, dok su u slučaju CF izmerene koncentracije veće tokom zimskog perioda usled povećane konzumacije pića i lekova u čiji sastav ulazi CF. Prisustvo BP, BP-3 i CF u podzemnim vodama i u vodi za piće ukazuje na sposobnost ovih supstanci da prolaze kroz prirodne i tehničke barijere i time dospeju do izvorišta, s toga je ukazana potreba za detaljnijim ispitivanjem njihovog prisustva i uklanjanja tokom prirodnih i tehničkih procesa prerade vode.

2.3 Uklanjanje benzofenona i kofeina u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda

U postrojenjima za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda prvi stepen prečišćavanja obuhvata taloženje, dok drugi obuhvata biodegradaciju najčešće u postupku sa aktivnim muljem tzv. **konvencionalni tretman**. Postrojenja sa konvencionalnim procesom služe za biološko ili hemijsko uklanjanje organskog zagađenja, fosfora i azota. U konvencionalnom procesu različiti lekovi i supstance koje se koriste u proizvodnji kozmetičkih sredstava se uklanjaju različitom efikasnošću, a deo njih se eliminiše i sorpcijom na aktivnom mulju.

Primarnim tretmanom u prečišćavanju otpadnih voda uklanjaju se taložive materije, masti i ulja, pesak, šljunak. Sposobnosti uklanjanja lekova i kozmetičkih preparata (eng. pharmaceutical and personal care products - PPCPs) vrlo su ograničene usled hidrofилne prirode lekova, $\log K_{ow} < 3$ (Carballa i sar., 2005; Luo i sar., 2014). Supstance sa $\log K_{ow} > 3$ imaju tendenciju da se sorbuju na česticama izdvojenog mulja i delimično se

uklanjanju iz vodene faze nakon primarnog tretmana (*Ternes i sar., 2004; Tsui i sar., 2014*). U tabeli 9 prikazana je efikasnost uklanjanja benzofenona i kofeina primarnim tretmanom.

Tabela 9. Uklanjanje BP-3 i CF primarnim taloženjem

Kapacitet WWTP (m ³ /dan)	Tip otpadne vode	Period uzorkovanja	% uklanjanja primarnim tretmanom		Reference
			BP-3	CF	
50 000	komunalna	januar, 2013	nije radeno	<20	<i>Wang i sar. (2014)</i>
dva WWTP (81 000; 250 000)	nije dato	februar, novembar, 2012	23	nije radeno	<i>Tsui i sar. (2014)</i>
		maj, avgust, 2013	28		
409 500	komunalna				
409 500	industrijska	jun 2014, maj 2015	nije radeno	<15	<i>Park i sar. (2017)</i>
36 800	komunalna				
384 000	komunalna				
200 000	komunalna (80%)/industrijska (20%)	2016-2017	40	nema uklanjanja	<i>Li i sar. (2018)</i>

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 9, može se zaključiti da se BP-3 primarnim taloženjem uklanja od 23% do 40%. Pregledom dostupne literature, nisu pronađeni podaci o efikasnosti uklanjanja BP primarnim taloženjem. Obzirom na log Kow vrednosti BP (3,18) i BP-3 (3,79), može se očekivati slična efikasnost uklanjanja. *Tsui i sar. (2014)* su ispitivali efikasnost primarnog taloženja za uklanjanje 12 UV filtera tokom sušnog (februar, novembar) i kišnog perioda (maj, avgust). Efikasnost uklanjanja svih UV filtera bila je manja od 50%. Efikasnost uklanjanja benzofenona-1, BP-3, benzofenona-4 i benzofenona-8 iznosila je od 10 do 26% tokom sušnog i od 7 do 28% tokom kišnog perioda. Razlika u efikasnosti uklanjanja između sušnog i kišnog perioda je manja od 12%.

Primarno taloženje se pokazalo neefikasnim u slučaju CF (<20%) (*Wang i sar., 2014*), što se može objasniti hidrofilnošću supstance (log Kow -0,07). Nedovoljno uklanjanje CF primarnim taloženjem, <15%, uočili su *Park i sar. (2017)*, ispitujući efikasnost primarnih tretmana za uklanjanje 57 PPCPs sa četiri postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Sekundarni tretman služi za uklanjanje organskih materija procesom biodegradacije. U ovom stadijumu, može doći do kompletne biološke degradacije supstance ili se supstance delimično degradiraju pri čemu nastaju njihovi metaboliti. Pored biodegradacije, tokom sekundarnog tretmana uklanjanje supstanci omogućavaju procesi raspodele i adsorpcije (*Miao i sar., 2005; McClellan i Halden, 2010; Jelić i sar., 2011*). Efikasnost uklanjanja supstanci u procesu sa aktivnim muljem zavisi u velikoj meri od prirode supstanci, hidrauličkog vremena zadržavanja (HRT), vremena zadržavanja mulja (SRT), kapaciteta adsorpcije mulja i dizajna reaktora (*Lin i sar., 2009; Bulloch i sar., 2015; Evgenidou i sar., 2015*). Veći stepen uklanjanja organskih mikropolutanata uočen je sa povećanjem HRT (>16 h) i SRT (>15 dana) (*Li i sar., 2015*).

Efikasnost uklanjanja organskih mikropolutanata konvencionalnim procesom u tretmanu otpadnih voda, dat je u preglednom radu *Luo i sar. (2014)*. Među lekovima, najveći stepen uklanjanja pokazali su analgetici (od 72% do 100%), proizvodi za ličnu higijenu (>99,6%), steroidni hormoni (od 72% do 100%) i alkilfenoli (od 77,5% do 84,2%), dok je niska efikasnost u slučaju antibiotika i karbamazepina. Autori su zaključili da je stepen uklanjanja sekundarnim tretmanom uglavnom nepotpun za većinu supstanci. Organski mikropolutanti u okviru iste klase pokazali su širok opseg efikasnosti uklanjanja. Razlike u uklanjanju mikropolutanata mogu se objasniti uticajem različitih faktora, kao što su osobine supstanci i uslovi rada WWTP. Za većinu supstanci glavni mehanizam uklanjanja je biodegradacija, koja može značajno varirati u okviru iste klase jedinjenja (*Salgado i sar., 2012*).

U tabeli 10 su dati rezultati literaturnog pregleda efikasnosti uklanjanja BP, BP-3 i CF konvencionalnim tretmanom (primarni tretman i sekundarni tretman sa aktivnim muljem). Na osnovu literaturnih rezultata prikazanih u tabeli 10, može se zaključiti da je efikasnost uklanjanja benzofenona (BP i

BP-3) visoka, ali i nepotpuna. Uklanjanje BP je 80%, dok se BP-3 uklanja od od 83% do 94,7%. U radu *Ekpeghere i sar. (2015)* konvencionalni tretman sa aktivnim muljem pokazao je efikasnost uklanjanja BP u opsegu od 69% do 95% (srednja efikasnost uklanjanja 80%), dok je za BP-3 efikasnost iznosila od 82% do 100% (srednja efikasnost uklanjanja 85%).

Liu i sar. (2012) su u laboratorijskim uslovima ispitivali biodegradaciju BP-3 pri aerobnim i anaerobnim uslovima, u aktivnom mulju, 42 dana. Nakon 42 dana, BP-3 je potpuno biodegradiran sa vremenom poluraspada od 4,2 dana do 10,7 dana. Autori su predložili mehanizam biodegradacije BP-3 u aktivnom mulju koji se zasniva na dimetilovanju BP-3 tokom aerobnih i anaerobnih uslova prilikom čega nastaju benzofenon-1 i 4-krezol kao metaboliti. Kratko vreme poluraspada BP-3 tokom aerobnih i anaerobnih uslova ukazuje na njegovu brzu biodegradaciju, a ujedno i na efikasno uklanjanje tokom sekundarnog tretmana aktivnim muljem.

Sezonske uticaje na efikasnost uklanjanja BP-3 ispitivali su *Luo i sar. (2012)*. Koncentracija BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi tokom uzorkovanja u aprilu je 1,06 µg/l i uočen je veći stepen uklanjanja oko 85%, u odnosu na oktobar, kada je ulazna koncentracija iznosila 3,12 µg/l sa postignutim nižim stepenom uklanjanja od 65%.

Sa druge strane, u radu *Tsui i sar. (2014)* nije uočen značajan uticaj sezonskih varijacija na uklanjanje BP-3 sekundarnim tretmanom sa aktivnim muljem. Tokom sušnog perioda srednja koncentracija BP-3 u sirovoj otpadnoj vodi je 0,15 µg/l, a stepen uklanjanja 83%, dok je tokom kišnog perioda koncentracija BP-3 0,32 µg/l, a stepen uklanjanja 92%.

Na osnovu literaturnih rezultata prikazanih u tabeli 10, može se zaključiti da je stepen uklanjanja tokom sekundarnog tretmana visok za BP >80% i BP-3 od 80% do 95%, što je u skladu sa zaključkom *Luo i sar. (2014)* koji su klasifikovali BP-3 i CF kao supstance sa visokim stepenom uklanjanja u konvencionalnim tretmanima (>80%).

Tabela 10. Uklanjanje BP, BP-3 i CF konvencionalnim tretmanom (primarni tretman, sekundarni tretman sa aktivnim muljem)

Supstanca	Kapacitet WWTP (m ³ /dan)	Tip otpadne vode	Period uzorkovanja	Hidrauličko vreme zadržavanja (HRT - h)	Vreme zadržavanja mulja (SRT - h)	% uklanjanja	Reference
	54 000	komunalna	_____	>16	_____		
BP	20 000	komunalna (64%) / in dustrijska (36%)	mart, april, jun, septembar, oktobar, 2011	18	nije dato	>80 ^a	Ekpeghere i sar. (2014)
	250 000	_____	novembar, februar, 2012	19	15	83 ^a	
	81 000	nije dato	_____	_____	_____	_____	Tsui i sar. (2014)
	_____	_____	maj, avgust, 2012	19	15	92 ^a	
BP-3	54 000	komunalna	_____	>16	_____		
	20 000	komunalna (64%) / in dustrijska (36%)	mart, april, jun, septembar, oktobar, 2011	18	nije dato	>85 ^a	Ekpeghere i sar. (2014)
	160 403-182 944	komunalna / voda iz bolnice	april, maj, 2015	7,8-8,9	4,9-6,7 dana	94,7±1,5 ^a	Tran i Gin (2017)

^a srednja efikasnost uklanjanja

Tabela 10. (Nastavak) Uklanjanje BP, BP-3 i CF konvencionalnim tretmanom (primarni tretman, sekundarni tretman sa aktivnim muljem)

Supstanca	Kapacitet WWTP (m ³ /dan)	Tip otpadne vode	Period uzorkovanja	Hidrauličko vreme zadržavanja (HRT - h)	Vreme zadržavanja mulja (SRT - dan)	% uklanjanja	Reference
	62 000	komunalna		12	0,06	75 ^a	
	164 500	komunalna/voda iz bolnice		17	0,11	44 ^a	
	40 900	komunalna/industrijska	jun 2004-jun 2005	12	0,08	64 ^a	Santos i sar. (2009)
	23 150	komunalna/industrijska		16	0,21	55 ^a	
	89 300	komunalna/tretirana industrijska	septembar, 2010	9,9	16,8	>99 ^a	Behera i sar. (2011)
CF	25 276	komunalna/industrijska		1,5-4	11		
	550	voda iz bolnica		6	1,5		
	11 500	komunalna		4	18		
	7 000	komunalna		20	28		
	14 000	komunalna	2010-2011	24	1-3	77-100	Kosma i sar. (2014)
	4 000	komunalna		16	20		
	10 000	komunalna		39	25		
	9 800	komunalna		22	20		
	160 403-182 944	komunalna/voda iz bolnice	april, maj, 2015	7,8-8,9	4,9-6,7	100 ^a	Tran i Gin (2017)

^a srednja efikasnost uklanjanja

Pored visoke efikasnosti uklanjanja, odabrani benzofenoni su nepotpuno uklonjeni konvencionalnim tretmanom. Nepotpuno uklanjanje je uočeno i u slučaju CF. Efikasnost uklanjanja CF u konvencionalnom tretmanu iznosi od od 44% do 100% (tabela 10).

U radu *Santos i sar. (2009)* ispitana je efikasnost četiri WWTP sa konvencionalnim tretmanom u Španiji, za uklanjanje CF, karbamazepina, ibuprofena, ketoprofena i naproksena. Poređenjem efikasnosti uklanjanja četiri WWTP sa istim tretmanima (primarni i sekundarni-aktivni mulj) tokom jednogodišnjeg monitoringa, uočene su razlike. Stepenn uklanjanja CF je od 44% do 75%. Autori su uočili zavisnost HRT i stepena uklanjanja supstanci, u slučaju CF, sa porastom HRT efikasnost uklanjanja je opadala. Vreme zadržavanja mulja (SRT) od 1,5 dan do 5,1 dan nije imalo uticaja na stepenn uklanjanja supstanci. Sa druge strane, *Mohaparta i sar. (2016)* su zaključili da nema značajne razlike u uklanjanju CF, poredeći dva WWTP iz Indije, koja se međusobno razlikuju po kapacitetu i tehnologiji.

Kosma i sar. (2014) su upoređivali efikasnost uklanjanja 18 PPCPs na četiri WWTP sa istim tretmanima (primarni i sekundarni-aktivni mulj), tokom jednogodišnjeg monitoringa, i nisu uočili razlike u efikasnosti. Visok stepenn uklanjanja je postignut za CF, od 77% do 100% u svim WWTP. Tokom jednogodišnjeg monitoringa ispitani su i uticaji sezonskih varijacija na uklanjanje supstanci. Za većinu supstanci, među kojima je i CF, sezonske varijacije nisu imale uticaj. Autori navode da je glavni mehanizam uklanjanja odabranih PPCPs biodegradacija. Mnoge hidrofilne supstance ne podležu procesu sorpcije na aktivnom mulju i/ili su transformisane u nepoznate metabolite tokom tretmana, usled čega se kontinualno ispuštaju u recipijente, dovodeći do hroničnog izlaganja vodenih organizama.

Dosadašnja strategija prečišćavanja komunalnih otpadnih voda nije obuhvatila segment uklanjanja organskih mikropolutanata. Adaptacijom zakona o zaštiti voda iz 2014. godine Švajcarska vlada se odlučila na nadogradnju WWTP kako bi se smanjio sadržaj i toksičnost organskih mikropolutanata u otpadnim vodama. Glavni cilj je zaštita izvorišta vode za piće kao i poboljšanje kvaliteta voda. Ujedno, Švajcarska je trenutno jedina zemlja koja ima zakonsku regulativu za unapređene tretmane u otpadnim vodama. Nadogradnja WWTP se bazira na primeni nekonvencionalnih

procesa u obradi komunalne otpadne vode, a to su ozonizacija i adsorpcija na praškastom aktivnom uglju (PAC) (*Rizzo i sar., 2019*). Nakon ozonizacije i adsorpcije na PAC kao poslednji stepen poliranja je peščana filtracija ili ultrafiltracija. Nadograđena WWTP sa ozonizacijom ili adsorpcijom na PAC, u Švajcarskoj su postigla uklanjanje organskih mikropolutanata preko 80% kao i smanjenje toksičnosti efluenta. U radu *Margot i sar. (2013)* opisano je postrojenje koje se sastojalo iz nekoliko linija: i) ozonizacija i brza peščana filtracija ii) PAC koji je odvojen na dva načina: ultrafiltracijom i/ili peščanom filtracijom. Ovi nekonvencionalni procesi primenjeni su nakon uobičajenog tretmana otpadne vode, koji obuhvata primarno prečišćavanje, prečišćavanje aktivnim muljem i uklanjanje azota i fosfora. *Bourgin i sar. (2018)* su ispitivali efikasnost ozonizacije u postrojenju za prečišćavanje otpadne vode. Nakon sekundarnog tretmana voda je podvrgnuta ozonizaciji, korišteno je više tretmana nakon ozonizacije u cilju uklanjanja nusproizvoda oksidacije i/ili nastalih metabolita, tri biološka tretmana (peščana filtracija) i granulovani aktivni ugalj (GAC) sa fiksiranim slojem.

Rizzo i sar. (2019) definišu nekoliko vrsta nekonvencionalnih tretmana. Poslednjih godina su sprovedena intenzivna ispitivanja nekonvencionalnih tretmana kojima bi se poboljšao kvalitet efluenta sistema za prečišćavanje otpadnih voda, u smislu efikasnijeg uklanjanja organskih mikropolutanata. U nekonvencionalne tretmane ubrajaju se unapređeni oksidacioni procesi, adsorpcija na aktivnom uglju, membranski procesi kao i kombinacija dva ili više procesa (hibridni procesi).

Nekonvencionalni tretmani mogu se podeliti na neoksidativne i oksidativne tretmane. Neoksidativne tretmane čine adsorpcija na PAC i GAC kao i membranski procesi, dok se u oksidativne ubrajaju ozonizacija, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, Fenton proces itd. Prednosti primene PAC su lako doziranje, visok stepen uklanjanja organskih mikropolutanata kao i EfOM (organske materije efluenta), dok su nedostaci, odlaganje i nemogućnost regeneracije PAC. GAC ima iste prednosti kao PAC, s tim što može da se regeneriše. Razlika je što je manje prilagodljiv u radu od PAC. Membranskim procesima se postiže efikasna dezinfekcija, kao i visok stepen uklanjanja organskih mikropolutanata. Mane ovih procesa su neophodan predtretman, odlaganje retentata kao i veliki utrošci energije i veliki troškovi investiranja. Nedostatak neoksidativnih tretmana je u tome što dolazi do koncentrisanja

organskih mikropolutanata u otpadnom adsorbentu ili retentatu, koje je zatim neophodno odložiti i naknadno tretirati. Što se tiče oksidativnih tretmana, glavne prednosti njihove primene su postizanje visokog stepena uklanjanja organskih mikropolutanata, a ujedno i dezinfekcija efluenta WWTP. Nedostaci oksidativnih procesa su formiranje oksidacionih nusprodukata, koji uglavnom nisu u potpunosti okarakterisani u smislu rizika, zatim veliki prostorni zahtevi u slučaju primene solarnih kolektora, nedostatak podataka o uklanjanju organskih mikropolutanata u WWTP kao i neophodan naknadni tretman (*Rizzo i sar., 2019*).

U tabeli 11 je dat literaturni pregled uklanjanja BP, BP-3 i CF nekonvencionalnim procesima. Kao nekonvencionalni tretmani u tabelama dati su adsorpcija na PAC i GAC, ozonizacija, Fenton proces kao i UV/H₂O₂.

Tokom pregleda literature za BP nisu pronađeni podaci o efikasnosti uklanjanja adsorpcijom na PAC ili GAC. *Rodriguez i sar. (2017)* su ispitivali uticaj vremena kontakta sa ozonom (5 min, 10 min i 15 min) na uklanjanje BP. Primenjene doze ozona su od 2 mg/l do 18 mg/l. Autori navode da se sa povećanjem vremena kontakta efikasnost uklanjanja povećava. Naime, pri vremenu kontakta od 5 min, stepen uklanjanja BP iznosi 43%, dok se pri kontaktu od 10 min povećava na 55%. Pri srednjoj dozi ozona od 5,9 mg/l, stepen uklanjanja BP-3 je >67% (*Margot i sar., 2013*). U radu *Snayder i sar. (2006)* dobijen je visok stepen uklanjanja BP-3 (>83%) primenom doza ozona od 7,3 mg/l i 8,7 mg/l. Fenton proces se pokazao efikasnim u uklanjanju BP-3 (90%) pri dozi Fe (II) od 2,2 mg/l. Adsorpcija pri dozama PAC od 10 mg/l do 20 mg/l i vremenu kontakta od 0,3-0,7 h uklonila je 50% BP-3 (*Margot i sar., 2013*), dok je primena GAC efikasno uklonila BP-3 (>98%) (*Rostvall i sar., 2018*). Efikasnost uklanjanja CF pomoću PAC iznosi 66%, za doze PAC od 10-20 mg/l i kontaktu od 0,3-0,7 h (*Margot i sar., 2013*). Sa druge strane, stepen uklanjanja CF pomoću GAC je visok i iznosi >98% (*Rostvall i sar., 2018*).

Tabela 11. Uklanjanje BP, BP-3 i CF nekonvencionalnim tretmanima u otpadnim vodama

Supstanca	Tretman	Način ispitivanja	Koncentracija supstanci u otpadnoj vodi ($\mu\text{g/l}$)	Uslovi eksperimenta	% uklanjanja	Reference
	PAC			nisu pronađeni literaturni podaci		
	GAC			nisu pronađeni literaturni podaci		
BP	ozonizacija	pilot postrojenje	0,095 i 0,11	2-18 $\text{mg O}_3/\text{l}$; vreme kontakta 5 min, 10 min i 15 min	40-60	Rodriguez i sar. (2017)
	fenton proces			nisu pronađeni literaturni podaci		
	UV/ H_2O_2			nisu pronađeni literaturni podaci		

Tabela 11. (Nastavak) Uklanjanje BP, BP-3 i CF nekonvencionalnim tretmanima u otpadnim vodama

Supstanca	Tretman	Način ispitivanja	Koncentracija supstanci u otpadnoj vodi ($\mu\text{g/l}$)	Uslovi eksperimenta	% uklanjanja	Reference
	PAC	pilot postrojenje	0,06	10-20 mg/l PAC; vreme kontakta 0,3-0,7 h	50	Margot i sar. (2013)
	GAC	laboratorijski	2	14 h vreme kontakta	>98	Rosvall i sar. (2018)
BP-3	ozonizacija	pilot postrojenje	0,006; 0,06	5,9 mg O_3/l ; 7,3 mg O_3/l ; 8,7 mg O_3/l ;	67->83	Snyder i sar. (2006); Margot i sar. (2013)
	fenton proces	laboratorijski	1	doza (Fe II) 2,2 mg/l; pH 3	90	Li i sar. (2012)
	UV/ H_2O_2			nisu pronađeni literaturni podaci		

Tabela 11. (Nastavak) Uklanjanje BP, BP-3 i CF nekonvencionalnim tretmanima u otpadnim vodama

Supstanca	Tretman	Način ispitivanja	Koncentracija supstanci u otpadnoj vodi ($\mu\text{g/l}$)	Uslovi eksperimenta	% uklanjanja	Reference
CF	PAC	pilot postrojenje	10	10-20 mg PAC/l; vreme kontakta 0,3-0,7 h	66	Margolisar. (2013)
	GAC	laboratorijski	2	14 h vreme kontakta	>98	Rostvallisar. (2018)
	ozonizacija	pilot postrojenje	0,21	4,9 mg O_3/l ; 7,3 mg O_3/l ; 8,7 mg O_3/l ;	>99	Snyderisar. (2006)
	fenton proces	pilot postrojenje	1	doza (Fe II) 11,1 mg/l; pH 3	90	Liisar. (2012)
	UV/ H_2O_2			nisu pronađeni literaturni podaci		

Oksidativni tretmani su pokazali visok stepen uklanjanja CF >90%, od kojih je najefikasnija ozonizacija (>99%). *Nakada i sar. (2007)* su ispitivali uklanjanje 21 PPCPs u postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda, sa peščanim filterima i ozonizacijom. Rezultati su ukazali na hidrofilnost kao ograničavajući faktor za uklanjanje. Niske efikasnosti uklanjanja tokom peščane filtracije, manje od 50%, su postignute za supstance sa $\log Kow < 3$, dok su pojedine supstance sa $\log Kow > 3$ pokazale čak preko 80% uklanjanja. Takođe, većina lekova i svih ciljanih antibiotika je efikasno eliminisana (>80%) ozonizacijom. Pojedina istraživanja su pokazala da je oksidacija glavni mehanizam uklanjanja ozonizacijom (*Huber i sar., 2005; Dodd i sar., 2006*). Uklanjanje ozonizacijom zavisi od hemijske strukture i može se dešavati selektivnom reakcijom ozona i pojedinih funkcionalnih grupa i neselektivnom reakcijom sa hidroksil radikalima (*Papageorgiou i sar., 2016*).

Za BP je ozonizacijom dobijen stepen uklanjanja od 40% do 60%. Usled nedovoljno literaturnih podataka o uklanjanju BP-3 u nekonvencionalnim tretmanima ne može se sa sigurnošću tvrditi koji su efikasniji. U slučaju CF, nekonvencionalni tretmani su pokazali sličan stepen uklanjanja (od 66% do >99%) u odnosu na konvencionalne tretmane (od 44% do 100%).

U narednim potpoglavljima biće dat detaljniji literaturni pregled vezan za uklanjanje BP, BP-3 i CF, odabranim nekonvencionalnim tretmanima za otpadne vode primenjenim u eksperimentalnom radu.

2.3.1 Adsorpcija

Za uklanjanje različitih organskih materija iz vode adsorpcijom tradicionalno se koristi aktivni ugalj. Način primene može biti u vidu praškastog aktivnog uglja (PAC) i granulovanog aktivnog uglja (GAC). Ova vrsta tretmana je sasvim uobičajena za vodu za piće, dok je kod otpadnih voda retka i smatra se nekonvencionalnom.

Adsorpcija supstanci na PAC zavisi od samih osobina supstanci, njihovih funkcionalnih grupa, karakteristika površine sorbenta, distribucije pora. Slabo rastvorne i nepolarne supstance adsorbuju se na površini PAC, dolazi do uspostavljanja hidrofobnih interakcija. Adsorpcioni kapacitet i površina

PAC menjaju se usled adsorpcije pojedinih komponenata. Poznato je da EfOM menjaju adsorptivni kapacitet uglja smanjenjem adsorpcionih mesta usled blokiranja pora (Mailler i sar., 2015). Adsorptivna kompeticija tokom simultane adsorpcije supstanci i EfOM redukuje kapacitet aktivnog uglja za određene supstance.

PAC se smatra efikasnim adsorbentom za tretman perzistentnih/teško degradabilnih organskih materija. Kovalova i sar. (2013a) su ispitivali uklanjanje 56 organskih mikropolutanata iz efluenta, koristeći PAC kao naknadni tretman. Sa PAC dozom od 23 mg/l, postignuta je efikasna eliminacija (86%) većine mikropolutanata (lekovi, metaboliti i industrijske hemikalije). Za BP-3 i CF pri dozi PAC od 12 mg/l (medijana) efikasnost je 50% i 66%, redom, za vreme kontakta od 0,3-0,7 h (Margot i sar., 2013), dok je primena GAC tokom vremena kontakta od 14 h efikasno uklonila BP -3 i CF (>98%) (Rostvall i sar., 2018). Sa dozom PAC od 5 mg/l uklonjeno je od 60% do 62% CF (Snyder i sar., 2007), dok su Hernandez i sar. (2011) sa dozom PAC od 100 mg/l uklonili >94% CF.

Ispitivanjem adsorpcije polarnih organskih mikropolutanata, Kovalova i sar. (2013b) su zaključili da doze PAC koje uklanjaju 90% nepolarnih supstanci mogu približno ukloniti 50% polarnih supstanci. Autori takođe ukazuju na značajan uticaj EfOM, u smislu smanjenja adsorpcionog kapaciteta PAC, pogotovo pri nižim dozama PAC, kao i da je procenat uklanjanja nezavistan od inicijalne koncentracije polarnih supstanci. Boehler i sar. (2012) su sprovedi istraživanje kako bi se procenila efikasnost uklanjanja mikropolutanata pri jednokratnom i dvokratnom doziranju PAC nakon biološkog tretmana otpadne vode. Rezultat istraživanja je ukazao da ponovna upotreba otpadnog PAC (iz rezervoara za naknadni tretman) u rezervoaru za biološki tretman, može unaprediti uklanjanje mikropolutanata od 10% do 50%. Određene doze PAC, za adekvatni tretman sekundarnog efluenta WWTP sa rastvorenim organskom materijom od 5 mg/l do 10 mg/l, bile su između 10–20 mg/l, dok su više doze PAC (30–40 mg/l) bile upotrebljene za tretman sirove vode. Dodatak PAC smanjio je koncentraciju mikropolutanata za više od 80%. Efikasnost primene PAC za otpadne vode je uporediva sa efikasnošću ozonizacije. Stoga dodatak PAC predstavlja privlačan metod unapređenja postrojenja za tretman otpadnih voda i može da ima primenu kao unapređen tretman za uklanjanje mikropolutanata (Bolong i sar., 2009).

2.3.2 Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija se koriste za uklanjanje suspendovanih materija, koloida i rastvorenih supstanci iz vode. Kao koagulant se najčešće koriste soli aluminijuma i gvožđa. Prilikom primene gvožđe (III)-hlorida, kao i ostalih jedinjenja gvožđa, dolazi do taloženja flokula hidroksida u vodi. Gvožđe (III)-hlorid u vodi hidrolizuje kiselo, pri tome se smanjuje pH vode, što uslovljava destabilizaciju, a zatim taloženje koloida. Aluminijum jon ima veću tendenciju građenja polinuklearnih čestica. Polialuminijum-hlorid (PACl) je polimer koji postoji u nekoliko oblika u zavisnosti od dodatih katjona i anjona, odnosa OH^-/Al , ukupne koncentracije Al, broja liganada itd. Poslednjih godina se sprovode intenzivna ispitivanja prirodnih koagulanata sa ciljem da oni delimično ili u potpunosti zamene hemijske koagulate u obradi vode i otpadnih voda (*Šćiban i sar., 2011*). Prirodni koagulant se mogu dobiti iz biljaka, životinja i mikroorganizama. Smatra se da oni nisu štetni po zdravlje, a pored toga, mulj koji se dobije nakon obrade vode je biodegradabilan, pa se može, u zavisnosti od sastava vode koja se tretira, biološki obrađivati i odlagati u okruženje bez štetnog uticaja. U poređenju sa aluminijumom, prirodni koagulant generišu do 6 puta manju zapreminu taloga (*Ndabigengesere i Narasiah, 1998; Narasiah i sar., 2002; Bhuptawat i sar., 2007*), a posle obrade ne menjaju značajno pH vrednost vode, kao što je to slučaj kod primene soli aluminijuma.

Proces koagulacije i flokulacije nije efikasan za uklanjanje većine lekova i kozmetičkih preparata iz otpadne vode, među kojima su i BP-3 i CF (<5%) (*Matamoros i Salvado, 2013*). Detaljnim pregledom literaturnih podataka, podaci o efikasnosti uklanjanja BP koagulacijom, do momenta pisanja ovog rada nisu pronađeni, kao i podaci vezani za efikasnost uklanjanja organskih mikropolutanata prirodnim koagulantima u otpadnoj vodi. Najveći učinak koagulacije uočen je u slučaju mirisnih komponenti (galaksolida i tonalida) i diklofenaka. Veća efikasnost uklanjanja mirisnih komponenti koagulacijom može se objasniti sorpcijom supstanci na EfOM, usled $\log K_{ow} > 4$ (*Carballa i sar., 2005, Matamoros i Salvado, 2013*). U slučaju diklofenaka, koji se ponaša kao kiselina u vodi, dolazi do formiranja elektrostatičkih interakcija sa EfOM i time dolazi do njegovog uklanjanja u većem procentu (*Carballa i sar., 2005*). Sastav otpadne vode može pozitivno i/ili negativno uticati na uklanjanje supstanci tokom tretmana koagulacijom/flokulacijom,

što je uslovljeno osobinama supstanci. Na primer, visok sadržaj masti u otpadnoj vodi može unaprediti uklanjanje hidrofobnih supstanci (Suárez i sar., 2009).

U celosti, većina supstanci se vrlo slabo može ukloniti procesom koagulacije, pri čemu nijedna koagulaciona doza ili operativna temperatura ne može značajno uticati na njihovo uklanjanje (Thuy i sar., 2008). Zbog toga se koagulacija često kombinuje sa drugim procesima kao npr. aktivnim ugljem.

Hibridni proces adsorpcije i koagulacije je jedan od mogućih scenarija dodatnog tercijarnog tretmana efluenta sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (Altmann i sar., 2015). Naime, Altmann i sar. (2015) su ispitali uticaj koagulacije primenom FeCl_3 (2-10 mg Fe^{3+} /l) na adsorpciju lekova iz otpadne vode, pri dozama PAC od 5-100 mg/l. Doziranje koagulant a i uglja je rađeno na tri načina: a) sukcesivno, dodatkom PAC, a zatim koagulant a, b) simultano, istovremenim dodatkom PAC i koagulant a, c) sukcesivno, dodatkom koagulant a, a zatim PAC. Kombinovani tretman adsorpcije i koagulacije ispitan na otpadnoj vodi, pokazao je neznatan uticaj koagulacije na uklanjanje supstanci, dok je pri uklanjanju EfOM koagulacija imala značajan uticaj. Autori su uočili da inkorporiranje PAC u flokule koagulant a nije uticalo na transport supstanci na površinu uglja, kao i da UV apsorpcija na 254 nm dobro korelira sa efikasnošću uklanjanja mikropolutanata i da nema značajnih razlika u redosledu doziranja niti negativnog uticaja procesa koagulacije na adsorpciju, što je dodatna prednost ovog procesa.

2.3.3 Membranski procesi

Membranski procesi separacije su procesi u kojima dolazi do razdvajanja suspenzije i/ili rastvora kroz polupropustljivu (semipermeabilnu) membranu.

Visokopritisni membranski procesi, reversna osmoza i nanofiltracija pokazali su visoku efikasnost za uklanjanje organskih mikropolutanata. Niskopritisni membranski procesi pružaju potpunu zaštitu od mikroorganizama i čestica. Krzeminski i sar. (2017) su potvrdili sorpciju BP-3 na ultrafiltracionim membranama. Sorpcijom je uklonjeno od 71% do 99% BP-3. Acero i sar. (2010) su ustanovili da je uticaj sorpcije CF na ultrafiltracionim

membranama uslovljen primenom različitih MWCO (vrednosti molekulskih masa iznad kojih je većina molekulskih vrsta zadržana membranom, eng. molecular weight cut off) od 2000, 5000 i 20000 Da. Najveći procenat sorpcije CF dobijen je sa MWCO 2000 Da (16,5%). Sorpciju CF na ultrafiltracionoj membrani u svojim eksperimentima sa sirovom otpadnom vodom nisu uočili *Shang i sar. (2016)*. *Chon i sar. (2013)* tvrde da se sorpcija CF koja je <20% na ultrafiltracionoj membrani, nije mogla predvideti na osnovu molekulske mase kao i log Kow. *Garcia-Ivars i sar. (2017)* su ispitivali sorpciju CF, iz efluenta WWTP na keramičkoj UF membrani i uočili su da se tokom filtracionih eksperimenata formirao sloj organskih i neorganskih sastojaka vode na površini membrane koji se ponašao kao sekundarna barijera.

Atraktivnost hibridnih membranskih procesa npr. ultrafiltracije, koji se kombinuju sa adsorpcijom na PAC (PAC/UF) je uzrokovana činjenicom da se postiže ne samo zahtevani hemijski kvalitet, nego i mikrobiološki, kako efluenta postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, tako i kod pripreme vode za piće, bez potrošnje dodatnih hemikalija i stvaranja toksičnih i nepoznatih nusproizvoda (*Lerch i sar., 2005*). Napredak koji je ostvaren u karakteristikama same membrane kao i optimizacije procesa dovodi do toga da ovaj proces postaje sve atraktivniji.

Efikasnost procesa koji kombinuje ultrafiltraciju i adsorpciju zavisi od niza faktora (kapaciteta sorbenta za različite supstance, načina doziranja aktivnog uglja, kao i od filtracionog ciklusa i učestalosti protivstrujnog pranja). Adsorpcija supstanci na površini membrane pripisuje se hidrofobnim interakcijama između površine membrane i supstance (*Steinle-Darling i sar., 2010*).

Löwenberg i sar. (2014) su ispitivali uklanjanje lekova iz otpadne vode primenom PAC/UF procesa. Efikasnost je bila od 60% do 95% pri dozi PAC od 20 mg/l. *Margot i sar. (2013)* su ispitivali uklanjanje pesticida, lekova i kozmetičkih preparata iz otpadne vode primenom a) oksidacije sa ozonom i naknadnom peščanom filtracijom b) adsorpcije na aktivnom uglju i naknadnom ultrafiltracijom ili peščanom filtracijom. Takođe je ispitana i toksičnost efluenta. Oba procesa su se pokazala efikasnim. Uklanjanje supstanci je bilo preko 80% sa prosečnom dozom ozona od 5,7 mg/l i pri

koncentraciji PAC između 10 mg/l i 20 mg/l. Nakon oba tretmana toksičnost efluenta je smanjena, s tim što je PAC/UF proces pokazao veće smanjenje toksičnosti od ozonizacije.

U radu *Sheng i sar. (2016)* ispitano je uklanjanje smeše 12 lekova i kozmetičkih preparata iz otpadne vode primenom PAC/UF procesa. Zasebni procesi PAC, koagulacija, UF nisu se pokazali kao efikasni u uklanjanju supstanci. Primenom zasebnog procesa UF efikasnost uklanjanja PPCP je 29%, dok je hibridnim procesom PAC/UF uklonjeno oko 90% supstanci. Kombinacija koagulacije i UF je pokazala uklanjanje od 33%. Uklanjanje CF primenom PAC/UF sa dozama PAC od 10 mg/l do 100 mg/l je od 96% do 99%.

2.4 Uklanjanje benzofenona i kofeina prirodnim procesima prečišćavanja

Zbog nepotpunog uklanjanja u procesu prečišćavanja otpadnih voda, benzofenoni i kofein dospevaju u površinske vode i direktno ili indirektno, u podzemne vode, koje mogu biti korištene kao izvorišta vode za piće. U ambijentalnim vodama dolazi do fizičko-hemijske degradacije (oksidacija, fotoliza) ili biodegradacije, ali i sorpcije na sedimentima, a ukoliko prirodni uslovi dozvoljavaju i do prodora kroz slojeve akvifera u podzemne vode. Prirodni procesi prečišćavanja odvijaju se u vodotocima. Najznačajniji su pre svega biodegradacija i sorpcija na sedimentu.

2.4.1 Biodegradacija i sorpcija

Biodegradacija i sorpcija imaju velik doprinos u uklanjanju supstanci tokom obalske filtracije. Do sorpcije dolazi i u prirodnim sistemima kao što su sediment-površinska voda. Sorbovanjem određenih supstanci na sedimentu, dolazi do njihove akumulacije i retardacije. Prečišćavajući potencijal izdani je njena sposobnost za poboljšanje kvaliteta vode filtracijom kroz izdanski medijum i zavisi od vremena i dužine filtracije, uslova u izdani i dinamike kretanja vode. Filtracijom kroz izdan dolazi do promene fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika vode. Obalskom filtracijom se uklanjaju suspendovane čestice, mikroorganizmi, amonijak i u manjoj meri nitrati (*Dimkić, 2007*). U rečnom koritu i na početku puta protoka podzemne vode, često se pronalaze aerobni uslovi i u izvesnoj meri visoka mikrobiološka

aktivnost koja može dovesti do mineralizacije ili transformacije razgradivih organskih jedinjenja. Sadržaj rastvorenog organskog ugljenika se smanjuje, a čak se i organski mikropolutanti mogu razložiti (*Worch i sar., 2002*).

Pored svojih prednosti uočeni su i nepovoljni efekti po kvalitet vode kao što su povećanje tvrdoće vode, povećanje koncentracije amonijaka, povećanje koncentracije rastvorenog gvožđa i mangana i uočeno je formiranje vodonik-sulfida i drugih komponenti sumpora kao rezultat promene redoks stanja (*Hiscock, 2002*).

Bertelkamp i sar. (2014) navode da se u Holandiji 6,5% vode za piće dobija obalskom filtracijom, dok Nemačka čak 30% vode za piće crpi iz površinskih voda koje prolaze proces obalske filtracije kao jedan od vidova predtretmana (*Worch i sar., 2002*). Vodosnabdevanje stanovništva u Republici Srbiji vrši se najvećim delom eksploatacijom podzemnih voda (75%) (*Polomčić i sar., 2012*).

Biodegradacija i sorpcija u laboratorijskim uslovima mogu se ispitivati kolonskim testovima, odnosno u protočnim sistemima i šaržnim testovima. Biodegradaciju BP su potvrdili *Chen i sar. (2015)* primenom šaržnih testova u jezerskoj i rečnoj vodi pri koncentraciji BP od 10 µg/l, u anaerobnim uslovima 12 dana. Biodegradaciju 6 UV filtera, među kojima je i BP-3, pri različitim redoks uslovima u podzemnoj vodi i sedimentu, su povrdili *Liu i sar. (2013)*. Pored biodegradacije, autori su ispitivali i sorpciju UV filtera u aerobnim i anaerobnim uslovima. Različita vremena poluraspada BP-3 tokom biodegradacije uočena su primenom različitih redoks uslova: anaerobni uslovi ($t_{1/2}=1,5$ dan) < sulfat-redukujući uslovi ($t_{1/2}=2,2$ dana) < aerobni uslovi < ($t_{1/2}=5,3$ dana) < nitrat-redukujući uslovi ($t_{1/2}=6,6$ dana) < Fe (III) redukujući uslovi ($t_{1/2}=8,8$ dana). Sorpcija se nije pokazala efikasnom za BP-3 (retardacioni faktor 5-9). Na osnovu biodegradacionog i sorpcionog potencijala BP-3 tokom aerobnih i anaerobnih uslova zaključeno je da neće doći do njegove akumulacije u prirodnom akviferu.

Kapacitet obalske filtracije za uklanjanje 29 organskih mikropolutanata, među kojima su BP-3 i CF, na pilot postrojenju u *Louisville-u*, su ispitali *Snyder i sar. (2007)*. Pilot postrojenje čine tri sekvencijalno postavljene kolone ispunjene biološki aktivnim peskom. Većina supstanci je efikasno

uklonjena (>90%). Uklanjanje BP-3 je >97%, dok za CF iznosi >95%. Autori su paralelno ispitivali biodegradaciju organskih mikropolutanata šaržnim testovima, primenom biološki aktivnog peska. Za većinu supstanci biodegradacija se pokazala kao glavni mehanizam, ali su autori ukazali na činjenicu da se ne sme zanemariti sorpcija na biofilmu i da su stoga potrebna dodatna ispitivanja, kako bi se utvrdio udeo pojedinačnih procesa u uklanjanju supstanci.

Simulirajući obalsku filtraciju u laboratorijskim uslovima *Bertelkamp i sar. (2014)* su ispitivali biodegradaciju i sorpciju 14 organskih mikropolutanata u aerobnim uslovima pri koncentraciji od 0,2 µg/l. Acetaminofen, ibuprofen, ketoprofen, gemfibrozil, trimetoprim, kofein, propranolol i metoprolol pokazali su se kao biodegradabilne supstance, dok su se kao teško biodegradabilne supstance pokazale atrazin, karbamazepin, hidrohlorotiazid, linkomicin, fenitoin i sulfametoksazol. Za većinu supstanci retardacioni faktor je 1, što bi značilo da sorpcija nema uticaj i da je većina supstanci mobilna. Sa druge strane, *Hebig i sar. (2017)* su u slučaju gemfibrozila, ibuprofena i karbamazepina uočili jaku zavisnost retardacije od sadržaja organskog ugljenika, dok su izraženu biodegradaciju uočili za sulfametoksozol i kofein.

Maeng i sar. (2011) su ispitivali biodegradaciju lekova primenom šaržnih i kolonskih testova. U šaržnim testovima efikasnost uklanjanja neutralnih (fenacetin, paracetamol i kofein) i kiselih (ibuprofen, fenoprofen, bezafibrat i naproksen) lekova iznosila je preko 88%. Dokazano je da efikasnost uklanjanja kiselih lekova opada u uslovima ograničenog biodegradabilnog rastvorenog ugljenika. Što se tiče kolonskih testova, sorpcija se nije pokazala kao značajna (<33%), dok je uklanjanje lekova biodegradacijom >75%.

Lin i sar. (2010) su ispitivali sorpciju, kao i sorpciju/biodegradaciju acetaminofena, kofeina, propranolola i acebutolola na rečnom sedimentu primenom šaržnih testova. Sediment (100 g) je prethodno obogaćen supstancama, početne koncentracije 50 µg/l. Sorpcijom/biodegradacijom acetaminofen je potpuno uklonjen nakon 13 dana, dok je sorpcija kao zaseban proces uklonila 30% acetaminofena. Što se tiče CF, sorpcija je smanjila njegovu koncentraciju za 76% za 13 dana, dok je kombinovan proces sorpcije/biodegradacije pokazao potpuno uklanjanje CF nakon samo

četiri dana ($t_{1/2} = 1,5$ dan). Sorpcija se pokazala kao dominantan proces u uklanjanju propranolola i acebutolola. Nakon 14 dana uklonjeno je 83% propranolola i 90% acebutolola, dok je uticaj biodegradacije neznan.

Na osnovu rezultata literaturnog pregleda može se zaključiti da je glavni mehanizam uklanjanja BP, BP-3 i CF biodegradacija. Važno je napomenuti da je uklanjanje supstanci tokom prirodnih procesa uslovljeno različitim uslovima. Naime, najveći uticaj na uklanjanje CF pokazalo je prisustvo prirodnih organskih materija (POM), zatim temperatura i nivo kiseonika. Veće uklanjanje CF u jezerskoj vodi tokom letnjeg perioda, u aerobnim uslovima, uočili su *D'Alessio i sar. (2015)*, dok je tokom zimskog perioda stepen uklanjanja niži, usled niže koncentracije rastvorenog organskog ugljenika (eng. dissolved organic carbon - DOC) u vodi. Autori navode da je sorpcija CF na POM ključna za njegovo uklanjanje, pored procesa biodegradacije (*D'Alessio i sar., 2015*).

Pored biodegradacije i sorpcije u ambijentalnim vodama, dolazi do hemijske oksidacije supstanci i degradacije izazvane izlaganju sunčevoj svetlosti. *Chen i sar. (2015)* su ustanovili da se proces fotodegradacije pod uticajem prirodne sunčeve svetlosti odvija brže u površinskim vodama nego u dejonizovanoj vodi. Vreme poluraspada BP iznosi za dejonizovanu vodu 16,23 h, dok u slučaju jezerske i rečne vode iznosi 10,62 h i 8,67 h, redom. Potencijal fotodegradacije je uslovljen uticajem različitih konstituenata prisutnih u površinskim vodama, bikarbonati, hloridi, nitrati, rastvorene organske komponente (huminske i fulvinske kiseline). Takođe je dokazano da početna koncentracije benzofenona utiče na potencijal fotodegradacije u dejonizovanoj vodi i sa njenim povećanjem potencijal fotodegradacije opada. *Kotnik i sar. (2016)* takođe su potvrdili da je potencijal fotodegradacije veći u jezerskoj (DOC 1,61 mg/l; nitrati 5,62 mg/l) nego u destilovanoj vodi, pod uticajem prirodne sunčeve svetlosti. Vremena poluraspada za BP i BP-3 za destilovanu vodu iznose 20,7 dana i 30,9 dana dok za jezersku vodu iznose 12,2 dana i 9,38 dana.

2.5 Uklanjanje benzofenona i kofeina u postrojenjima za prečišćavanje vode za piće

Tretmani vode za piće obuhvataju niz glavnih i dopunskih tretmana koji se kombinuju u okviru tehnološkog procesa. U praksi, u većini zemalja sveta, prilikom prečišćavanja vode za piće koriste se konvencionalne metode kojima se uklanjaju suspendovane materije, prirodne organske materije i neke specifične organske supstance koje su zakonom regulisane, a ukoliko je potrebno, gvožđe i mangan i na kraju se vrši dezinfekcija vode. **Konvencionalni tretmani** u preradi vode za piće su uglavnom koagulacija i flokulacija, peščana filtracija, ozonizacija, adsorpcija na aktivnom uglju i dezinfekcija. U tabeli 12 dati su rezultati iz literature vezani za efikasnosti uklanjanja PPCPs konvencionalnim procesima, u 5 pregledanih radova kofein je bio predmet istraživanja, a dok je BP samo u jednom.

Od ukupno 113 ispitivanih organskih mikropolutanata *Stackelberg i sar. (2007)* su detektovali 32 supstance u uzorcima rečne vode. Organski mikropolutanti detektovani u 75% uzoraka sa koncentracijama nižim od 1 µg/l su policiklični mošusi, lekovi (karbamazepin, kofein, sulfametoksazol, acetaminofen i kotinin), kozmetički preparati (trietil citrat i benzofenon), organofosforni usporivači gorenja i plastifikatori, policiklični aromatični ugljovodonici (PAH). Koagulacija pomoću FeCl₃ (20-45 mg/l), kao prvi stepen obrade, nije se pokazala efikasnom (15%). U odnosu na koagulaciju, primarna dezinfekcija NaOCl (200-300 min) smanjila je koncentraciju supstanci za 32%. Stepenu uklanjanja CF dezinfekcijom u radu *Stackelberga i sar. (2007)* je znatno manji (20%) nego u radu *Westerhoffa i sar. (2005)* (>60%).

Tabela 12. Efikasnost uklanjanja PPCPs konvencionalnim tretmanima u preradi vode za piće

Supstance	Način ispitivanja	Period uzorkovanja	Tretmani	Tip vode	Koncentracija u sirovjoj vodi ($\mu\text{g/l}$)	% uklanjanja ^b	Reference
bisfenolA					0,107 ^a	76	
eritromicin-H ₂ O			koagulacija (FeCl ₃ 20-45 mg/l; pH 4,5-5,5)→dezinfekcija		0,010 ^a	100	
sulfametoksazol			NaOCl→dvoslojna filtracija	rečna	0,030 ^a	100	Stackelberg i.sar. (2007)
acetaminofen	DWTP	jul-avgust, 2003	(pesak/GAC; vreme zadržavanja 1,5-3 min)→dezinfekcija NaOCl (rezidual hlor 1,2 mg/l)	voda	0,015 ^a	98	
kofein					0,126 ^a	88	
karbamazepin					0,191 ^a	85	
benzofenon					0,057 ^a	100	
kofein					0,300-0,520	97	
acetaminofen			dezinfekcija hlor-		0,163-0,260	96	
diklofenak			dioksidom→koagulacija→	rečna	0,175-0,292	99	
ibuprofen	DWTP	novembar, 2009	peščana	voda	0,081-0,230	98	Boleda i.sar. (2011)
naproksen			filtracija→ozonizacija→GAC→		0,099-0,152	99	
eritromicin			dezinfekcija hlorom		0,021-0,033	95	
sulfametoksazol					0,058-0,149	>99	

^a srednje koncentracije; ^b srednje efikasnosti uklanjanja; DWTP - postrojenje za obradu vode za piće (eng. drinking water treatment plant)

Tabela 12. (Nastavak) Efikasnost uklanjanja PPCPs konvencionalnim tretmanima u preradi vode za pice

Supstance	Način ispitivanja	Period uzorkovanja	Tretmani	Tip vode	Koncentracija u sirovjoj vodi ($\mu\text{g/l}$) ^a	% uklanjanja ^b	Reference
bisfenol-A					0,0127	37±51	
kofein					0,0027	72±23	
karbamazepin					0,0009	87,5±3,5	
klaritromicin					0,0006	94±6,6	
diklofenak			predozonizacija → koagulacija → taloženje →		0,002	61±42	<i>Padhy i sar. (2014)</i>
eritromicin-H ₂ O	DWTP	12 meseci	ozonizacija → dvoslojna filtracija (pesak/GAC) → dezinfekcija hlorom	rečna voda	0,0022	21±20	
metoprolol					0,0001	98±5	
nonifenol					0,083	80±15	
sulfametoksazol					0,0024	86±38	
triklosan					0,0033	55±32	
trimetoprim					0,0058	54±30	
trimetoprim			predozonizacija		0,010	100	
sulfametoksazol			(ozon: 0,5-1,5 mg/l) → koagulacija		0,023	90	<i>Lin i sar. (2016)</i>
kofein	DWTP	12 meseci	(FeSO ₄ 0,01 g/l) → taloženje → peščana filtracija → ozonizacija (ozon: 0,5-1 mg/l) → GAC → dezinfekcija hlorom	rečna voda	0,010	89	
karbamazepin					0,008	100	
acetaminofen					0,015	100	
kofein					0,0063	13	
karbamazepin			koagulacija → peščana filtracija → GAC → dezinfekcija (UV i hloraminom)	jezerska voda	0,0017	12	<i>Tröger i sar. (2018)</i>
diklofenak	DWTP	mart-april, 2015			0,008	nema uklanjanja	
atenolol					0,002	nema uklanjanja	

^a srednje koncentracije; ^b srednje efikasnosti uklanjanja

Razlika u efikasnosti uklanjanja može se objasniti primenom različitih eksperimentalnih uslova, kao i načinom ispitivanja (laboratorijsko ili DWTP). Visok stepen uklanjanja (>90%) benzofenona, kofeina, karbamazepina, kotinina i trietil citrata dobijen je primenom GAC. Srednja efikasnost uklanjanja većine supstanci pomoću GAC je >53%. Ujedno, GAC se pokazao kao najefikasniji tretman za uklanjanja većine organskih mikropolutanata.

Uklanjanje CF konvencionalnim tretmanom je oko 97% (*Boleda i sar., 2011*). *Huerta-Fontela i sar. (2011)* zaključuju da se hidrofилne supstance mogu uspešno ukloniti GAC filtracijom. *Lin i sar. (2016)* su ispitivali prisustvo i uklanjanje 39 PPCPs u postrojenju vode za piće koje ima ozonizaciju i GAC filtraciju. Među 14 detektovanih u sirovoj vodi, većina je potpuno uklonjena. Efikasnosti uklanjanja kofeina, indometacina i sulfametoksazola su 89,5%, 84,2% i 92,2%, redom.

U uslovima simuliranih tretmana u pripremi vode za piće *Westeroff i sar. (2005)* su ispitivali uklanjanje 60 PPCPs među kojima su i BP-3 i CF. Koagulacijom pomoću $Al_2(SO_4)_3$ i $FeCl_3$ i omekšavanjem, postignuta je efikasnost uklanjanja <20% za BP-3 i CF. Adsorpcija na PAC pri dozi od 5 mg/l i vremenu kontakta 4 h, pokazala je visoku efikasnost uklanjanja za BP-3 (97%) i CF (78%). Oksidacija hlorom i ozonom se pokazala kao efikasna u uklanjanju BP-3 (>96%), a za CF je postignut veći stepen uklanjanja ozonizacijom (91%) nego hlorom (<60%).

Činjenica da su različiti PPCPs detektovani u vodi za piće, posledica je nepotpunog uklanjanja u postrojenjima za tretman vode. Na osnovu rezultata literaturnog pregleda može se zaključiti da za većinu PPCPs konvencionalni tretmani nisu efikasni, te su zbog toga intenzivirana istraživanja primene novijih, savremenijih, tzv. nekonvencionalnih tretmana.

U **nekonvencionalne tretmane** za pripremu vode za piće ubrajaju se membranski procesi (nanofiltracija, reversna osmoza), hibridni procesi i oksidativni procesi, poput Fenton procesa, fotolize, UV/H₂O₂. U narednim potpoglavljljima biće dat detaljniji pregled literature vezan za neoksidativne konvencionalne (adsorpcija na aktivnom uglju u prahu i koagulacija) i nekonvencionalne tretmane (membranski procesi) u obradi rečne vode.

2.5.1 Adsorpcija

Rossner i sar. (2009) su ispitivali adsorpciju smeše 25 organskih mikropolutanata (200-900 ng/l; vreme kontakta tri nedelje) na aktivnom uglju i modifikovanom zeolitu. Najveća efikasnost postignuta je primenom aktivnog uglja pri dozi od 1 mg/l. Uklanjanje 15 supstanci je preko 50%, za 9 supstanci uklanjanje je bilo između 20% i 50%, dok je za jednu supstancu uklanjanje bilo manje od 20%. U ovom radu je potvrđen nalaz *Knappe i sar. (1998)*, da u prisustvu rastvorenih organskih materija procenat uklanjanja supstanci ne zavisi od inicijalne koncentracije odabranih supstanci. U radu *Westerhoff-a i sar. (2005)* objavljeni su rezultati adsorpcije na PAC (5 mg/l, vreme kontakta 4 sata) za 62 supstance čije su početne koncentracije bile u opsegu od 10 ng/l do 250 ng/l. Postignuta je efikasnost uklanjanja za supstance koje se mogu analizirati pomoću GC/MS/MS od 50% do 99%, a za one koje se mogu analizirati LC/MS/MS od 10% do 96%. Efikasnost uklanjanja adsorpcijom u ovom radu, pri dozi od 5 mg/l, za BP-3 je iznosila 97%, a za CF 78%. Takođe, u ovom radu je potvrđeno da je procenat uklanjanja nezavisan od početne koncentracije supstanci i da je prisustvo rastvorenih organskih materija u vodi imalo značajnu ulogu (smanjenje aktivnosti od 45% u uzorcima površinskih voda). Uticaj POM na smanjenje efikasnosti PAC dokazali su *Knappe i sar. (1998)*.

2.5.2 Koagulacija i flokulacija

Ispitivanja koagulacije i flokulacije su pokazala da ovaj proces ima potencijal za uklanjanje organskih mikropolutanata.

Rezultati koje su dobili *Westerhoff i sar. (2005)* ukazuju na nelinearnu zavisnost koeficijenta $\log K_{ow}$ i procenta uklanjanja organskih mikropolutanata pri koagulaciji pomoću aluminijum-sulfatom. Efikasnost uklanjanja je iznosila od 0% do 83%. Najveća efikasnost uklanjanja pokazala se za PAH (od 60 do 83%) i pojedine hidrofobne pesticide (od 25% do 50%), dok su PPCPs, među kojima su i BP-3 i CF, uklonjeni efikasnošću <20%. Generalno, autori su zaključili da su supstance sa $\log K_{ow}$ većim od 6,5 pokazale uklanjanje >20%.

Rastvorene organske materije, naročito frakcije malih molekulskih masa mogu inhibirati uklanjanje supstanci tokom koagulacije. Takođe, negativno

naelektrisane rastvorene organske materije mogu reagovati sa pozitivno naelektrisanim česticama koje nastaju hidrolizom aluminijuma/gvožđa, prouzrokujući smanjenje količine koagulanta dostupnog za uklanjanje supstanci (Choi i sar., 2008).

Za razliku od ostalih istraživanja, znatno veću efikasnost procesom koagulacije postigli su Nam i sar. (2014). Autori su ispitivali proces koagulacije na postrojenju za obradu vode za piće i ustanovili su da razlog visoke efikasnosti pored koagulacije, potiče od sorpcije supstanci na suspendovanim česticama kao i usled direktne izloženosti sunčevom zračenju. Laboratorijskim ispitivanjem autori su naknadno, pojedinačno procenili udeo adsorpcije, fotodegradacije i koagulacije organskih mikropolutanata. Ispitivanjem adsorpcije uočena je zavisnost efikasnosti od log Kow supstanci, gde je sa povećanjem log Kow uočeno povećanje efikasnosti uklanjanja organskih mikropolutanata. U slučaju fotodegradacije, kao fotodegradabilne supstance sa efikasnošću uklanjanja od 53% do 95% pokazale su se sulfametoksazol, kofein, acetaminofen, ibuprofen, diklofenak i sulfametazin. Sama koagulacija se u laboratorijskim uslovima pokazala neefikasna, za većinu ispitivanih supstanci, osim u slučaju sulfametoksazola (50%) i sulfametazina (43%). Veća efikasnost uklanjanja koagulacijom posledica je postojanja sulfametoksazola i sulfametazina u negativno naelektrisanom obliku, pri neutralnoj pH vrednosti usled čega je došlo do elektrostatičke privlačnosti sa pozitivno naelektrisanim PACl.

Efikasnost koagulacije zavisi od tipa i osobina organskih mikropolutanata, sadržaja POM u vodi, kao i primenjenih sredstava za koagulaciju i flokulaciju. Ipak, u većini slučajeva, ovaj proces nije efikasan i zbog toga se mora kombinovati sa drugim procesima. U zavisnosti od kvaliteta vode, sam proces koagulacije je moguće poboljšati primenom predozonizacije, dodatkom aktivnog uglja kao i primenom membranskih procesa, u tzv. hibridnim procesima.

2.5.3 Membranski procesi

Efikasnost membranskih procesa za uklanjanje organskih mikropolutanata, najviše zavisi od tipa membrana, osobina supstanci kao i ispitivanog vodenog matriksa. Generalno, za nanofiltraciju i reversnu osmozu potreban

je predtretman, usled brzog prljanja membrana i visokih operativnih troškova, ali se ubrajaju u tehnike koje efikasno uklanjaju PPCPs od 60 do <95% (Rađenović i sar., 2008). Negativno naelektrisani lekovi mogu biti uklonjeni više od 90% primenom nanofiltracije/reversne osmoze, usled elektrostatičke repulzije. U slučajevima kada molekuli nisu naelektrisani potvrđeno je da efikasnost zavisi od veličine molekula (Kimura i sar., 2003 a, b). POM takođe imaju uticaj na efikasnost membranskog procesa. Interakcije membrane sa POM obuhvataju sterne i elektrostatičke interakcije, ali i prljanje adsorpcijom. Kod UF membrana elektrostatički naboj ima najveći uticaj na interakciju POM i membrana (Amy i Cho, 1999). UF membrane nisu efikasne za uklanjanje mikropolutanata, jer kroz njihove pore oni prolaze. Međutim, dokazano je da sorpcioni mehanizmi mogu dovesti do toga da se sadržaj organskih mikropolutanata u permeatu smanji u odnosu na ulaznu vodu.

Kombinacija UF sa PAC, tzv. CRISTAL® proces, se pokazala uspešnom i za uklanjanje supstanci iz podzemnih voda kao i za površinske vode opterećene visokim sadržajem organske materije. Skoro 50% svih postojenja za pripremu vode za piće, koja kao sirovu vodu koriste površinsku vodu u svoju pripremu vode uključuju i UF. Preporučuje se da se kod tretmana površinskih voda sa visokim sadržajem suspendovanih materija izvrši predtretman koagulacijom/flokulacijom (Laine i sar., 2000).

Što se tiče uklanjanja PPCP, Saravia i Frimmel (2008) su ispitivali uklanjanje karbamazepina, klofibrinske kiseline, diklofenaka i ioheksola PAC/UF procesom. Inicijalna koncentracija supstanci bila je 10 µg/l, a koncentracija aktivnog uglja bila je 10 mg/l. Kao matriks korištena je dejonizovana voda i voda sa dodatim prirodnim organskim materijama (TOC=2,4 mg/l). Postignuta je efikasnost od 95% do 99% za sve supstance u dejonizovanoj vodi, a u vodi sa dodatim prirodnim organskim materijama efikasnost 95%. Primena ovih procesa u tretmanu vode za piće obezbeđuje dezinfekciju i uklanjanje organskih mikropolutanata, istovremeno.

3. Eksperimentalni deo

3.1 Plan istraživanja

Istraživanja su izvedena u nekoliko celina:

1. Interna validacija i razvoj sopstvenih radnih procedura za analizu BP, BP-3 i CF.

2. Utvrđivanje koncentracije BP, BP-3 i CF u lokalno specifičnim matriksima i poređenje sa rezultatima pretrage literature. Korišteni su efluent sa tipičnog postrojenja za tretman komunalnih otpadnih voda i rečna voda Dunava.

3. Ispitivanje efikasnosti različitih procesa prečišćavanja voda u laboratorijskim uslovima:

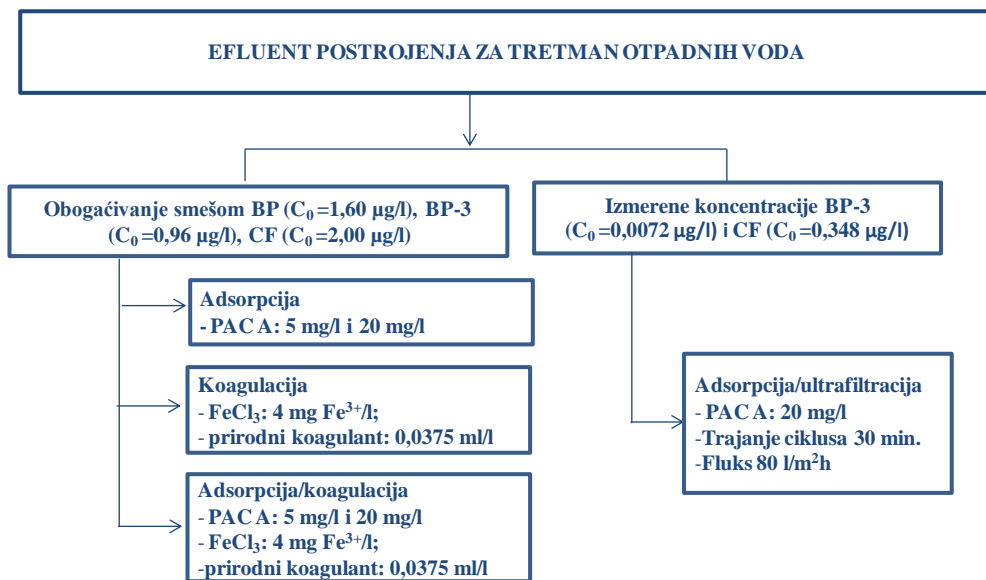
a) nekonvencionalnih procesa za obradu efluenta sa postrojenja za tretman komunalne otpadne vode;

b) konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa u obradi rečne vode;

c) prirodnih procesa prečišćavanja rečne vode.

a) Nekonvencionalni procesi za prečišćavanje efluenta komunalne otpadne vode ispitani su u smislu utvrđivanja njihovog potencijala za moguć unapređeni tercijarni tretman otpadnih voda. Primenjeni su adsorpcija na praškastom aktivnom uglju (PAC), koagulacija (CoA), kao i hibridni proces adsorpcija/koagulacija (PAC/CoA), hibridni membranski proces adsorpcija/ultrafiltracija (PAC/UF) (slika 3).

Na osnovu merenja sadržaja EfOM, eksperimenti adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa PAC/CoA rađeni su u uslovima obogaćenog matriksa smešom BP, BP-3 i CF u koncentracionom opsegu od 0,96 µg/l do 2 µg/l. Ispitivanje efikasnosti uklanjanja odabranih supstanci rađeno je tek nakon utvrđivanja uslova za koagulaciju, adsorpciju i hibridni proces koagulacije/adsorpcije. U eksperimentima je primenjen aktivni ugalj A, za koga je karakteristična primena u tretmanima otpadnih voda i u hibridnim membranskim procesima.

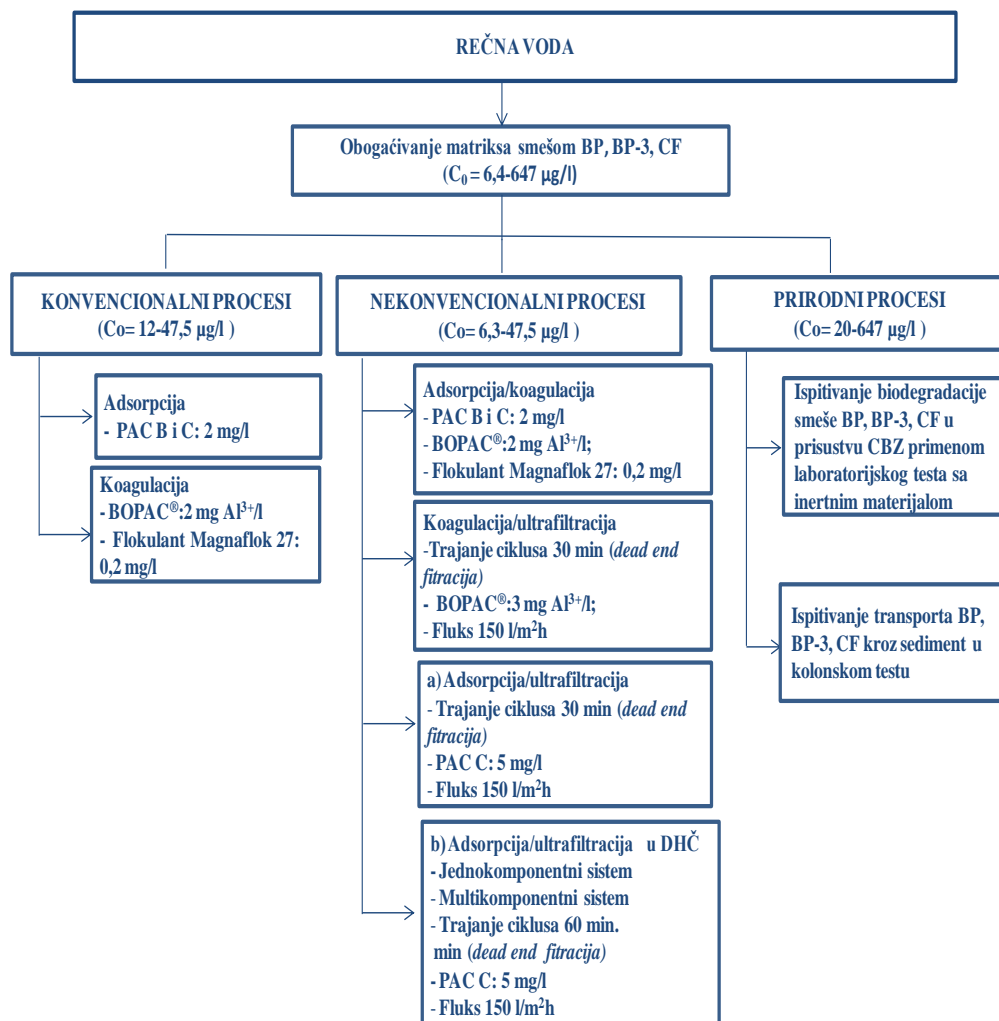


Slika 3. Ispitivanje efikasnosti različitih nekonvencionalnih procesa za uklanjanje BP, BP-3 i CF iz efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda

Korištene doze uglja A za uklanjanje BP, BP-3 i CF su 5 mg/l i 20 mg/l. Za ispitivanje efikasnosti uklanjanja BP, BP-3 i CF koagulacijom korištena su dva koagulant, komercijalni FeCl_3 (4 mg Fe^{3+}/l) i nekomercijalni prirodni koagulant na bazi pasulja (0,0375 ml/l). Hibridni membranski proces (PAC/UF) rađen je u uslovima bez obogaćivanja matriksa. Za njega je analiza BP-3 i CF rađena u smeši sa 46 organskih mikropolutanta u Laboratoriji za organsku analizu instituta Jožef Stefan u Ljubljani. Tokom ispitivanja hibridnog membranskog procesa primenjena je doza uglja A od 20 mg/l, a vreme trajanja filtracionih ciklusa je 30 min, pri fluksu od 80 $\text{l}/\text{m}^2/\text{h}$. Pored efikasnosti PAC/UF procesa ispitana je sorpcija odabranih supstanci na ultrafiltracionoj membrani, pri fluksu od 80 $\text{l}/\text{m}^2/\text{h}$ i trajanju filtracionih ciklusa od 30 min. Odabir doza uglja (5 mg/l i 20 mg/l) i koagulant (FeCl_3 : 4 mg Fe^{3+}/l) je u skladu sa primenjivanim dozama u radu Margot i sar. (2013); Löwenberg i sar. (2014), Altmann i sar. (2015) koji su takođe ispitivali efikasnost uklanjanja PPCP iz efluenta sa postrojenja za tretman otpadnih voda primenom hibridnih PAC/UF i PAC/CoA procesa.

b) Za rečnu vodu su pored konvencionalnih procesa (adsorpcija i koagulacija) za koje je poznato da nedovoljno uklanjaju organske mikropolutante, ispitani i nekonvencionalni procesi kao potencijalni scenario

pri preradi rečne vode za piće. Primenjeni nekonvencionalni procesi su hibridni PAC/CoA i hibridni membranski procesi PAC/UF, koagulacija/ultrafiltracija (CoA/UF) (slika 4).



Slika 4. Ispitivanje efikasnosti različitih konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa za uklanjanje BP, BP-3 i CF iz rečne vode

Eksperimenti u rečnoj vodi rađeni su u uslovima obogaćenog matriksa smešom BP, BP-3 i CF ($C_0=6,4-647 \mu\text{g/l}$). U adsorpcionim procesima primenjena su dva tipa praškastog aktivnog uglja, ugalj B i C. Ugalj B je komercijalni aktivni ugalj koji se primenjuje u procesima obrade rečne vode,

dok je uglj C sitnih čestica i primenjuje se u hibridnim membranskim procesima. Ispitivanje efikasnosti uklanjanja odabranih supstanci rađeno je tek nakon utvrđivanja uslova za koagulaciju, adsorpciju i hibridni proces koagulacije/adsorpcije, za šta je kriterijum bio prvo postizanje zahtevanog kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM ($<8 \text{ mg KMnO}_4/\text{l}$). Pri dozi uglja B i C od 2 mg/l , za koju je prethodno utvrđeno da je najpogodnija, rađeno je uklanjanje odabranih supstanci u hibridnom procesu PAC/CoA. Za ispitivanje efikasnosti uklanjanja odabranih supstanci koagulacijom primenjen je komercijalni koagulant polialuminijum-hlorid (BOPAC[®]) pri prethodno određenoj najpogodnijoj dozi od $2 \text{ mg Al}^{3+}/\text{l}$. Tokom hibridnog membranskog procesa PAC/UF, primenjena doza uglja C je 5 mg/l , vreme trajanja filtracionih ciklusa je 30 min (fluks $150 \text{ l/m}^2/\text{h}$). Uglj C je doziran kontinualno tokom 30 min . Ispitivanjem CoA/UF procesa, koagulant ($3 \text{ mg Al}^{3+}/\text{l}$) je kontinualno doziran u trajanju od 30 min . (fluks $150 \text{ l/m}^2/\text{h}$). Pored efikasnosti PAC/UF i CoA/UF procesa ispitana je sorpcija odabranih supstanci na ultrafiltracionoj membrani, u trajanju filtracionih ciklusa od 60 min (fluks $150 \text{ l/m}^2/\text{h}$). Dodatno, kako bi se ispitao uticaj matriksa na uklanjanje odabranih supstanci, urađeni su eksperimenti PAC/UF u dehlorisanoj česmenskoj vodi (DHČ) u trajanju od 60 min (fluks $150 \text{ l/m}^2/\text{h}$) i dozi uglja C od 5 mg/l . Uklanjanje supstanci je ispitano pojedinačno i u smeši, odnosno u jednokomponentnom i multikomponentnom sistemu. Svi eksperimenti sa membranskom filtracijom odnose se na *dead-end* proces.

c) U vezi sa prirodnim procesima prečišćavanja ispitivana je biodegradacija i transport kroz sediment Dunava. Biodegradacija BP, BP-3 i CF u prisustvu karbamazepina (CBZ) ispitana je primenom laboratorijskog test filtra sa inertnom ispunom, pri brzini filtracije $0,1 \text{ m/h}$. Kako bi se eliminisala sorpcija, korišten je kvarcni pesak kao inertna kolonska ispuna. Efikasnost procesa biodegradacije i promene ukupne toksičnosti smeše odabranih supstanci nakon njihovog uklanjanja, ali i potencijalnog formiranja toksičnih metabolita, procenjena je testovima akutne toksičnosti sa *Daphnia magna* i testom inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri*. Transport BP, BP-3 i CF kroz prirodni sediment Dunava ispitivan je primenom kolonskih testova, određivanjem krivih proboga odabranih supstanci, pri brzini filtracije $0,1 \text{ m/h}$.

Pored navedenih nekonvencionalnih procesa u preradi efluenta sa postrojenja za tretman komunalnih otpadnih voda i konvencionalnih, nekonvencionalnih i prirodnih procesa u obradi rečne vode, dodatno je ispitana fotodegradacija BP u različitim sintetičkim matriksima. Poznato je da se fotodegradacija u procesima prečišćavanja komunalne otpadne vode dešava pri dezinfekciji UV zračenjem u završnoj obradi, dok se u obradi rečne vode može desiti u fazi preoksidacije ili primenom dezinfekcije na vodozahvatu. U eksperimentalnom radu ispitana je efikasnost fotodegradacije BP u različitim sintetičkim matriksima (MilliQ voda i sintetički matriks sa dodatkom anjona i DOC surogata), kako bi se ispitali uticaji različitih konstituenata vode. Eksperimenti fotodegradacije kao i analize BP rađeni su u Laboratoriji za organsku analizu instituta Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija. Eksperimenti fotodegradacije pod uticajem dnevne svetlosti su urađeni i tokom određivanja efikasnosti biodegradacije, primenom laboratorijskog test filtra (detalje videti u poglavlju 3.5.3)

3.2 Vodeni matriksi

U istraživanjima je korištena komunalna otpadna voda, rečna voda - Dunav, dehlorisana česmenska voda i sintetički matriks.

1. Komunalna otpadna voda. Za eksperimente je korišten efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda iz JKP „Vodokanal“, Sombor. Postrojenje za tretman komunalnih otpadnih voda je tipično konvencionalno postrojenje koje sadrži primarni i sekundarni tretman (aktivni mulj). Uzorkovanje je rađeno u par navrata, u periodu od 2015-2017. godine. U septembru 2015. godine i u februaru 2016. godine, uzet je trenutni uzorak tokom radnog dana, nakon čega su uzorci odmah transportovani do laboratorije, homogenizovani i zamrznuti. Trenutni uzorak korišten je u eksperimentima za odabir najpogodnijih koncentracija PAC A i prirodnog koagulanta za uklanjanje BP, BP-3 i CF.

Kompozitni uzorak efluenta sa WWTP uzet je tri puta u periodu od 05.09-06.11.2017. godine. Uzorak je uzet u vidu desetočasovnog kompozita, tokom radnog dana, proporcionalno protoku i transportovan do laboratorije. Efluent postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda je do momenta izvođenja eksperimenata čuvan u zamrzivaču, a neposredno pre eksperimenata uzorci

su ponovo homogenizovani 1 h (mešanjem mešalicom na 300 rpm). Kompozitni uzorci efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode su korišteni za odabir najpogodnije koncentracije komercijalnog koagulanta (FeCl_3) za uklanjanje BP, BP-3 i CF, zatim tokom ispitivanja efikasnosti adsorpcije pomoću PAC A, koagulacije sa prirodnim i komercijalnim koagulantom, kao i hibridnih procesa PAC/CoA i PAC/UF. Vrednosti fizičko-hemijskih parametara dobijene su iz laboratorije JKP „Vodokanal“, Sombor za period uzorkovanja od 10.09.2015-06.11.2017, a prikazane su u tabeli 13.

Tabela 13. Fizičko-hemijski parametri kvaliteta efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda

Tip uzorka	Trenutni uzorak		Kompozitni uzorak		
Datum uzorkovanja	10/9/2015	24/02/2016	5/9/2017	26/09/2017	6/11/2017
Parametri					
Suspendovane materije (mg/l)	34,0	0,0	8,0	16,0	68,0
pH	7,94	7,99	7,78	7,76	7,82
t (°C)	18,4	14,7	21,9	21,9	17,4
HPK ^a (mg O ₂ /l)	32,6	27,4	35,3	31,5	35,2

^a Hemijska potrošnja kiseonika

Na osnovu vrednosti parametara prikazanih u tabeli 13, može se zaključiti da se HPK nije značajno menjao tokom različitih perioda uzorkovanja. Sa druge strane, sadržaj suspendovanih materija je varirao.

2. Rečna voda - Dunav. Uzorci su uzeti na geografskoj širini $45^{\circ}14'15.87''\text{N}$ i geografskoj dužini $19^{\circ}51'6.99''\text{E}$. Trenutni uzorci su uzeti u nekoliko navrata, u periodu od 2015-2017. godine. Nakon uzorkovanja, uzorak je odmah transportovan u laboratoriju i skladišten u frižider. Rečna voda je korištena u ispitivanju efikasnosti konvencionalnih, nekonvencionalnih i prirodnih procesa. Karakteristike rečne vode prikazane su u tabeli 14.

3. Dehlorisana česmenska voda (DHČ) - korištena je pri ispitivanju procesa PAC/UF, kako bi se rezultati poredili sa rezultatima dobijenim za rečnu vodu. Dehlorisanje je izvršeno dodatkom Na_2SO_3 (APHA, 2012).

4. Sintetički matriks. Pripremljen je u skladu sa DIN EN 12 902:2004 (DIN, 2005). Korišten je za ispitivanje fotodegradacije BP.

Tabela 14. Fizičko-hemijski parametri kvaliteta rečne vode

Parametri	Srednja vrednost merenja	Broj merenja	Referenca metode
pH	7,70	17	SRPS H.Z.1.111:1987
t (°C)	21,2	17	-
Utrošak KMnO ₄ (mg KMnO ₄ /l)	15,4	17	SRPS EN ISO8467:2007
Elektroprovodljivost (μS/cm)	444,0	17	SRPS EN 27888:1993
Rastvoreni kiseonik (mg O ₂ /l)	5,0	13	SRPS EN 25814:2009
UV apsorpcija na 254 nm	0,111	4	APHA, 2012

3.3 Materijali

3.3.1 Praškasti aktivni ugalj

Za uklanjanje benzofenona, benzofenona-3 i kofeina u konvencionalnim i nekonvencionalnim tretmanima su korištena tri tipa aktivnih ugljeva u prahu (PAC A, PAC B, PAC C).

- PAC A se primenjuje u tretmanima otpadnih voda sam ili u kombinaciji sa membranskim procesom. Prema proizvođaču, ugalj karakteriše specifična površina od 1150 m²/g, veličina čestica D₅₀ 15 μm, kao i bazan karakter. Primena ovog uglja u eksperimentima je za hibridne tretmane u otpadnoj vodi, kao i procese adsorpcije i koagulacije.
- PAC B je komercijalni aktivni ugalj koji se primenjuje u tretmanu vode za piće. Karakteriše ga specifična površina od 734 m²/g, srednji radijus pora od 20,3 Å (Maćerak-Leovac, 2016). U ovom radu korišten je u adsorpcionim, koagulacionim i hibridnim adsorpciono/koagulacionim testovima za rečnu vodu.
- PAC C je ugalj sitnih čestica, < 5 μm, primenjuje se u hibridnim procesima prerade voda u kombinaciji sa membranskom tehnikom. Karakteriše ga specifična površina od 1357 m²/g, srednji radijus pora od 16,9 Å (Maćerak-Leovac, 2016). U eksperimentalnom radu

korišten je u ispitivanju uklanjanja odabranih supstanci hibridnim procesom PAC/UF iz rečne i dehlorisane česemske vode.

Ugljevi su dozirani u vidu suspenzije koncentracije 1 g/l, koje su pripremljene u dejonizovanoj vodi koja je prethodno profiltrirana kroz membranski filter (0,45 µm). Odmereno je 0,2 g uglja (koji je prethodno osušen na 140°C tokom 2 h i kao takav čuvan u eksikatoru) u 200 ml dejonizovane vode. Suspenzija je mešana 24 h pre početka eksperimenta. Pripremljena suspenzija je korištena nedelju dana i čuvana je u frižideru tokom izvođenja eksperimenta.

3.3.2 Sediment

Za ispitivanje transporta BP, BP-3 i CF primenom kolonskih testova korišten je prirodni sediment reke Dunav. Uzorkovanje sedimenta rađeno je na izvorištu „Petrovaradinska ada” kod Novog Sada (45°26'1.437"N, 19°86'6.364"E). Uzorci su uzeti sa dubine od 50-170 cm, nakon čega je napravljen kompozit. Uzorkovanje je rađeno po metodama ISO 10381-2:2002 i ISO 18512:2007. Sediment karakteriše nizak sadržaj organske materije (1,02%) kao i nizak sadržaj organskog ugljenika (0,24%) (*Apostolović i sar., 2018*).

3.3.3 Kvarcni pesak

Za ispitivanje biodegradacije smeše BP, BP-3, CF u smeši sa karbamazepinom (CBZ) u laboratorijskom test filtru, korišten je kvarcni pesak kao inertan materijal za punjenje kolona, kako bi eliminisali proces sorpcije i pratili isključivo biodegradaciju.

3.4 Metode analize benzofenona i kofeina

Za analizu odabranih supstanci razvijene su procedure za pripremu uzoraka u otpadnoj i rečnoj vodi. Za određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda primenjena je ekstrakcija na čvrstoj fazi, dok je za određivanje sadržaja u rečnoj i DHČ vodi primenjena tečno-tečna ekstrakcija. Za razdvajanje, detekciju i identifikaciju jedinjenja korištena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC/MS).

3.4.1 Postupak pripreme uzoraka efluenta za tretman komunalnih otpadnih voda

Metoda A. Određivanje koncentracije BP, BP-3 i CF u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda urađeno je metodom standardnog dodatka. Ova metoda korištena je pre i posle primene nekonvencionalnih procesa za tretman efluenta (adsorpcija, koagulacija, PAC/CoA).

Uzorci su pripremljeni tako što su prethodno profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μm). Interni standard fenantren- d_{10} ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) dodat je u 250 ml uzorka u koncentraciji od 1 $\mu\text{g/l}$ u vodi. Uticaj efikasnosti ekstrakcije je eliminisan dodatkom internog standarda u uzorak pre početka ekstrakcije. Uzorci su podvrgnuti ekstrakciji na čvrstoj fazi (150 mg, Oasis HLB). Kondicioniranje je urađeno pomoću 2,5 ml dihlormetana (p.a, J. T. Baker), 2,5 ml metanola (p.a, J. T. Baker) i 2,5 ml destilovane vode, redom. Nakon propuštanja uzorka rađeno je ispiranje kertridža pomoću 2,5 ml 5% metanola, sušenje pod vakumom 1 h i eluiranje pomoću 6 ml dihlormetana. Nakon uparavanja u struji azota do suva, rekonstituisanje eluata je rađeno u 0,5 ml smeše $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1), ponovo upareno do suva i rekonstituisano u 0,5 ml smeše CH_2Cl_2 /heksan (1:1), dalje je rađena gasno-hromatografska analiza ekstrakata. Kalibracioni rastvori pripremani su na isti način kao i uzorci. Metanolni rastvor BP, BP-3 i CF (čistoća čvrstih supstanci, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) je korišten za pravljenje kalibracije. Supstance su u vidu metanolnog rastvora dodate u 250 ml prethodno profiltriranog efluenta za tretman komunalnih otpadnih voda kako bi se dobio koncentracioni opseg za sve supstance od 0,05 $\mu\text{g/l}$ do 2,5 $\mu\text{g/l}$.

Metoda B. Kvantitativna analiza BP-3 i CF u efluentu WWTP i u uzorcima nakon hibridnog membranskog procesa PAC/UF izvršena je primenom metode internog standarda. Ovom analizom nije bilo obuhvaćeno određivanje koncentracije BP. Analiza BP-3 i CF rađena je u smeši sa još 46 organskih mikropolutanata u Laboratoriji za organsku analizu instituta Jožef Stefan u Ljubljani.

Uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μm), kako bi se uklonile suspendovane materije. Uzorci su zakišeljani

pomoću cc HCl (37%, Sigma Aldrich) na pH 2. Interni standardi ($^{13}\text{C}_3$ -kofein za CF i BP-3-d₅ za BP-3) dodati su u 300 ml uzorka i podvrgnuti ekstrakciji na čvrstoj fazi (60 mg, Oasis HLB Prime). Nakon propuštanja uzorka rađeno je ispiranje kertridža pomoću 3 ml 5% metanola (p.a, J. T. Baker), sušenje pod vakumom i eluiranje pomoću 1,8 ml 5% NH₃/metanola, a zatim uparavanje u struji azota. Neposredno pre derivatizacije ekstrakti su podeljeni na dve grupe. Prva grupa derivatizovana je pomoću 50 µl MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamid) (98,5%, Sigma Aldrich) sa 50 µl piridina (99,5%, Acros Organics) u trajanju od 1 h na 60°C. Druga grupa derivatizovana je pomoću 30 µl MTBSTFA (N-(terc-butildimetilsilil)-N-metiltrifluoroacetamid) sa 1% TBDMCS (terc-butildimetilhlorosilan) (95%, Sigma Aldrich) u 70 µl etil-acetata (p.a, J. T. Baker) u trajanju od 16 h na 60°C, dalje je rađena gasno-hromatografska analiza ekstrakata. Kalibracioni rastvori pripremani su na isti način kao i uzorci. Supstance su u vidu metanolnog rastvora dodate u 300 ml matriksa kako bi se dobio koncentracioni opseg za BP-3 od 0,001 µg/l od 0,5 µg/l i za CF od 0,05 µg/l do 2,5 µg/l. Koeficijent korelacije za BP-3 i CF $\geq 0,99$. Limit detekcije (*Limit of detection – LOD*) i limit kvantitacije metode (*Limit of quantitation – LOQ*) za BP-3 su 0,000681 µg/l i 0,00227 µg/l, redom. Za CF LOD i LOQ su 0,0000479 µg/l i 0,16 µg/l, redom. Detaljan opis analize uzoraka dat je u radu Česen i sar. (2018).

3.4.2 Postupak pripreme uzoraka rečne vode

Metoda C. Korištena je za određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u rečnoj vodi pre i nakon ispitivanja biodegradacije odabranih supstanci u smeši sa karbamazepinom, primenom laboratorijskog test filtra sa inertnom ispunom (Bogunović i sar., 2017).

Alikvot uzorka (100 ml) ekstrahovan je pomoću 2x10 ml metilen-hlorida. Ekstrakti su sušeni primenom anhidrovanog natrijum-sulfata (p.a Sigma Aldrich), a zatim su upareni u struji azota do suva i rekonstituisani u 0,3 ml smeše metilen-hlorid/heksan (1:1). Kalibracija je rađena po istom principu kao i uzorci, tako što su supstance u vidu metanolnog rastvora dodate u 100 ml prethodno profiltrirane rečne vode, kako bi se dobio koncentracioni opseg za sve supstance od 5-60 µg/l. Procena biodegradacije rađena je na osnovu odnosa površina target jona odabranih supstanci u uzorcima nakon

eksperimenta i površine target jona u inicijalnom rastvoru (A/A₀). Metodu karakteriše koeficijent korelacije od 0,95-0,98, limit detekcije od 5 µg/l za sve supstance. Vrednost relativne standardne devijacije preciznosti metode na nižoj koncentraciji supstanci (5 µg/l) je 8% za sve supstance, dok pri koncentraciji od 20 µg/l iznosi 15% za BP, 10% za BP-3 i 9% za CF.

Metoda D. Korištena je za određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u rečnoj vodi pre i nakon ispitivanja transporta kroz sediment Dunava, kao i pre i posle konvencionalnih (adsorpcija i koagulacija) i nekonvencionalnih procesa (PAC/CoA, PAC/UF i CoA/UF).

Pre analize rečne vode uzorak je profiltriran kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 µm). U 200 ml uzorka rečne vode dodat je interni standard, benzofenon-d₁₀ (≥99%, Sigma Aldrich) u koncentraciji od 10 µg/l za analizu BP i BP-3, dok je za analizu CF korišten fenantren-d₁₀ (≥99%, Sigma Aldrich) u koncentraciji od 10 µg/l, u vodi. Uticaj efikasnosti ekstrakcije je eliminisan dodatkom internog standarda u uzorak pre početka ekstrakcije. Uzorci su podvrgnuti tečno-tečnoj ekstrakciji. U slučaju BP i BP-3, uzorci su ekstrahovani pomoću 2 x 20 ml heksana (p.a, J. T. Baker), dok je 2 x 20 ml metilen-hlorida korišteno za ekstrakciju CF. Ekstrakti su preneti u čašu zapremine 100 ml i dodat je anhidrovani natrijum-sulfat. Ekstrakti su pažljivo dekantovani i nakon toga upareni u struji azota do suva, a zatim rekonstituisani u 0,3 ml heksana u slučaju BP i BP-3, dok je za CF korišteno 0,3 ml smeše metilen-hlorid/heksan (1:1). Ekstrakti su analizirani primenom GC/MS. Kalibracija je rađena na isti način kao i uzorci. Supstance su u vidu metanolnog rastvora dodate u 200 ml prethodno profiltrirane rečne vode kako bi se dobio koncentracioni opseg za BP i BP-3 od 0,2 µg/l do 40 µg/l i za CF od 1 µg/l do 40 µg/l. Tokom ispitivanja pojedinih procesa, kalibracioni opseg za sve supstance je proširen (od 0,2 µg/l do 50 µg/l), uz proveru linearnosti.

Metoda E. Primenjena je prilikom određivanja sadržaja BP pre i nakon ispitivanja fotodegradacije u sintetičkom/MilliQ matriksu. Eksperiment fotodegradacije kao i analiza uzoraka rađeni su u Laboratoriji za organsku analizu instituta Jožef Stefan u Ljubljani. Kvantitativna analiza BP rađena je na osnovu metode internog standarda.

U 200 ml uzorka dodat je interni standard benzofenon-d₅ (99,3%, Pointe-Claire) u koncentraciji od 500 ng/l u vodi. Uzorci su podvrgnuti ekstrakciji na čvrstoj fazi (60 mg, Oasis HLB). Kondicioniranje je urađeno pomoću 3 ml etil-acetata, 3 ml metanola i 3 ml MilliQ/sintetičke vode, redom. Nakon propuštanja uzorka rađeno je ispiranje kertridža pomoću 5 ml MilliQ/sintetičke vode, sušenje pod vakumom 1 h i eluiranje pomoću 1,8 ml etil-acetata. Ekstrakti su zatim upareni u struji azota do suva i rađena je derivatizacija dodatkom 300 µl PFBHA (O-2,3,4,5,6-Pentafluorobenzil) hidroksilamin hidrohlorid) (proizvođač Fluka) u metanolu 16 h na 60°C. Kalibracioni rastvori pripremani su na isti način kao i uzorci. Supstance su u vidu acetonitrilnog rastvora (čistoća rastvarača, p.a, J.T. Baker) dodate u 200 ml matriksa, kako bi se dobio koncentracioni opseg za BP od 20 ng/l do 1100 ng/l. Pripremljeni ekstrakti su analizirani pomoću GC/MS. Koeficijent korelacije je $\geq 0,99$. Relativna standardna devijacija merenja preciznosti na koncentracionim nivoima od 0,2 µg/l i 0,7 µg/l je manja od 6%. Detaljan opis metode i analize uzoraka dat je u radu *Kotnik i sar. (2016)*.

3.4.3 Metode analize na GC/MS

Za razdvajanje, detekciju i identifikaciju odabranih supstanci korištena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom. Snimanje je rađeno u SIM modu (*eng. selected ion monitoring*) za kvantitaciju BP, BP-3, CF i primenjenih internih standarda. Identifikacija BP, BP-3, CF i internih standarda rađena je pomoću target jona na tačnom retencionom vremenu (tabela 15). U tabeli 15 su dati podaci o identifikaciji odabranih supstanci, parametri GC/MS analize kao i eksperimenti u kojima su primenjene metode.

Tabela 15. Parametri metoda za analizu BP, BP-3 i CF

Metode	A ^a	C ^a	D ^a	B ^b	E ^b
Matriks	Efluent WWTP	Rečna voda	Rečna/DHČ voda	Efluent WWTP	Sintetička/MilijQ voda
Način pripreme uzoraka	Č-T ^e	T-T ^d	T-T ^d	Č-T ^e	Č-T ^e
Tip GC/MS	Agilent GC 7890B/MSD 5977A				
Kvantitativni/kvalitativni joni (m/z)					
Benzofenon		105,182,77		-	377,360,196
Benzofenon-3		151,228,227,77		285,300,242	-
Benzofenon d-10	-	110,192,82		-	-
Benzofenon d-5	-	-	-	-	382,365
Kofein		194,109,82		194,165,109	-
Fenantren d-10		188,160,80		-	-
¹³ C ₃ -kofein	-	-	-	197	-
Benzofenon-3-d ₅	-	-	-	290,305	-

^aAnaliza supstanci je rađena u Laboratoriji za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu; ^b Analiza supstanci rađena je u Laboratoriji za organsku analizu, Instituta Jožef Stefan, Ljubljana; ^cČvrsto-tečna ekstrakcija; ^d Tečno-tečna ekstrakcija; ^eDerivatizovani uzorci.

Tabela 15. (Nastavak) Parametri metoda za analizu BP, BP-3 i CF

Metode	A ^a	C ^a	D ^a	B ^b	E ^b
GC/MS parametri					
Injektirana zapremina (µl)		2		1	
Injektor			Splitless		
Gas nosač			Helijum		
Protok (ml/min)			1		37 cm/s
Temperatura inleta (°C)	270	250	250	250	250
Tip kolone	HP-5MS; 30 m x 250 µm x 0,25 µm (Agilent J&W, USA)				
Temperaturni program	HP-5MS; 30 m x 250 µm x 0,25 µm (Agilent J&W, USA) 65 °C (2 min); 30 °C/min - 100 °C (2 min); 10 °C/min - 200 °C (2 min); 10 °C/min - 280 °C (10 min); 30 °C/min - 300 °C (3,5 min)				
Temperaturni program	60 °C (3 min); 3 °C/min - 300 °C (10 min) 60 °C (3 min); 15 °C/min - 300 °C (5 min)				
Primena u eksperimentima	Određivanje sadržaja odabranih supstanci u rečnoj vodi pre i nakon konvencionalnih, nekonvencionalnih tretmana i laboratorijskom test filtru Određivanje sadržaja odabranih supstanci u rečnoj vodi pre i nakon konvencionalnih, nekonvencionalnih tretmana i laboratorijskom test filtru Određivanje sadržaja odabranih supstanci u rečnoj vodi pre i nakon konvencionalnih, nekonvencionalnih tretmana i laboratorijskom test filtru PAC/CoA, PAC/CoA lokalni sediment				
	Određivanje sadržaja odabranih supstanci u rečnoj vodi pre i nakon konvencionalnog hibridnog membranskog procesa (PAC/UF) BP pre i nakon ispitivanja procesa fotodegradacije				

^a Analiza supstanci je rađena u Laboratoriji za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu; ^b Analiza supstanci rađena je u Laboratoriji za organsku analizu, Instituta Jožef Stefan, Ljubljana; ^c Čvrsto-tečna ekstrakcija; ^d Tečno-tečna ekstrakcija; ^e Derivatizovani uzorci.

3.4.4 Interna validacija metoda za analizu benzofenona i kofeina

U Laboratoriji za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu validovane su dve metode, metoda A za efluent WWTP i metoda D za rečnu vodu. Validacijom je obuhvaćeno određivanje linearnosti, preciznosti metode i instrumenta, određivanje sistemske greške, kao i određivanje LOD i LOQ vrednosti.

Linearnost. Za procenu linearnosti metode, analizirana je zavisnost odnosa površine pikova odabranih supstanci i internog standarda od koncentracije. U efluentu WWTP ispitivani linearni opseg za sve supstance je iznosio od 0,05 µg/l do 2,5 µg/l, a u rečnoj vodi od 0,2 µg/l do 40 µg/l, za benzofenone, dok se za CF kretao od 1 µg/l do 40 µg/l. Na osnovu dobijene kalibracione krive određen je koeficijent korelacije.

Preciznost metode - određena je kao relativna standardna devijacija (RSD) po tri merenja na nižem i višem koncentracionom nivou analizom BP, BP-3 i CF dodatih u prethodno profiltriranu otpadnu/rečnu vodu. Ovim je bila obuhvaćena i priprema uzorka. Niži koncentracioni nivo u slučaju efluenta WWTP ispitivan je na koncentraciji od 0,1 µg/l, dok je za rečnu vodu 1 µg/l. Za efluent WWTP viši koncentracioni nivo na kom je ispitana preciznost je 1 µg/l, a za rečnu vodu 30 µg/l.

Preciznost instrumenta - određena je kao relativna standardna devijacija tri uzastopna injektiranja, istog ekstrakta pri koncentraciji BP, BP-3 i CF od 1 µg/l u efluentu WWTP i 30 µg/l u rečnoj vodi.

Sistemska greška (bias) - određena je na osnovu izmerene i očekivane koncentracije, u triplikatu. Određivanje sistemske greške rađeno je na koncentracionim nivoima 0,1 µg/l i 1 µg/l u efluentu WWTP i 1 µg/l i 30 µg/l u rečnoj vodi.

LOD i LOQ- su računati kao 3 puta i 10 puta standardna devijacija (SD) signala bazne linije, u ekstraktu destilovane vode. Određivanje LOD i LOQ je rađeno u triplikatu.

3.5 Ispitivanje efikasnosti procesa prečišćavanja voda za uklanjanje benzofenona i kofeina

3.5.1 Efikasnost nekonvencionalnih tretmana efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode

Obogaćenje matriksa rađeno je pomoću metanolnog rastvora smeše BP, BP-3 i CF. Korištene su supstance čistoće $\geq 99\%$, Sigma Aldrich. Obogaćenje matriksa rađeno je tokom ispitivanja adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcije i koagulacije. Stvarna koncentracija rastvora BP, BP-3 i CF je izmerena na osnovu kalibracione krive i korištena u daljem računu efikasnosti procesa prema jednačini:

$$E_{BP, BP-3, CF} (\%) = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Gde je:

$E_{BP, BP-3, CF}$ - efikasnost uklanjanja BP, BP-3 i CF tokom procesa;

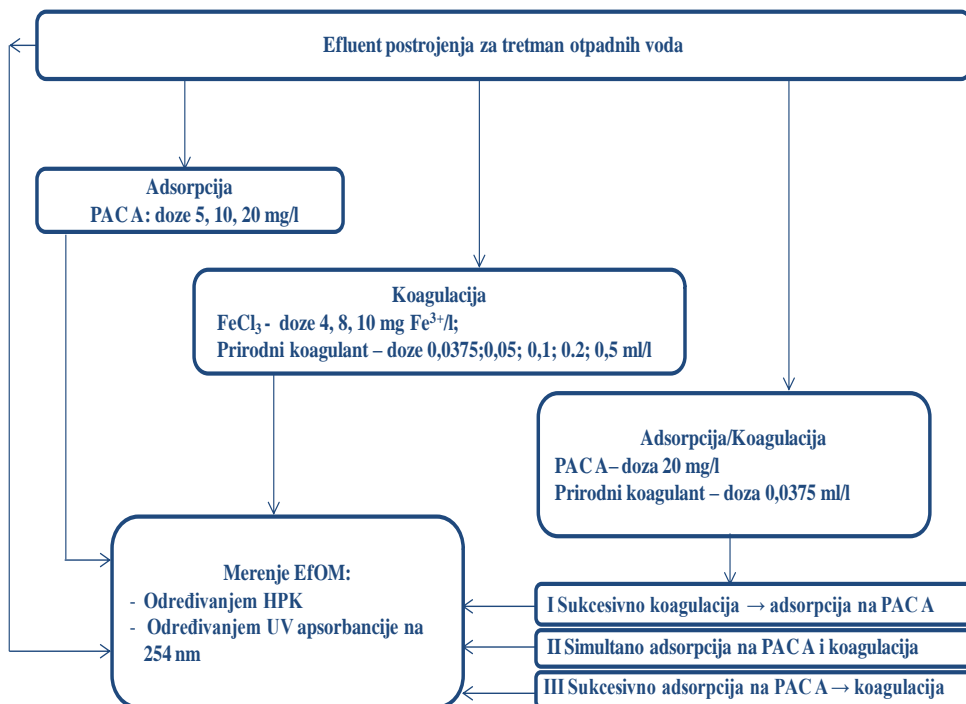
C_0 - početna koncentracija BP, BP-3 i CF pre procesa;

C_x - koncentracija BP, BP-3 i CF nakon procesa.

3.5.1.1 Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija

U cilju pronalaženja najpogodnijih uslova za uklanjanje BP, BP-3 i CF adsorpcijom, koagulacijom i hibridnim procesom PAC/CoA, prvo je ispitano uklanjanje EfOM pri različitim dozama PAC A i koagulanata (slika 5).

Tokom eksperimenata sa efluentom postrojenja za tretman komunalne otpadne vode za utvrđivanje sadržaja EfOM, mereni su surogat parametri, HPK (APHA, 2012) i UV apsorpcija na 254 nm, u kvarcnim kivetama od 1 cm (UV spektrofotometar CINTRA 1010) (APHA, 2012). Za svaki pojedinačni eksperiment efikasnost procesa računata je u odnosu na vrednosti izmerene u datom uzorku, prema jednačinama:



Slika 5. Šematski prikaz određivanja efikasnosti uklanjanja EfOM primenom adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija

$$E_{\text{HPK}} (\%) = \frac{c_0 - c_x}{c_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Gde je:

E_{HPK} - efikasnost uklanjanja izračunata na osnovu vrednosti dobijenih merenjem HPK.

C_0 - početna vrednost HPK pre procesa;

C_x - koncentracija HPK nakon procesa.

$$E_{\text{UV}254} (\%) = \frac{c_0 - c_x}{c_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Gde je:

E_{UV254} - efikasnost uklanjanja izračunata na osnovu vrednosti dobijenih merenjem UV apsorpcije na 254 nm.

C_o - početna vrednost UV apsorpcije na 254 nm pre procesa;

C_x - koncentracija UV apsorpcije na 254 nm nakon procesa.

Adsorpcija. Tokom adsorpcionog testa korišten je ugalj A. U 0,5 l nefiltriranog matriksa dozirana je suspenzija PAC A (1 g/l) da bi se postigle koncentracije uglja od 5, 10 i 20 mg/l, pri mešanju od 60 o/min u trajanju od 130 min. Nakon toga, tokom 1 h izvršeno je taloženje i potom filtriranje kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μ m). Eksperimenti su rađeni u duplikatu.

Koagulacija. Tokom koagulacionog testa korišteni su:

- Prirodni koagulant dobijen iz semena pasulja, u dozama 0,0375; 0,05; 0,1; 0,2 i 0,5 ml/l.
- $FeCl_3$ ($\geq 99\%$, Centrohem) u dozama 4, 8 i 10 mg Fe^{3+} /l u vidu 4% rastvora.
- Flokulant Magnafloc[®] LT 26 pri dozi od 0,2 mg/l.

U 0,5 l nefiltriranog matriksa dodat je $FeCl_3$ uz brzo mešanje od 200 o/min u toku 1 minuta, nakon čega je dodat flokulant i mešano je na 60 o/min tokom 30 minuta. U slučaju prirodnog koagulanta, rađeno je brzo mešanje od 200 o/min u toku 1 minuta, a zatim sporo mešanje od 60 o/min tokom 30 minuta, bez dodatka flokulanta. Nakon toga, tokom 1 h izvršeno je taloženje i na kraju filtracija kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μ m). Eksperimenti su rađeni u duplikatu.

Hibridni proces adsorpcija/koagulacija. Ugalj A pri dozi od 20 mg/l je kombinovan sa 0,0375 ml/l prirodnog koagulanta, radi ispitivanja efikasnosti uklanjanja EfOM. Doza uglja od 20 mg/l je doza koja se uobičajno upotrebljava za tretman otpadnih voda (Löwenberg i sar., 2014). Tokom hibridnog procesa ispitana su tri načina doziranja CoA i PAC A:

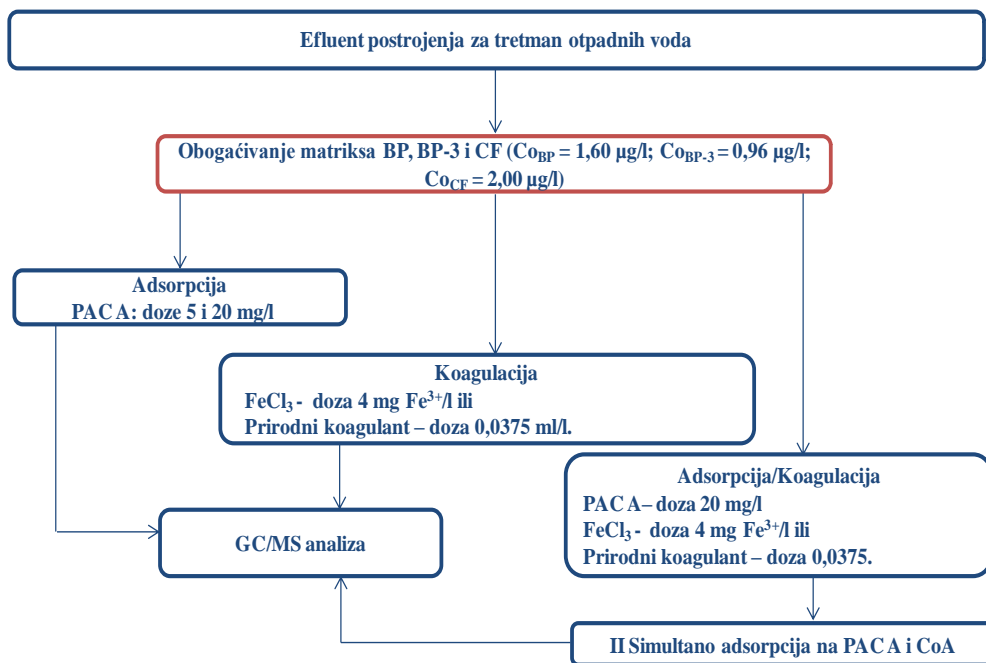
I sukcesivno doziranje prvo CoA, a zatim PAC A – koagulant je doziran pri brzom mešanju 200 o/min (1 min), zatim je rađeno sporo mešanje 60 o/min (30 min), doziran je PAC A i mešano je narednih 130 min. Uzorci su taloženi tokom 1 h i potom profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 µm).

II Simultano doziranje CoA i PAC A - CoA i PAC A su dozirani istovremeno pri brzom mešanju 200 o/min (1 min), a zatim je mešano 60 o/min 130 min. Taloženje je rađeno tokom 1 h i nakon čega je rađena filtracija kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 µm).

III Sukcesivno doziranje prvo PAC A, a zatim CoA – prvo je dodat PAC A pri brzini mešanja od 200 o/min, u trajanju od 5 min, a zatim je dodat CoA 2 min, nakon čega je mešano 125 min na 60 o/min. Taloženje je rađeno tokom 1 h i nakon čega je rađena filtracija kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 µm).

Nakon određivanja najefikasnijih uslova izvođenja procesa, efikasnost uklanjanja BP, BP-3 i CF je ispitana u manjem broju uzoraka (slika 6).

Pre ispitivanja adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa matriks je obogaćen supstancama, tako da ukupne koncentracije pre tretmana iznose za BP 1,60 µg/l, BP-3 0,96 µg/l i CF 2,00 µg/l. Adsorpcija je ispitana pri dozama uglja od 5 mg/l i 20 mg/l, kako bi se detaljnije ispitaio uticaj koagulanta na uklanjanje odabranih supstanci tokom PAC/CoA pri manjoj i većoj dozi PAC. Primenjene doze koagulanta su 4 mg Fe³⁺/l i 0,0375 ml/l prirodnog koagulanta. Eksperimenti su rađeni u duplikatu.



Slika 6. Šematski prikaz eksperimenta adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija za uklanjanje BP, BP-3 i CF u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda

3.5.1.2 Efikasnost hibridnog membranskog procesa (PAC/UF)

Za ispitivanje efikasnosti hibridnog membranskog procesa PAC/UF za uklanjanje BP, BP-3 i CF korišteno je pilot postrojenje kapaciteta 30 l/h (slika 7). Pilot se sastoji iz modula sledećih karakteristika: membranski materijal od polietarsulfona, površine membrane od $0,2 \text{ m}^2$ i unutrašnjim prečnikom kapilara od 1,5 mm.

Ispitivanje PAC/UF procesa rađeno je u uslovima bez prethodnog obogaćenja matriksa. Izmerene početne koncentracije BP-3 i CF u matriksu su $0,0072 \mu\text{g/l}$ i $0,348 \mu\text{g/l}$, redom. Ispitana je sorpcija odabranih supstanci na ultrafiltracionoj membrani, u triplikatu, pri istim uslovima, dok je PAC/UF proces ispitan u duplikatu. Filtracija je rađena u *dead-end* modu, odnosno tok vode je prolazio kroz membranu. Trajanje filtracionih ciklusa je 30 min pri fluksu od 80 l/h/m^2 . Ugalj A doziran je kontinualno 30 min, pri dozi od 20 mg/l. Za svaki filtracioni ciklus uzet je kompozitni uzorak za analizu. Nakon svakog ciklusa rađeno je tri puta protivstrujno pranje (*eng.* backwash)

membrane pri protoku od 100 l/h, u trajanju od 30 s, DHČ vodom iz posebnog tanka (slika 7 oznaka 1) i pranjem membrane pomoću visokog protoka vode ribanjem po površini (*eng. forward flush*), zatim je pilot ispiran 1 h sa DHČ vodom.

Parametri koji se automatski prate pomoću uređaja (*eng. data logger*) tokom svih eksperimenata su: vreme (h), pritisak ulaznog toka (bar), temperatura ulaznog toka (°C), pritisak permeata (bar), protok ulaznog toka (l/min), protok permeata (l/min) i fluks (l/h/m²). Ostali parametri korišteni za analize eksperimenata i rezultata su izračunati, a to su: fluks (J), transmembranski pritisak (TMP), permeabilnost i normalizovana permeabilnost.

Transmembranski pritisak (TMP) izračunat je na osnovu jednačine (*EPA Office of Water, 2005*):

$$\text{TMP} = \frac{P_{\text{feed}}}{2} - P_{\text{permeat}} \quad (4)$$

Gde je:

P feed- pritisak ulaznog toka, bar

P permeat – pritisak permeata, bar.

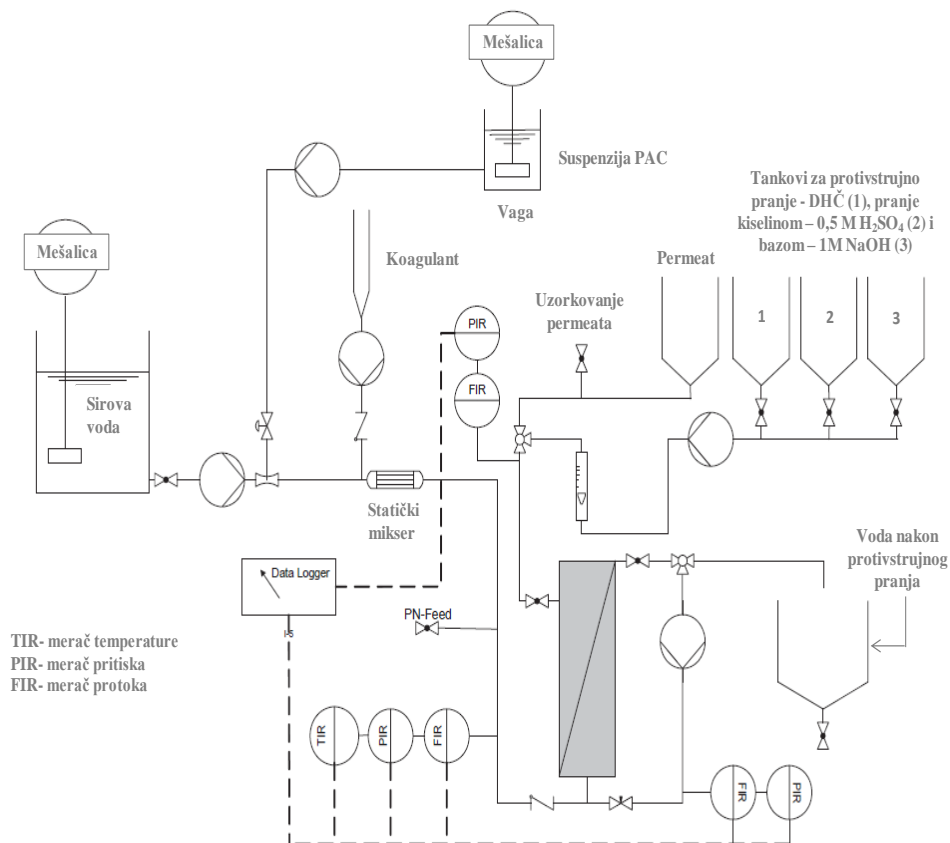
Permeabilnost je izračunata na osnovu jednačine:

$$P = \frac{J}{\text{TMP}} \quad (5)$$

Gde je:

P - permeabilnost, l/m²/h/bar

J – fluks, l/m²/h



Slika 7. Šema pilot postrojenja

Zbog uticaja temperature na viskoznost vode permeabilnost je normalizovana pomoću korekcionih faktora:

$$T_{K20^{\circ}\text{C}}(T) = \frac{\eta(20^{\circ}\text{C})}{\eta(T)} \quad (6)$$

Pri čemu je:

$\eta(20^{\circ}\text{C})$ – viskoznost vode na 20°C , Pa·s

$$(T) = (17,91 - 0,60 T + 0,013T^2 - 0,00013T^3) \cdot 10^{-4}$$

T – temperatura, $^{\circ}\text{C}$

Tako da se normalizovana permeabilnost računa na osnovu formule:

$$P_{20^{\circ}\text{C}} = \frac{P}{T_{K 20^{\circ}\text{C}}} \quad (7)$$

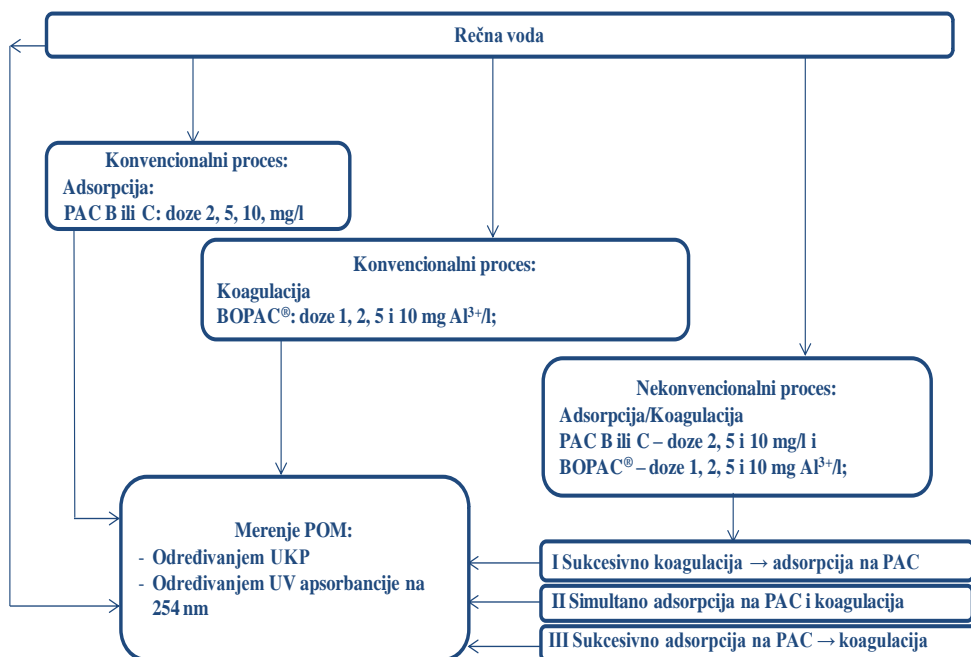
3.5.2 Efikasnost konvencionalnih i nekonvencionalnih tretmana rečne vode

Obogaćenje matriksa rađeno je u svim eksperimentima sa rečnom i DHČ vodom dodatkom vodenog rastvora smeše odabranih supstanci. Osnovni vodeni rastvori supstanci koji su korišteni za rad u eksperimentima u rečnoj i DHČ vodi, napravljeni su tako što su odgovarajuće mase BP (čistoće, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich), BP-3 (čistoće, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) i CF (čistoće, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) odmerene i rastvorene u dejonizovanoj vodi kako bi se dobile nominalne koncentracije od 5, 10 i 5 mg/l za BP, BP-3 i CF, redom. Rastvaranje je poboljšano na ultrazvučnom kupatilu i nakon toga su rastvori profiltrirani kroz membranski celulozno-nitratni filter (0,45 μm). Odgovarajući alikvoti od svakog od ovih rastvora su pomešani i razblaženi prethodno profiltriranom rečnom i/ili dehlorisanom česmenskom vodom, kako bi se dobio rastvor korišten u eksperimentima. Stvarna koncentracija rastvora BP, BP-3 i CF je izmerena na osnovu kalibracione krive i korištena u daljem računu efikasnosti procesa prema jednačini 1.

3.5.2.1 Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija

Prvo su određeni najefikasniji uslovi za uklanjanje POM adsorpcijom, koagulacijom i hibridnim procesom PAC/CoA, u smislu postizanja zahtevanog kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM (<8 mg KMnO_4/l) koji je propisan Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće ("*Sl. list SRJ*", br. 42/98 i 44/99) (slika 8).

Surogat parametri za praćenje sadržaja POM su određivani merenjem utroška KMnO_4 (UKP) i merenjem UV apsorpcije na 254 nm (UV spektrofotometar CINTRA 1010), u kvarcnim kivetama od 1 cm. Važno je napomenuti da je za svaki pojedinačni eksperiment efikasnost procesa računata u odnosu na vrednosti izmerene u datom uzorku, prema jednačinama 2 i 3.

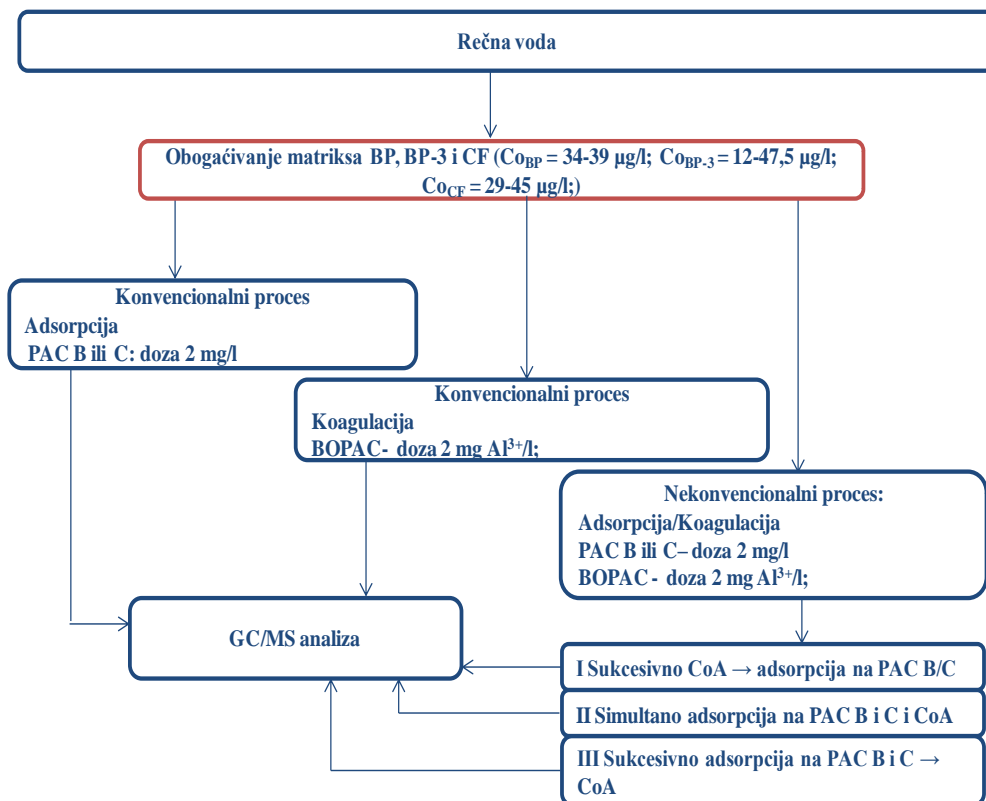


Slika 8. Šematski prikaz određivanja efikasnosti uklanjanja POM u procesima adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija iz rečne vode

Nakon postizanja zahtevanog kvaliteta matriksa, na odabranim dozama ispitana je efikasnost uklanjanja BP, BP-3 i CF adsorpcijom, koagulacijom i PAC/CoA (slika 9).

Adsorpcija. Tokom adsorpcionog testa korišteni su uglj B i C. U 0,5 l nefiltriranog matriksa dozirana je suspenzija uglja (1 g/l) da bi se dobile koncentracije od 2, 5 i 10 mg/l, redom. Doziranje uglja je rađeno uz mešanje pri brzini od 120 o/min, nakon 5 min brzina je smanjena na 30 o/min u trajanju narednih 25 min. Taloženje je rađeno tokom 1 h, a zatim je uzorak filtriran kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 µm). Eksperimenti su rađeni u duplikatu.

Koagulacija. U radu je korišten rastvor BOPAC® u koncentraciji od 10 g Al³⁺/l. Ovaj rastvor je doziran tako da u koagulacionim testovima doze koagulanta budu od 1, 2, 5 i 10 mg Al³⁺/l, a flokulant Magnafloc® LT 26 korišten je pri dozi od 0,2 mg/l.



Slika 9. Šematski prikaz eksperimenta adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija za uklanjanje BP, BP-3 i CF iz rečne vode

U 0,5 l nefiltriranog matriksa dodat je koagulat uz brzo mešanje od 120 o/min u toku 2 minuta, nakon čega je usledila flokulacija pri sporom mešanju od 30 o/min narednih 25 minuta. Uzorak je taložen 1 h, potom filtriran kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 µm). Eksperimenti su rađeni u duplikatu. Pri izvođenju testa nije došlo do značajne promene pH vrednosti.

Hibridni proces adsorpcija/koagulacija. Tokom hibridnog procesa ispitana su tri načina doziranja BOPAC[®] i PAC B ili C:

I Sukcesivno doziranje prvo CoA, a zatim PAC - Prvo se dozira koagulant uz brzo mešanje (120 o/min) u toku 2 minuta, a zatim flokulant uz sporo mešanje (30 o/min) u toku 1 minuta nakon čega se dodaje PAC uz sporo

mešanje (30 o/min) u toku 25 minuta. Taloženje je rađeno tokom 1 h i uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μm).

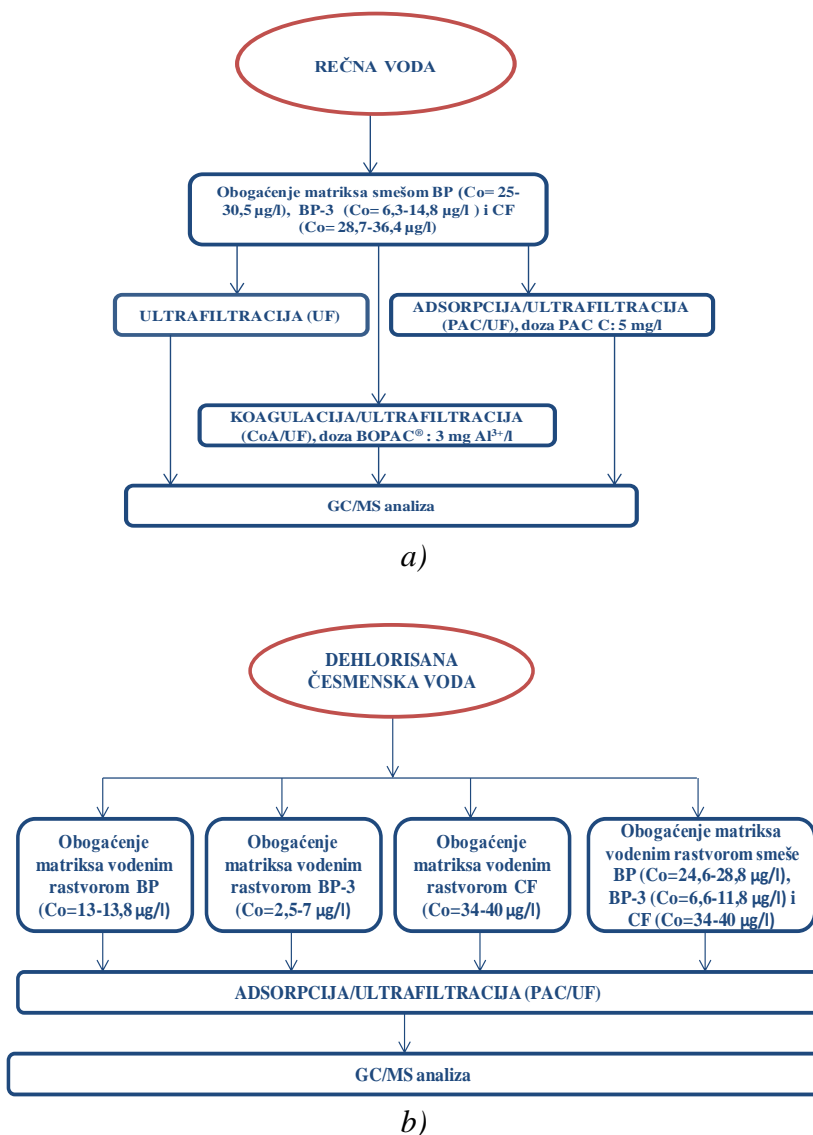
II Simultano doziranje CoA i PAC - Simultano se doziraju koagulant i PAC uz brzo mešanje (120 o/min) u toku 2 minuta, a zatim flokulant uz sporo mešanje (30 o/min) u toku 25 minuta. Taloženje je rađeno tokom 1 h i uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μm).

III Sukcesivno doziranje prvo PAC, a zatim CoA – Prvo se dozira PAC uz brzo mešanje (120 o/min) u toku 5 minuta, zatim se dozira koagulant uz brzo mešanje (120 o/min) u toku 2 minuta, nakon čega se dozira flokulant uz sporo mešanje (30 o/min) u toku 25 minuta. Taloženje je rađeno tokom 1 h i uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μm).

Pre ispitivanja adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa PAC/CoA, matriks je obogaćen vodenim rastvorom supstanci. Opseg početnih koncentracija je za BP od 34 $\mu\text{g/l}$ do 39 $\mu\text{g/l}$, BP-3 od 12 $\mu\text{g/l}$ do 47,5 $\mu\text{g/l}$ i CF od 29 $\mu\text{g/l}$ do 45 $\mu\text{g/l}$. Tokom primene hibridnih procesa za uklanjanje odabranih supstanci korišten je PAC B ili C pri dozama od 2 mg/l i koagulant BOPAC[®] pri dozi 2 mg Al^{3+}/l . Eksperimenti su rađeni u duplikatu.

3.5.2.2 Efikasnost hibridnih membranskih procesa

U rečnoj vodi ispitani su procesi PAC/UF i CoA/UF kao i sorpcija na ultrafiltracionoj membrani, dok je u DHČ vodi ispitan PAC/UF proces. Na slici 10 dat je šematski prikaz izvedenih eksperimenata sa membranskim procesom i hibridnim membranskim procesima.



Slika 10. Šematski prikaz eksperimenata na pilot postrojenju a) u rečnoj vodi i b) u DHČ vodi

Pre izvođenja eksperimenata u rečnoj i DHČ vodi, rađeno je obogaćivanje matriksa. Opseg početnih koncentracija u rečnoj vodi za BP je od 25 µg/l do 30,5 µg/l, za BP-3 od 6,3 µg/l do 14,8 µg/l i za CF od 28,7 µg/l do 36,4 µg/l, dok je u DHČ vodi za BP od 13 µg/l do 28,8 µg/l, za BP-3 od 2,5 µg/l do 11,8 µg/l i za CF od 34 µg/l do 40 µg/l (tabela 16). Za ispitivanje efikasnosti hibridnih membranskih procesa CoA/UF i PAC/UF za uklanjanje BP, BP-3 i CF korišteno je pilot postrojenje kapaciteta 30 l/h (slika 7). Primenjen je modul sa površinom od 0,222 m², membranski materijal je sačinjen od polietarsulfona, prečnika kapilara 0,9 mm. U tabeli 16 su dati uslovi i ciljani procesni parametri pri kojima su izvođeni eksperimenti. Filtracija je rađena u *dead-end* modu, odnosno ceo tok vode je prolazio kroz membranu. Filtracioni ciklusi u eksperimentima sa rečnom vodom trajali su 30 min, a za eksperimente u DHČ 60 min. Eksperimenti u rečnoj vodi su rađeni u duplikatu, a u DHČ vodi u triplikatu, pri fluksu od 150 l/m²/h.

U slučaju PAC/UF procesa ugajl C je doziran kontinualno tokom 30 min, u dozi od 5 mg/l, dok je za CoA/UF proces koagulant kontinualno doziran u koncentraciji od 3 mg Al³⁺/l. Kako bi se ispitaio uticaj matriksa rađeni su eksperimenti u DHČ sa pojedinačnim dodatkom supstanci (jednokomponentni sistem - JS) i u smeši (multikomponentni sistem - MS). Nakon svakog ciklusa vršeno je tri puta protivstrujno pranja (*eng.* backwash) membrane pri protoku od 100 l/h u trajanju od 30 s, DHČ vodom iz posebnog tanka i pranjem membrane pomoću visokog protoka vode ribanjem po površini (*eng.* forward flush), zatim je pilot ispiran 1 h sa DHČ vodom. Za svaki filtracioni ciklus uzet je kompozitni uzorak za analizu.

Tabela 16. Eksperimentalni uslovi

Matriksi	Procesi	Trajanje ciklusa (min)	Broj ciklusa	Početne koncentracije (µg/l)					Procesni parametri			Doza PAC (mg/l)	Doza Al ³⁺ (mg/l)
				BP	BP-3	CF	Flux (l/h/m ²)	Protok (l/min)	Tip PAC (mg/l)				
rečna voda	UF		I	29,0	6,3	30,7							
			II	25,0	6,4	28,7							
	PAC/UF	30	I	25,0	6,4	36,4	150	0,5	uga jC	5			
			II	-	-	34,0							
	CoA/UF		I	30,5	13,5	32,0							3
			II	29,0	14,8	30,0							
DHČ voda	PAC/UF (jednokomponentni sistem)	60	I	i	13,8	6,8	40,0						
				ii	13,8	7,4	37,0						
			II	i	13,8	2,5	37,0						
				ii	13,0	5,0	-						
			III	i	nije	7,0	34,0						
				ii	rađeno	3,7	38,0						
	PAC/UF (multikomponentni sistem)	60	I	i	24,6	8,6	40,0						
				ii	28,3	-	37,0						
			II	i	28,3	6,6	37,0						
				ii	28,8	7,2	-						
			III	i	25,7	11,8	34,0						
				ii	26,0	10,0	38,0						

i-eksperiment; ii- duplikat eksperimenta

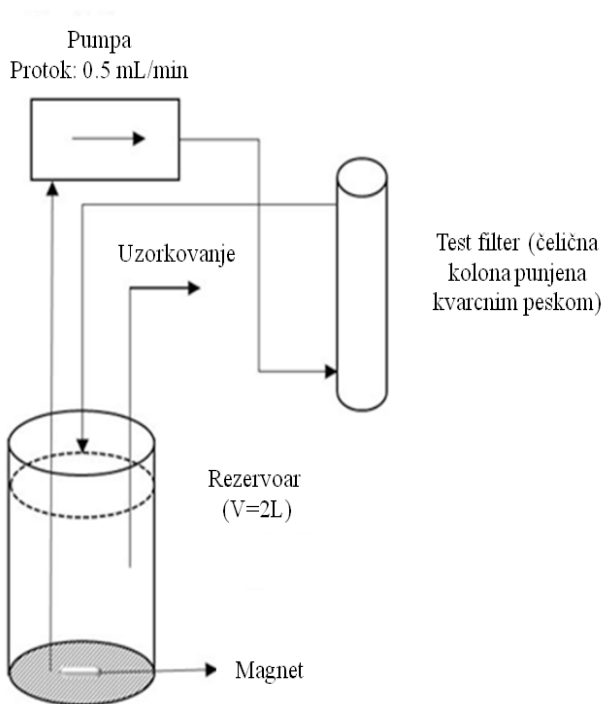
3.5.3 Efikasnost prirodnih sistema za uklanjanje benzofenona i kofeina

3.5.3.1 Efikasnost biodegradacije primenom laboratorijskog test filtra sa inertnom ispunom

Biodegradacija smeše BP, BP-3, CF u rečnoj vodi je ispitivana u prisustvu karbamazepina koji je vrlo često prisutan u ambijentalnim vodama (*Kosjek i sar., 2009, König i sar., 2017*). Istraživanje je u celosti objavljeno u radu *Bogunović i sar. (2017)*. Ispitivanja su rađena pri koncentraciji od 20 µg/l i 60 µg/l pomoću laboratorijskog test filtra (*Sontheimer, 1988*). U eksperimentu su korištene dve kolone, čelična kolona dužine 20 cm i prečnika 2 cm i manjih dimenzija, dužine 20 cm i prečnika 1 cm. Za punjenje kolona korišten je kvarcni pesak čime je eventualni uticaj sorpcije bio isključen. Ovakva ispuna je služila kao nosač za razvoj biofilma pri recirkulaciji rečne vode u test-filtru (Slika 11). Kolona manjih dimenzija postavljena je tokom perioda formiranja biofilma (4 nedelje) paralelno sa većom kolonom, nakon čega je manja kolona razmontirana i urađena je analiza uzorka peska, kako bi se utvrdilo prisustvo mikroorganizama. U slučaju kolone većih dimenzija, u kojoj je takođe tekla prethodno pomenuta faza formiranja biofilma, nastavljeno je dalje ispitivanje procesa biodegradacije. Veličine čestica kvarcnog peska su odabrane u skladu sa pravilom da budu 30 puta manje od prečnika kolone, za kolonu većih dimenzija $d \leq 0,67$ mm, dok je za kolonu manjih dimenzija $d \leq 0,33$ mm (*Worch i sar., 2002*).

Eksperiment biodegradacije odvijao se u pet faza: I) formiranje biofilma, II) prva faza adaptacije, III) prva faza biodegradacije, IV) druga faza adaptacije i V) druga faza biodegradacije. Detaljan opis faza biodegradacije dat je u tabeli 17.

Izračunata su vremena poluraspada supstanci ($t_{1/2}$), kao i efektivno vreme zadržavanja u filtru, zbog smanjenja zapremine vode, usled svakodnevnog uzorkovanja.



Slika 11. Laboratorijski test filter (prerađeno iz Bogunović i sar., 2017)

Efektivno vreme zadržavanja u filtru izračunato je na osnovu jednačine:

$$t_{fi,i} = t_{fi,i-1} + \frac{V_{fi} \cdot (t_r - t_{r-1})}{V_w - V_{ww} - (n-1) \cdot V_s} \quad (8)$$

Gde je:

$t_{fi,i}$ – efektivno vreme zadržavanja u filtru (h); n – broj uzorka; V_{fi} – efektivna zapremina filtra (ml); $t_{r,i}$ – ukupno vreme zadržavanja (h); V_w – ukupna zapremina vode (l); V_{ww} – zapremina vode za ispiranje, koja nije recirkulisala tokom početka eksperimenta (ml); V_s – zapremina uzorka za analizu (ml) (Börnack i sar., 1998).

Tabela 17. Faze eksperimenta biodegradacije (prerađeno iz Bogunović i sar., 2017)

Faza	Početna koncentracija supstanci (µg/l)	Vreme trajanja	Opis	Praćeni parametri	Frekvencija uzorkovanja
FB ¹	-	4 nedelje	kroz test filter je recirkulisala nefiltrirana rečna voda Dunava. Voda u sistemu je menjana na svakih sedam dana (ukupno 4 ciklusa)	pH; O ₂ ; provodljivost; t, utrošak KMnO ₄ mikroskopska analiza peska iz kolone	I i VII dan svakog ciklusa na kraju IV ciklusa
A1 ²	20	8 dana	adaptacija mikroorganizama	pH; O ₂ ; provodljivost; t, utrošak KMnO ₄ BP, BP-3, CBZ i CF testovi toksičnosti	I i VIII dan za svaki parametar
B1 ³	20	8 dana	filtrirana rečna voda obogaćena smešom supstanci je recirkulisala kroz test filter. Biodegradacija je određena uzimanjem uzoraka svaki dan, u određenim vremenskim intervalima.	pH; O ₂ ; provodljivost; t, utrošak KMnO ₄ BP, BP-3, CBZ i CF testovi toksičnosti	I i VIII dan svaki dan I i VIII dan
A2 ⁴	60	7 dana	adaptacija mikroorganizama na višu koncentraciju	pH; O ₂ ; provodljivost; t, utrošak KMnO ₄ testovi toksičnosti testovi toksičnosti	I i VII dan za svaki parametar I i VII dan

¹ formiranje biofilma; ² prva faza adaptacije; ³ prva faza biodegradacije; ⁴ druga faza adaptacije; ⁵ druga faza biodegradacije

Tabela 17. (Nastavak) Faze eksperimenta biodegradacije (prerađeno iz Bogunović i sar., 2017)

Faza	Početna koncentracija supstanci (µg/l)	Vreme trajanja	Opis	Praćeni parametri	Frekvencija uzorkovanja
B2 ⁵	60	7 dana	određivanje biodegradacije pri višoj koncentraciji	pH; O ₂ ; provodljivost; t, utrošak KMnO ₄	I i VII dan
			smeše supstanci, svaki dan u određenim vremenskim intervalima	BP, BP-3, CBZ i CF testovi toksičnosti	svaki dan I i VII dan

¹ formiranje biofilma; ² prva faza adaptacije; ³ prva faza biodegradacije; ⁴ druga faza adaptacije; ⁵ druga faza biodegradacije

Paralelno sa eksperimentom na test filtru, postavljeni su i kontrolni uzorci Dunava, prethodno profiltrirani (0,45 µm) i obogaćeni vodenim rastvorom smeše supstanci na oba koncentraciona nivoa (20 µg/l i 60 µg/l). Cilj je bio ustanoviti stepen biodegradacije i fotodegradacije smeše supstanci, bez prolaska kroz test filter. Ekotoksičnost je ispitana na svim uzorcima, dok je analiza sadržaja supstanci rađena u uzorcima tokom prve i druge faze biodegradacije.

3.5.3.1.1 Testovi toksičnosti

Efikasnost procesa biodegradacije, u smislu ukupnog smanjenja toksičnosti, procenjena je standardnim testovima toksičnosti: *Daphnia magna* test akutne toksičnosti i test inhibicije luminiscencije sa *Vibrio fischeri*. Toksičnost sveže pripremljenih rastvora a) filtrirana voda Dunava spajkovana smešom supstanci pri nižoj koncentraciji (FDNK); b) filtrirana voda Dunava spajkovana sa smešom supstanci pri višoj koncentraciji (FDVK) poređeni su sa toksičnošću uzoraka: A1- uzorak uzet nakon adaptacije biofilma na nižoj koncentraciji; B1 - uzorak uzet nakon prve faze biodegradacije; A2 - uzorak uzet nakon adaptacije biofilma na višoj koncentraciji; B2 - uzorak uzet nakon druge faze biodegradacije; FDNKS - uzorak filtrirane vode Dunava uzet nakon izlaganja svetlosti (bez prolaska kroz kolonu); FDNKM - uzorak filtrirane voda Dunava uzet bez izlaganja svetlosti (bez prolaska kroz kolonu); FDVKS - uzorak filtrirane vode Dunava uzet nakon izlaganja

svetlosti (bez prolaska kroz kolonu); FDVKM - uzorak filtrirane vode Dunava uzet bez izlaganja svetlosti (bez prolaska kroz kolonu).

Daphnia magna test toksičnosti urađen je prema standardnoj metodi ISO 6341. U testovima su bile korištene neonate, mlade jedinke dafnija stare manje od 24 h, odgojene u Laboratoriji za ekotoksikologiju Departmana za biologiju i ekologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. U svakom kontrolnom i test tretmanu je korišteno po 20 neonata: pet neonata po test posudi, 4 test posude zapremine 50 ml po tretmanu, sa zapreminom test ili kontrolnog rastvora 25 ml. Kao kontrolni tretmani korišteni sustandardni rastvor M4 i filtrirana voda Dunava. Biološki odgovor praćen u testu je imobilizacija jedinki nakon 24 h i 48 h ekspozicije. Kriterijum prihvatljivosti testa akutne toksičnosti *D. magna* (preživljavanje u kontroli $\geq 90\%$) je zadovoljen u svim testovima. Koncentracija rastvorenog kiseonika je izmerena neposredno pre početka i nakon završetka testova u kontrolnim i ispitivanim rastvorima. Vrednosti su bile u opsegu od 4,45 mg/l do 6,19 mg/l i nisu se značajno menjale tokom testova.

Test inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* urađen je prema standardnoj metodi ISO 11348-3:2007. U testovima je korištena liofilizirana komercijalna kultura *V. fischeri* (soj NRRL B-11177) proizvođača Macherey-Nagel GmbH&Co. KG, Duren, Nemačka. Bakterijska luminiscencija merena je BioFix LUMI 10 luminometrom, istog proizvođača. Početna luminiscencija (I_0) merena je u rekonstituisanoj suspenziji bakterija nakon 15 min. inkubacije na temperaturi od 15°C. Prema standardnoj metodi, 0,2 ml bakterijske suspenzije dodato je u 0,8 ml kontrolnog ili ispitivanog rastvora. Krajnja luminiscencija (I_{30}) merena je nakon 30 min izloženosti bakterijske suspenzije kontroli/ispitivanom rastvoru. Testovi su urađeni u triplikatu. Rezultati su izraženi kao procenat inhibicije luminiscencije (H_{30}) u ispitivanom rastvoru u odnosu na odgovarajuće kontrole (rastvor 2% NaCl i filtrirana rečna voda Dunava (FD) sa dodatkom 2% NaCl, zbog podešavanja saliniteta).

Korekcionni faktor (fk_{30}) izračunat je na osnovu jednačine:

$$fk_{30} = Ik_{30} / I_0 \quad (9)$$

Gde je:

I_{k30} - bioluminiscencija u kontroli nakon 30 min;

I_0 - početna bioluminiscencija.

Korigovane vrednosti I_0 računane su na osnovu jednačine:

$$I_{c_t} = I_0 \cdot f_{k_{30}} \quad (10)$$

Inhibicija luminiscencije računata je na osnovu jednačine:

$$H_{30} = \left(I_{c_t} - I_{30} \right) / I_{c_t} \cdot 100 \quad (11)$$

Gde je:

H_{30} - inhibicija bioluminiscencije u kontroli nakon 30 min (%);

I_3 - bioluminiscencija nakon 30 min.

Statistička značajnost razlika u biološkim odgovorima (procenat imobilizacije u testovima *D. magna*/procenat inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri*) a) između različitih kontrolnih tretmana, i b) između odgovarajućih kontrolnih i test tretmana utvrđena je *t*-testom. Za poređenje bioloških odgovora u tretmanima pre i posle biodegradacije kao i pod uticajem svetlosti/mraka, korišten je *t*-test sa zavisnim uzorcima. Statistička značajnost je uniformno dodeljena pri $p \leq 0,05$. Statističke analize urađene su softverskim paketom Statistica, ver. 8.

3.5.3.1.2 Razvoj biofilma

Razvoj biofilma je praćen u koloni manjih dimenzija (dužina kolone 20 cm, prečnik 1 cm). Kolona je napunjena peskom (veličina čestica peska $d \leq 0,33$ mm), nefiltrirana voda Dunava recirkulisala je pri protoku od 0,13 ml/min četiri nedelje. Kvalitativna analiza biofilma je urađena na nativnim i bojenim preparatima uzorka (Tabela 18).

Tabela 18. Kvalitativna analiza biofilma

I Nativni preparati	II Bojeni preparati
1. Priprema uzorka: Uzorak je nanet na predmetnu pločicu i prekriven pokrovnim staklom	1. Priprema uzorka: Uzorak je nanet na predmetno staklo, razmaz je homogenizovan; uzorak fiksiran otvorenim plamenom. Uzorak je diferencijalno obojen po Gramm-u;
2. Mikroskopiranje preparata: Svetlosni mikroskop Olympus BX 51 na uvećanjima 100 i 400 x.	2. Mikroskopiranje: Imerzija na svetlosnom mikroskopu Olympus BX 5, sa ukupnim uvećanjem objekta 1000 x.
	3. Digitalni zapisi: fotografije, kamera Color View Olympus U-CMAD3, Japan i obrada u programu Cell B Imaging Software.

3.5.3.2 Transport benzofenona i kofeina kroz sediment

Ispitivanje transporta izvršeno je određivanjem krivih proboja odabranih supstanci u kolonskim testovima. Rečna voda je prethodno obogaćena smešom supstanci sa početnim koncentracijama za BP 647 $\mu\text{g/l}$, BP-3 171 $\mu\text{g/l}$ i CF 607 $\mu\text{g/l}$. Određivanje krivih proboja za odabrane supstance je rađeno pri brzini filtracije od 0,1 m/h.

Eksperiment je izveden upotrebom čelične kolone dimenzija 20x2 cm (Tabela 19). Za punjenje kolone korišten je dunavski sediment, uzet sa dubine od 50 cm do 170 cm, koji je prethodno usitnjen i osušen. Veličine čestica sedimenta odabrane su u skladu sa pravilom da budu 30 puta manje od prečnika kolone, $d \leq 0,67 \text{ mm}$ (Worch i sar., 2002). Korištena je peristaltička pumpa sa rasponom protoka od 0,06 ml/min do 580 ml/min i na njoj je podešavan odgovarajući protok. Rečna voda je pre eksperimenta prethodno profiltrirana kroz membranski celulozno-nitratni filter (0,45 μm).

Tabela 19. Karakteristike pakovane kolone

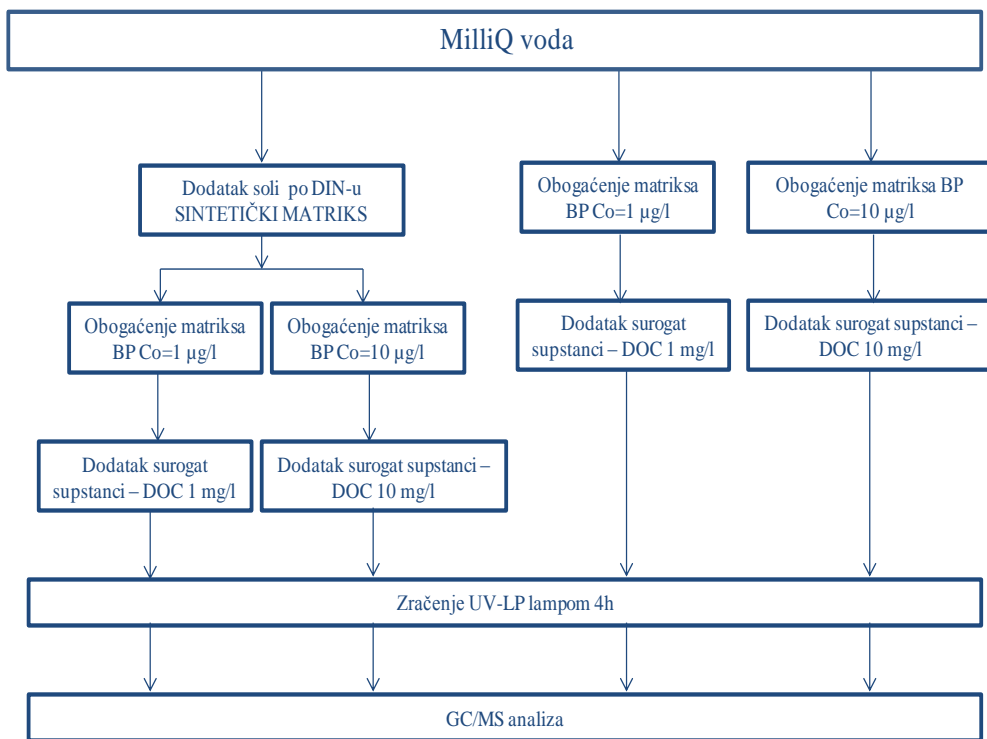
Parametri	
Dužina (cm)	20
Prečnik (cm)	2
Površina poprečnog preseka (cm^2)	3,14
Zapremina kolone (cm^3)	62,8
Gustina sedimenta u koloni (g/cm^3)	1,98
Poroznost	0,62
Protok (ml/h)	30

Kolona je pakovana prethodno nakvašenim sedimentom, u porcijama. Nakon pakovanja destilovana voda je propuštana kroz kolonu, bez dodatka biocida, protokom od 30 ml/h. Voda je kroz kolonu kontinualno propuštana, u smeru odozdo ka gore. Zatim je kroz kolonu propuštana tiourea kao nesorbujuća supstanca, u destilovanoj vodi. Koncentracija tiouree u eksperimentu je 3,5 mg/l, njen sadržaj je praćen merenjem apsorbancije na UV spektrofotometru (model UV-1800 Shimadzu, Japan) na talasnoj dužini od 235 nm, u kvarcnim kivetama od 1 cm. Tiourea kao nesorbujuća supstanca je korištena u cilju određivanja hidrodinamičkih karakteristika pakovane kolone i propuštana je kroz kolonu sve dok koncentracija u eluatu nije bila jednaka početnoj koncentraciji. Nakon toga kolona je 24 h ispirana destilovanom vodom, a zatim je propuštan rastvor smeše BP ($C_0=647 \mu\text{g/l}$), BP-3 ($C_0=171 \mu\text{g/l}$) i CF ($C_0=607 \mu\text{g/l}$) u prethodno profiltriranoj vodi Dunava pri istoj brzini filtracije. Kako bi se izbegao uticaj fotodegradacije, boca u kom je bio rastvor smeše supstanci bila je zaštićena od svetlosti aluminijumskom folijom. Eluati (20 ml) su sakupljeni tokom 169 h i to tako da je tokom prvih 11 h uziman uzorak u vremenu od 0,67 h do 1 h, nakon toga svaki naredni dan je uzet po jedan uzorak.

3.5.4 Efikasnost fotodegradacije

Fotodegradacija BP je rađena u različitim vodenim matriksima kako bi se ispitali uticaji različitih konstituenata vode na njegovu fotodegradaciju (slika 12). Eksperimenti fotodegradacije kao i analize rađeni su u Laboratoriji za organsku analizu Instituta Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija. Istraživanje je u celosti objavljeno u radu *Ivančev-Tumbas i sar. (2018)*.

Eksperimenti fotodegradacije BP rađeni su u dva matriksa: i) MilliQ voda ($18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, 25°C ; Milipor) i ii) sintetički matriks pripremljen dodatkom NaHCO_3 ($0,5 \text{ mmol HCO}_3^-/\text{l}$) (čistoće 99,5%; Acros Organics), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,6 \text{ mmol Cl}^-/\text{l}$) (čistoće p.a; Zorka Šabac) i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,2 \text{ mmol SO}_4^{2-}/\text{l}$) (čistoće p.a; Merck) u MilliQ vodu.



Slika 12. Šematski prikaz eksperimenta fotodegradacije

Fotodegradacija BP ispitana je na dva koncentraciona nivoa 1 µg/l i 10 µg/l. Acetonitrilni rastvor BP korišten je za obogaćivanje vodenih matriksa, kako bi se izbegao uticaj hvatača slobodnih radikala u fotolitičkom reaktoru. Oba matriksa ispitana su sa i bez dodatka DOC surogata kako bi simulirali realan molarni odnos BP:DOC surogata (1:3000) u svim eksperimentima sa ekvimolarnom koncentracijom DOC surogata. Primenjeni DOC surogati su L-leucin (ReagentPlus; ≥99%, Sigma), L-serin (ReagentPlus; ≥99%, Sigma) i rezorcinol (ReagentPlus; ≥99%, Sigma).

Pri nižoj koncentraciji BP (1 µg/l), ukupan sadržaj DOC je 1 mg/l, dok je pri višoj koncentraciji BP (10 µg/l) sadržaj DOC iznosio 10 mg/l. Fotodegradacija je rađena u UV reaktoru koji se sastojao od kvarcnog rezervoara (760 ml) u koji je uronjena UV-LP lampa, jačine 6W (Photochemical Reactors Ltd, London, GB) koja emituje 90% zračenja na 254 nm (Kotnik i sar., 2016). Zračenje je trajalo 4 h, nakon čega je rađena analiza uzoraka pomoću GC/MS.

4. Rezultati i diskusija

4.1 Rezultati interne validacije metoda za analizu benzofenona i kofeina

4.1.1 Validacija metode za analizu efluenta postrojenja za tretman otpadnih voda

Za pripremu uzoraka i određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u efluentu za tretman otpadnih voda primenjena je ekstrakcija na čvrstoj fazi metoda analize A (pogledati potpoglavlje 3.4.1; Metoda A). Ova metoda korištena je za merenje sadržaja BP, BP-3 i CF pre i posle primene nekonvencionalnih procesa (PAC, CoA i PAC/CoA) za tretman efluenta postrojenja za prečišćavanje otpadne vode. U tabeli 20 su prikazani rezultati validacije metode.

Linearnost je određena za koncentracione opsege BP od 0,192 µg/l do 2,76 µg/l, BP-3 od 0,185 µg/l do 2,69 µg/l i CF od 0,26 µg/l do 3,20 µg/l. Koeficijent korelacije je $r^2 > 0,990$ u slučaju BP i CF, dok je za BP-3 0,988. Što se tiče preciznosti metode, na nižem koncentracionom nivou vrednost RSD izmerene koncentracije je manja od 10,3%, dok je na višem koncentracionom nivou manja od 6,7%, što je u oba slučaja zadovoljavajuće. RSD vrednosti pri određivanju preciznosti instrumenta na višem koncentracionom nivou je manja od 0,75%. Sistemska greška je veća za benzofenone na nižem koncentracionom nivou (oko 20%), dok za CF nisu uočene značajne razlike i sistemska greška je manja od 10%, na oba koncentraciona nivoa. Dobijene LOD vrednosti su 0,03 µg/l za sve odabrane supstance, a LOQ vrednosti su 0,09 µg/l za BP, dok za BP-3 i CF iznose 0,11 µg/l.

Tabela 20. Rezultati validacije metode A

Supstance	Koncentracioni opseg ($\mu\text{g/l}$)	Linearnost(r^2)	Preciznost metode (RSD, %)		Preciznost instrumenta (RSD, %)		Sistemska greška (bias), %	LOD ($\mu\text{g/l}$)	LOQ ($\mu\text{g/l}$)
			0,1 $\mu\text{g/l}$	1 $\mu\text{g/l}$	1 $\mu\text{g/l}$	0,1 $\mu\text{g/l}$			
			1 $\mu\text{g/l}$	1 $\mu\text{g/l}$	1 $\mu\text{g/l}$	1 $\mu\text{g/l}$			
BP	0,192-2,76	0,998	7,0	6,7	0,06	20,0	0,0	0,03	0,09
BP-3	0,185-2,69	0,988	10,3	2,4	0,75	21,0	11,0	0,03	0,11
CF	0,260-3,20	0,991	2,8	3,5	0,10	9,0	10,0	0,03	0,11

4.1.2 Validacija metode za analizu rečne vode

Za pripremu uzoraka i određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u rečnoj vodi primenjena je tečno-tečna ekstrakcija i metoda analize D (pogledati potpoglavlje 3.4.2; Metoda D). Ova metoda korištena je za određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u rečnoj vodi pre i nakon ispitivanja transporta kroz sediment Dunava, kao i pre i posle konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa. U tabeli 21 prikazani su rezultati validacije metode.

Koncentracioni opsezi za koje je određena linearnost su za BP od 0,2 µg/l do 44 µg/l, za BP-3 od 0,5 µg/l do 42 µg/l i za CF od 1 µg/l do 41 µg/l. Koeficijent korelacije za sve supstance je $r^2 \geq 0.99$. Vrednosti RSD pri određivanju preciznosti metode za BP, na oba koncentraciona nivoa su zadovoljavajuće ($\leq 6,5\%$), dok je za BP-3 RSD oko 13%, na nižem i višem koncentracionom nivou. U slučaju CF veća vrednost RSD je uočena za niži koncentracioni nivo (15%). RSD vrednosti dobijene pri određivanju preciznosti instrumenta su zadovoljavajuće za sve supstance ($< 0,93\%$). Sistemska greška za benzofenone na oba koncentraciona nivoa je manja od 8%, dok je za CF veća sistemska greška na nižoj koncentraciji (24%). LOD iznosi 0,07 µg/l za BP, 0,16 µg/l za BP-3 i 0,06 µg/l za CF. LOQ vrednosti su 0,2 µg/l za BP i CF i za BP-3 0,5 µg/l.

Tabela 21. Rezultati validacije metode D.

Supstance	Koncentracioni opseg ($\mu\text{g/l}$)	Linearnost (r^2)	Preciznost metode (RSD, %)		Preciznost instrumenta (RSD, %)	Sistemska greška (bias), %		LOD ($\mu\text{g/l}$)	LOQ ($\mu\text{g/l}$)
			1 $\mu\text{g/l}$	30 $\mu\text{g/l}$		1 $\mu\text{g/l}$	30 $\mu\text{g/l}$		
			1 $\mu\text{g/l}$	30 $\mu\text{g/l}$		1 $\mu\text{g/l}$	30 $\mu\text{g/l}$		
BP	0,2-44	0,999	3,0	6,5	0,87	5,0	8,0	0,07	0,2
BP-3	0,5-42	0,998	13,4	13,5	0,93	2,0	7,0	0,16	0,5
CF	1-41	0,990	15,0	1,4	0,82	24,0	4,0	0,06	0,2

4.2 Koncentracija benzofenona i kofeina u lokalno specifičnim matriksima

4.2.1 Koncentracija benzofenona i kofeina u efluentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

U tabeli 22 prikazane su izmerene koncentracije odabranih supstanci u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda. Koncentracije izmerene pomoću metode A, očitane su iz preseka koncentracione X-ose i kalibracione prave. Uzorkovanje je rađeno u par navrata u periodu od 2015-2017. godine.

Tabela 22. Koncentracije supstanci u efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda

Matriks	Efluent sa postrojenja za prečišćavanje otpadne vode		
	c (µg/l)		
Period uzorkovanja	BP	BP-3	CF
Septembar 2015 ^a	0,146	nije rađeno	0,219
Februar 2016 ^a	<0,09	0,42	0,21
Septembar 2017 ^b	nije rađeno	0,00718	0,35
Septembar 2017 ^b	nije rađeno	0,00926	< 0,16
Oktobar 2017 ^b	nije rađeno	<0,00227	12,0
Novembar 2017 ^a	0,112	0,134	0,2

^aanaliza i priprema uzoraka rađeni po metodi A; ^banaliza i priprema uzoraka rađeni po metodi B;

Uzorci otpadne vode su uzeti nakon sekundarnog tretmana, a pre ispusta u recipijent. BP je izmeren u dva od ukupno tri ispitivana uzorka efluenta WWTP. U prvom uzorku koncentracija BP je 0,146 µg/l, u drugom uzorku je detektovana koncentracija manja od LOQ (<0,09 µg/l), dok je u trećem izmereno 0,112 µg/l BP. Literaturni pregled pokazuje da se koncentracija BP u efluentu WWTP kreće od <0,003 µg/l do 0,78 µg/l. Najveća koncentracija BP od 0,78 µg/l je izmerena u Španiji (*Garcia Lor i sar., 2012*), dok je najniža koncentracija <0,003 µg/l izmerena u Poljskoj, u 17 uzoraka efluenta WWTP u periodu od 2011-2014. godine (*Kapelewska i sar., 2018*). *Wu i sar. (2018)* su merili sadržaj BP u efluentu otpadne vode u Kini, izmerene koncentracije su od 0,198-0,4 µg/l. *Yoon i sar. (2010)* su u Južnoj Koreji u 4

uzorka efluenta WWTP izmerili BP od 0,056 µg/l do 0,130 µg/l. Može se zaključiti da se sadržaj BP u lokalno specifičnom efluentu WWTP u ovom radu u saglasnosti sa opsegom nađenim u literaturi, čak i pored malo podataka.

BP-3 je izmeren u 4 od 5 ispitivanih uzoraka u koncentracijama od 0,00718 µg/l do 0,42 µg/l (metoda A i B). U uzorku uzetom u oktobru 2017. godine koncentracija BP-3 se nije mogla odrediti jer je manja od LOQ metode (<0,00227 µg/l), ali je detektovan. Pregledom 16 referenci (poglavlje 2.1.1) utvrđeno je da se opseg koncentracija BP-3 u efluentu WWTP kreće od <0,0028 µg/l do 231 µg/l. Najviše izmerene koncentracije BP-3 su objavljene u radu *Kaszbyrk-Hordern i sar. (2009)*. Autori su ispitivali prisustvo PPCPs, među kojima je i BP-3, u periodu od aprila-avgusta 2007, u efluentu dva WWTP u UK. U prvom WWTP koncentracioni opseg BP-3 je <80 µg/l do 2196 µg/l (medijana 231 µg/l), dok je u drugom <80 µg/l do 223 µg/l (medijana 22 µg/l). Znatno niže koncentracije BP-3 su izmerili drugi autori i prikazali u svojim radovima. Tako je npr. u Australiji izmerena srednja koncentracija BP-3 u jednom WWTP od 0,033±0,002 µg/l (*Liu i sar., 2011*), u Španiji od 0,0085 µg/l do 0,034 µg/l (*Gago Ferrero i sar., 2013*), u WWTP u Italiji je izmerena srednja koncentracija BP-3 od 0,018 µg/l (*Celano i sar., 2014*). U WWTP u Norveškoj najveća koncentracija BP-3 je 0,721 µg/l (medijana) (*Langford i sar., 2015*). U WWTP u Kini opseg BP-3 u efluentu je od 0,093 µg/l do 0,283 µg/l (*Wu i sar., 2018*), dok je u Švajcarskoj <0,01 µg/l do 2,3 µg/l (*Balmer i sar., 2005*). Najniže koncentracije BP-3 su izmerili autori *Česen i sar. (2018)* u efluentu WWTP u Sloveniji <0,0028 µg/l do 0,016 µg/l. Nakon detaljnog pregleda literature i upoređivanja sadržaja BP-3 u efluentu WWTP drugih zemalja, može se zaključiti da je koncentracija BP-3 u lokalno specifičnom efluentu u skladu sa radovima koji su izmerili niže koncentracije BP-3 u efluentu WWTP.

CF je detektovan u 5 od ukupno 6 ispitivanih uzoraka u opsegu od 0,2 µg/l do 12 µg/l, dok je u uzorku uzetom u septembru 2017. godine, njegova koncentracija manja od LOQ metode (<0,16 µg/l) i nije se mogla odrediti. Najviša koncentracija CF detektovana je tokom uzorkovanja u oktobru 2017. godine, a iznosi 12 µg/l. Važno je napomenuti da tokom tog uzorkovanja

tank za aeraciju nije bio u funkciji, što je verovatno rezultiralo smanjenom efikasnošću postrojenja i izmerenom većom koncentracijom CF u efluentu. Za BP-3 povećanje koncentracije nije uočeno, dok prisustvo BP nije bilo ispitano u tom uzorku. Pregledom literature utvrđeno je da najveća izmerena koncentracija CF u efluentu WWTP iznosi 34,2 µg/l (poglavlje 2.2.1). Autori *Baker i Kaszpyrk-Hordern (2013)* su pratili koncentraciju CF u pet WWTP u UK tokom jednogodišnjeg monitoringa koncentracioni opseg CF je iznosio od 0,148 µg/l do 34,2 µg/l (medijana 1,74 µg/l). Maksimalna koncentracija CF u jednom WWTP u SAD je 0,9 µg/l (*Mohaparta i sar., 2016*). U Grčkoj su izmerene koncentracije CF u efluentu WWTP od 0,03 µg/l do 0,961 µg/l (medijana 0,217 µg/l) (*Papageorgiou i sar., 2016*). Jednogodišnjim monitoringom sprovedenim u dva WWTP u Grčkoj, *Kosma i sar. (2010)* su izmerili srednju koncentraciju CF u efluentu WWTP koja iznosi 7,9 µg/l, dok je u efluentu iz bolnice izmereno 6,5 µg/l. U jednom WWTP u Singapuru izmereno je <0,008 µg/l (medijana) CF u efluentu (*Tran i Gin, 2017*), dok je u Koreji izmerena srednja koncentracija od 0,018 µg/l (*Behera i sar., 2011*). U Španiji u efluentu četiri WWTP koncentracioni opseg CF se kretao od 0,15 µg/l do 5,65 µg/l (*Santos i sar., 2009*). Najviši koncentracioni opseg CF u efluentu WWTP u Sloveniji je izmeren tokom januara 2016. i 2017. godine i kreće se <0,66 µg/l do 0,504 µg/l. U poređenju sa izmerenim koncentracijama CF u drugim državama, može se zaključiti da su izmerene koncentracije CF u ovom radu očekivane.

Na osnovu ovih rezultata može se potvrditi da se BP, BP-3 i CF ne uklanjaju potpuno konvencionalnim tretmanom, što je u skladu sa literaturnim podacima (tabela 10) (*Santos i sar., 2009; Behera i sar., 2011; Kosma i sar., 2014; Ekpeghere i sar. 2014; Tsui i sar. 2014; Tran i Gin 2017*).

4.2.2 Koncentracija benzofenona i kofeina u rečnoj vodi

Sadržaj benzofenona i kofeina u rečnoj vodi Dunava, prikazan je u tabeli 23.

Tabela 23. Koncentracije supstanci u rečnoj vodi

Matriks	Rečna voda - Dunav		
	BP	c (µg/l)	
Period uzorkovanja		BP	BP-3
Maj 2015	0,95	nije rađeno	nije rađeno
Novembar 2015	<0,2	nije rađeno	nije rađeno
Jul 2016	<0,2	<0,5	<0,2
Avgust 2016	<0,2	<0,5	<0,2
Avgust 2017 ^a	<0,2	<0,5	<0,2
Avgust 2017 ^b	<0,2	<0,5	0,7
Decembar 2017	<0,2	<0,5 (0,3) ^c	<0,2
Februar 2018	<0,2	<0,5 (0,45) ^c	<0,2
Mart 2018	0,23	0,62	<0,2

^aI uzorkovanje; ^bII uzorkovanje; ^c supstanca nađena u tragu (vrednost iznad LOQ/2 je uzeta u obzir)

Određen sadržaj BP u rečnoj vodi je izmeren u 2 uzorka od ukupno 9 ispitivanih, u koncentracijama od 0,23 µg/l i 0,95 µg/l, što je u skladu sa literaturnim podacima. U reci Kolorado (SAD) izmereno je 0,79 µg/l BP (*Lorraine i Petigrove, 2006*), dok je u Španiji izmereno 0,79 µg/l (*Gracia Lor i sar., 2012*). U Južnoj Koreji izmerene koncentracije BP se kreću od 0,05 µg/l do 0,059 µg/l (*Yoon i sar., 2010*). U Japanu srednje koncentracije BP ispitane u dve reke su 0,031 µg/l i 0,014 µg/l (*Kameda i sar., 2011*). U reci Huangpu u Kini izmereno je od 0,06 µg/l do 0,26 µg/l BP (*Wu i sar., 2017*). U slovenačkim rekama Kolpi, Krki i Nadiži, koncentracije BP-3 su od 0,03 µg/l do 0,088 µg/l (*Kotnik i sar., 2014*), a u rekama Ljubljanici, Bistrici i Krki u blizini ispusta efluenta WWTP, koncentracioni opseg BP se kretao od 0,054 µg/l do 0,190 µg/l (*Kotnik i sar., 2014*).

BP-3 je detektovan u 3 od 7 ispitivanih uzoraka u koncentraciji od 0,3 µg/l, 0,45 µg/l i 0,62 µg/l. U literaturi su nađeni podaci da se opseg BP-3 kretao od 0,002 µg/l do 44 µg/l. Najviša koncentracija BP-3 je detektovana u reci u UK u blizini WWTP a iznosi 44 µg/l (*Kaszbyk-Hordern i sar., 2009*). U

Španiji u rekama Turiji Liobregat izmerene su koncentracije BP-3 od 0,007 $\mu\text{g/l}$ (medijana) (Gracia Lor i sar., 2012) i 0,038 $\mu\text{g/l}$ (Gago Ferrero i sar., 2013). U Japanu su izmerene srednje koncentracije BP-3 u dve reke, a iznosile su 0,04 $\mu\text{g/l}$ i 0,006 $\mu\text{g/l}$ (Kameda i sar., 2011).

Koncentracija BP-3 u blizini ispusta efluenta WWTP u Južnoj Koreji je u opsegu od 0,038 $\mu\text{g/l}$ do 0,250 $\mu\text{g/l}$ (Yoon i sar., 2010). U reci Huangpu u Kini, izmerena je maksimalna koncentracija BP-3 od 0,027 $\mu\text{g/l}$ (Wu i sar., 2017). U rekama Suzhov i Yunzao Book u Kini srednja koncentracija BP-3 je iznosila 0,176 $\mu\text{g/l}$ (Wu i sar., 2018). Koncentracioni opseg BP-3 izmeren u 7 reka u Keniji od 0,03 $\mu\text{g/l}$ do 0,05 $\mu\text{g/l}$ (K'oreje i sar., 2018). BP-3 je izmeren u tri reke u Sloveniji u koncentracionom opsegu od 0,09 $\mu\text{g/l}$ do 0,120 $\mu\text{g/l}$, dok je u rekama u blizini ispusta efluenta WWTP koncentracija BP-3 iznosila od 0,006 $\mu\text{g/l}$ do 0,024 $\mu\text{g/l}$ (Kotnik i sar., 2014). U Dunavu kod Novog Sada König i sar. (2017) su izmerili koncentraciju BP-3 od 0,025 $\mu\text{g/l}$ u blizini ispusta netretiranih otpadnih voda. 2 km uzvodno i 7 km nizvodno od ispusta netretiranih otpadnih voda koncentracija BP-3 je manja od granice detekcije metode. ICPDR izveštaj iz 2015. godine sadrži podatak da je prosečna koncentracija BP-3 u Dunavu 1 ng/l. Vrednosti izmerene u ovom radu su veće nego što su izmerili König i sar. (2017), ali su manje u odnosu na izmerene koncentracije u vodotocima drugih država.

CF je izmeren u 1 od 7 ispitivanih uzoraka u koncentraciji od 0,7 $\mu\text{g/l}$. Najviše koncentracije CF u rečnoj vodi izmerene su u Maleziji i iznose 32 $\mu\text{g/l}$ do 50 $\mu\text{g/l}$ (Al-Qaim i sar., 2017). Sadržaj CF u rekama 27 evropskih država iznosi 0,072 $\mu\text{g/l}$ (medijana) (Loos i sar., 2009). U rekama Hanares, Jarama i Tajo u Španiji koncentracioni opseg CF je od 0,012 $\mu\text{g/l}$ do 0,416 $\mu\text{g/l}$ (Fernandez i sar., 2010). Baker i Kaszpyrk-Hordern (2013) su izmerili koncentraciju CF u rečnoj vodi 1,2 km posle WWTP u UK, a iznosi 0,742 $\mu\text{g/l}$ (medijana). Riva i sar. (2019) su izmerili $2,25 \pm 1,84$ $\mu\text{g/l}$ CF u rekama Lambro i Olano u Italiji. U reci Savi na teritoriji Hrvatske i Slovenije koncentracioni opseg CF je od 0,037 $\mu\text{g/l}$ do 1,4 $\mu\text{g/l}$ (Česen i sar., 2019). Najniže koncentracije CF detektovane su u Dunavu u Nemačkoj i Austriji u opsegu od 20 ng/l do 60 ng/l, a kao razlog ovome u izveštaju ICPDR (2015) se navodi značajno veći broj postrojenja za tretman otpadnih voda.

Što se tiče Srbije, *König i sar. (2017)* su izmerili CF u koncentracionom opsegu $<0,025 \mu\text{g/l}$ do $4 \mu\text{g/l}$. Najviša koncentracija ($4 \mu\text{g/l}$) je izmerena u blizini ispusta netretiranih otpadnih voda u Dunav kod Novog Sada. *Grujić Letić i sar. (2015)* su izmerili $0,086 \mu\text{g/l}$ (srednja koncentracija) CF u Dunavu kod Novog Sada. Na osnovu izveštaja ICPDR iz 2015. godine, izmerene koncentracije CF u Dunavu kod Novog Sada su u opsegu od $0,05 \mu\text{g/l}$ do $0,18 \mu\text{g/l}$, dok je najveća prosečna koncentracija ($0,18 \mu\text{g/l}$) izmerena kod Beograda. Izmerene vrednosti u ovoj disertaciji su u skladu sa vrednostima pronađenim u literaturi.

Generalno, poređenjem sopstvenih dobijenih rezultata sa literaturnim nalazima, može se zaključiti da su u skladu sa koncentracijama pronađenim u literaturi. Frekvencija detektovanja u Dunavu je bila mala, to se može objasniti visokim vrednostima LOQ za metodu sa jedne strane, a sa druge strane, koncentracije u tako velikoj reci kao što je Dunav nisu ni blizu nađenih koncentracionih nivoa u drugim vodotocima, pre svega usled razblaženja.

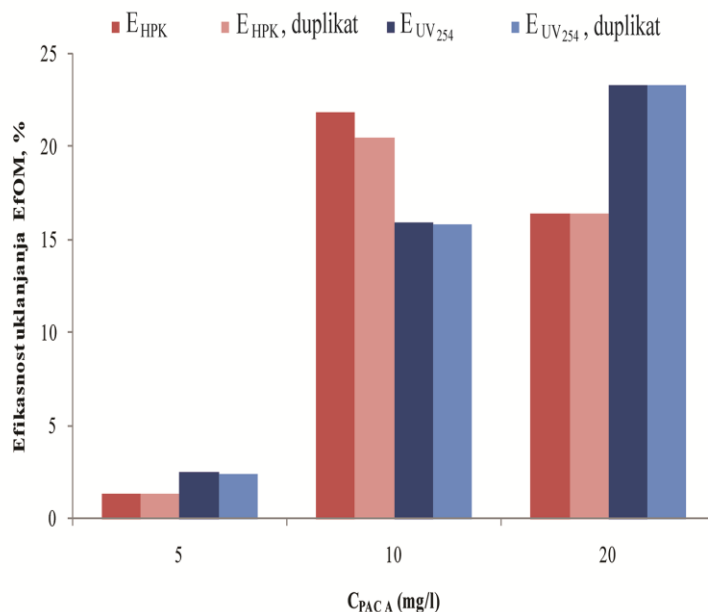
4.3 Efikasnost nekonvencionalnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz efluenta postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda

Efikasnost nekonvencionalnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina ispitana je nakon što su odabrani uslovi eksperimenata na osnovu prethodnih ispitivanja efikasnosti uklanjanja EfOM procesima adsorpcije, koagulacije i hibridnim procesom PAC/CoA.

Efikasnost procesa adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija za uklanjanje EfOM

Efikasnost uklanjanja EfOM izračunata je na osnovu vrednosti HPK i/ili merenja UV apsorbancije na 254 nm, pre i posle primene procesa (jednačina 2). Na osnovu dobijenih rezultata odabrane su doze koagulant a i uglja za ispitivanje uklanjanja benzofenona i kofeina.

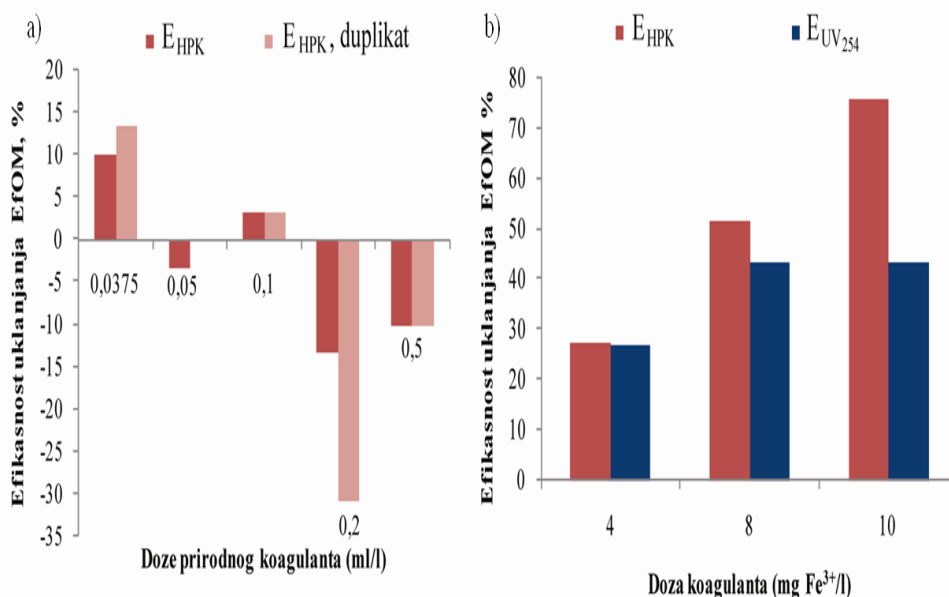
Efikasnost adsorpcije. Na slici 13 pikazana je efikasnost uklanjanja EfOM primenom različitih doza uglja A ($5\text{-}20 \text{ mg/l}$). Eksperimenti su rađeni u duplikatu i utvrđeno je izuzetno dobro slaganje.



Slika 13. Efikasnost uklanjanja EfOM različitim dozama uglja A (5 mg/l; 10 mg/l; 20 mg/l)

Efikasnost uklanjanja EfOM raste sa porastom doze uglja A, što je i očekivano. Efikasnost uklanjanja EfOM pri najvećoj dozi uglja A od 20 mg/l je 16% na osnovu merenja HPK i 23% na osnovu merenja UV apsorbancije na 254 nm, dok je primenom doze od 10 mg/l srednja efikasnost bila 21% na osnovu merenja HPK i 16% na osnovu merenja UV apsorbancije na 254 nm. Sa najmanjom dozom uglja A od 5 mg/l efikasnost je 1% na osnovu merenja HPK i 2,5 % na osnovu merenja UV apsorbancije na 254 nm. Za dalji rad na ispitivanju uticaja koagulacije na adsorpciju EfOM u hibridnom procesu PAC/CoA, izabrane su dve doze aktivnog uglja, od 20 mg/l i 5 mg/l.

Efikasnost koagulacije. Na slikama 14a i 14b prikazana je efikasnost uklanjanja EfOM primenom različitih doza prirodnog koagulant (0,0375 ml/l; 0,05 ml/l; 0,1 ml/l; 0,2 ml/l; 0,5 ml/l) i $FeCl_3$ (4 mg Fe^{3+} /l; 8 mg Fe^{3+} /l; 10 mg Fe^{3+} /l).



Slika 14. Efikasnost uklanjanja EfOM: a) različitim dozama prirodnog koagulanta (0,0375 ml/l; 0,05 ml/l; 0,1 ml/l; 0,2 ml/l; 0,5 ml/l); b) različitim dozama FeCl_3 (4 mg Fe^{3+} /l; 8 mg Fe^{3+} /l; 10 mg Fe^{3+} /l)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 14, može se uočiti da je najveća efikasnost koagulacije postignuta pri dozi prirodnog koagulanta od 0,0375 ml/l. Duplikati eksperimenata su uglavnom pokazali dobro slaganje, sem u slučaju ispitivanja doze koagulanta od 0,2 ml/l. Primenom doze koagulanta od 0,0375 ml/l postignuta je srednja efikasnost uklanjanja EfOM koja iznosi 12%, na osnovu merenja HPK. Na osnovu prikazanih rezultata, može se uočiti da sa povećanjem doze prirodnog koagulanta dolazi do povećanja HPK. Merenjem UV apsorbancije na 254 nm je pokazano da nijedna od primenjenih doza prirodnog koagulanta nije doprinela uklanjanju UV apsorbirajućih supstanci (nije prikazano na grafiku). Za dalji rad odabrana je doza prirodnog koagulanta 0,0375 ml/l.

Komercijalni koagulant FeCl_3 se pokazao efikasnijim u uklanjanju EfOM od prirodnog koagulanta. Pri primeni FeCl_3 (slika 14b) uočeno je smanjenje HPK povećanjem doze koagulanta. Efikasnost uklanjanja EfOM izračunata na osnovu HPK merenja je 27%, 52% i 76% za doze 4, 8 i 10 mg Fe^{3+} /l, redom, dok je efikasnost uklanjanja na osnovu merenja UV apsorbancije na

254 nm 27%, 44% i 43%, redom. Sa porastom doze koagulanta efikasnost uklanjanja EfOM raste. U radu *Altmann i sar. (2015)* postignuto je uklanjanje EfOM od 21% na osnovu merenja DOC i 30% na osnovu merenja UV apsorpcije na 254 nm primenom 10 mg Fe³⁺/l, dok je primenom manje doze od 4 mg Fe³⁺/l postignuto uklanjanje od 10% na osnovu merenja DOC. *Zhang i sar. (2012)* su pri dozi koagulanta od 4 mg Fe³⁺/l postigli uklanjanje EfOM <10%, na osnovu merenja DOC i UV apsorpcije na 254 nm u otpadnoj vodi, dok *Chinu i sar. (2008)* pri dozi koagulanta od 3,5 mg Fe³⁺/l dobili efikasnost od 20%, na osnovu merenja DOC. Iz ovoga se može zaključiti da su rezultati u ovom radu nešto viši od prethodno navedenih literaturnih vrednosti, ali treba imati na umu da je ovde meren sadržaj EfOM na osnovu HPK, a ne sadržaj DOC. Za dalji rad izabrana je doza koagulanta od 4 mg Fe³⁺/l, koja je i najčešće primenjivana doza u literaturi (*Altmann i sar., 2015*).

Efikasnost hibridnog procesa PAC/CoA za uglj A i prirodni koagulant.

U tabeli 24 prikazani su rezultati dobijeni nakon primene hibridnog procesa, pri različitim načinima doziranja prirodnog koagulanta i uglja A.

Na osnovu rezultata eksperimenata prikazanih u tabeli 24 za HPK može se uočiti da je efikasnost kombinovanog procesa (od 29 do 36%) veća od efikasnosti pojedinačnog procesa koagulacije. Naime, efikasnost uklanjanja EfOM na osnovu merenja HPK u procesu koagulacije iznosi oko 12%, pri dozi od 0,0375 ml/l. Doza uglja A od 20 mg/l uklonila je manje od 16% EfOM, pa je efikasnost hibridnog procesa veća i od same adsorpcije na uglju A. Pri doziranju prvo koagulanta, a zatim uglja (postupak I) i pri doziranju prvo uglja A, a zatim koagulanta (postupak III), efikasnost uklanjanja EfOM za HPK je 30% i 29%, dok uklanjanje izračunato na osnovu merenja UV apsorpcije na 254 nm iznosi 18% i 20%, redom. Efikasnost uklanjanja EfOM pri simultanom doziranju uglja (20 mg/l) i koagulanta (postupak II), na osnovu merenja HPK je 36%, dok je na osnovu merenja UV apsorpcije na 254 nm 24%. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da redosled doziranja koagulanta i uglja nije toliko značajan za uklanjanje EfOM, što je u saglasnosti sa rezultatima *Altmann i sar. (2015)*.

Tabela 24. Rezultati dobijeni primenom hibridnog procesa (u tabeli su prikazani duplikati eksperimenata)

Kombinacija PAC A i prirodnog koagulant	Doze		Netreirani efluent komunalne otpadne vode		Efluent komunalne otpadne vode nakon hibridnih procesa		Efikasnost uklanjanja EfOM (%)	
	$C_{\text{prirodni koagulant}}$ (ml/l)	$C_{\text{PAC A}}$ (mg/l)	HPK (mg O ₂ /l)	UV apsorbancija na 254 nm	HPK (mg O ₂ /l)	UV apsorbancija na 254 nm		
Tip testa			HPK (mg O ₂ /l)	UV apsorbancija na 254 nm	HPK (mg O ₂ /l)	UV apsorbancija na 254 nm	$E_{\text{HPK}}(\%)$	$E_{\text{UV254}}(\%)$
I	0,0375	20,0	34,3	0,2056	24,0	0,1683	30,0	18,0
			34,3	0,2057	24,0	0,1683	30,0	18,0
II	0,0375	20,0	32,1	0,2173	20,5	0,1661	36,0	24,0
			32,1	0,2174	20,5	0,1662	36,0	24,0
III	0,0375	20,0	26,0	0,2314	18,4	0,1845	29,0	20,0
			26,0	0,2315	18,4	0,1846	29,0	20,0

I - doziranje prvo prirodnog koagulant, a zatim PAC A; II - simultano doziranje prirodnog koagulant i PAC A; III - doziranje prvo PAC A, a zatim prirodnog koagulant

Za ispitivanje hibridnog procesa PAC/CoA za uklanjanje benzofenona i kofeina, izabrano je simultano doziranje uglja A (5 mg/l i 20 mg/l) i prirodnog koagulanta (0,0375 ml/l), kao i komercijalnog koagulanta FeCl₃ (4 mg Fe³⁺/l).

4.3.1 Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija

U tabeli 25 su prikazani rezultati uklanjanja benzofenona i kofeina adsorpcijom, koagulacijom i hibridnim procesima adsorpcije i koagulacije za dva tipa koagulanta (prirodni i komercijalni - FeCl₃ koagulant). Efikasnost je prikazana za svaki eksperiment posebno.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 25 može se zaključiti da je koagulacijom postignuta najmanja efikasnost uklanjanja supstanci i to slučaju oba koagulanta (<20%). Primenom FeCl₃ (4 mg Fe³⁺/l) srednja efikasnost uklanjanja BP, BP-3 i CF iznosila je 20%, 3% i 10%, redom, dok je u slučaju primene prirodnog koagulanta (0,0375 ml/l) efikasnost bila 15%, 11% i 12%, redom. U slučaju adsorpcije, pri dozi uglja od 5 mg/l postignuta je prosečna efikasnost u slučaju benzofenona (>84%), dok je kod CF srednja efikasnost iznosila 47%, što je u skladu sa tvrdnjama *Kovalove i sar. (2013b)* da PAC doza koja uklanja 90% nepolarnih supstanci može da ukloni 50% polarnih supstanci. Međutim, sa povećanjem doze aktivnog uglja (20 mg/l) uočeno je povećanje efikasnosti uklanjanja BP i CF, a efikasnost je 94% i 84%, redom. Kod BP-3 nije uočena promena efikasnosti sa povećanjem doze PAC. One su iznosile >89%, pri dozi PAC od 5 mg/l i 20 mg/l.

Kao najefikasniji kombinovani procesi pokazali su se oni sa primenjenom većom dozom uglja A (20 mg/l), u slučaju primene oba koagulanta. Srednja efikasnost uklanjanja benzofenona i kofeina u kombinovanim procesima sa većom dozom uglja je >87%. Koagulacija nije imala negativan efekat na adsorpciju supstanci, što se može zaključiti na osnovu poređenja sa efikasnošću uklanjanja same adsorpcije pri većoj dozi PAC. Pri nižoj dozi uglja od 5 mg/l, za benzofenone nije uočen značajan negativan efekat ni prirodnog, ni komercijalnog koagulanta, na adsorpciju. Efikasnost uklanjanja za benzofenone u kombinovanom procesu koagulacije (prirodni i komercijalni koagulant) i 5 mg/l uglja je u opsegu od 74% do >89%.

Tabela 25. Efikasnost uklanjanja BP, BP-3 i CF adsorpcijom, koagulacijom i hibridnim procesom adsorpcije/koagulacije (Ia-eksperiment; Ib- duplikat eksperimenta)

	C _{BP} (µg/l)		E _{BP} (%)		Srednja E _{BP} (%)		C _{BP-3} (µg/l)		E _{BP-3} (%)		Srednja E _{BP-3} (%)		C _{CF} (µg/l)		E _{CF} (%)		Srednja E _{CF} (%)		
	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	
Početna koncentracija (µg/l)	1,44	1,76	/	/	/	/	0,86	1,07	/	/	/	/	1,90	2,23	/	/	/	/	
Srednja početna koncentracija (µg/l)	1,6	/	/	/	/	/	0,97	/	/	/	/	/	2,06	/	/	/	/	/	
Nekonvencionalni procesi																			
Efekat koagulacije																			
4 mg Fe ³⁺ /l	1,31	1,26	18	21	20		0,92	1,10	5	nema uklanjanja	3		1,82	1,90	12	8	10	10	
0,0375 ml/l	1,38	1,35	14	15	15		0,85	0,88	12	9	11		1,81	1,82	12	12	12	12	
Efekat adsorpcije																			
5 mg/l	0,25	0,22	84	86	85		<0,11	<0,11	>89	>89	>89		1,11	1,06	46	49	47	47	
20 mg/l	<0,09	<0,09	>94	>94	>94		<0,11	<0,11	>89	>89	>89		0,31	0,35	85	83	84	84	
Efekat PAC/CoA - simultano doziranje																			
5 mg PAC/l + 4 mg Fe ³⁺ /l	0,41	0,23	74	85	80		0,14	<0,11	86	>89	87		1,4	1,18	32	43	37	37	
20 mg PAC/l + 4 mg Fe ³⁺ /l	<0,09	<0,09	>94	>94	>94		<0,11	<0,11	>89	>89	>89		0,3	0,25	85	88	87	87	
5 mg PAC/l + 0,0375 ml/l	0,40	0,30	75	81	78		<0,11	0,15	>89	85	87		1,56	1,24	24	40	32	32	
20 mg PAC/l + 0,0375 ml/l	<0,09	-	>94	-	>94		<0,11	-	>89	-	>89		0,25	-	88	-	88	88	

- nisu dobijeni podaci

U slučaju CF negativan efekat koagulacije je uočen u hibridnom procesu sa manjom dozom uglja (5 mg/l) i došlo je do smanjenja efikasnosti u odnosu na adsorpciju za 10% sa komercijalnim koagulantom i za 15% sa prirodnim koagulantom. Za benzofenone negativan efekat je iznosio od 2% do 7%, za oba koagulanta, pri manjoj dozi uglja A (5 mg/l).

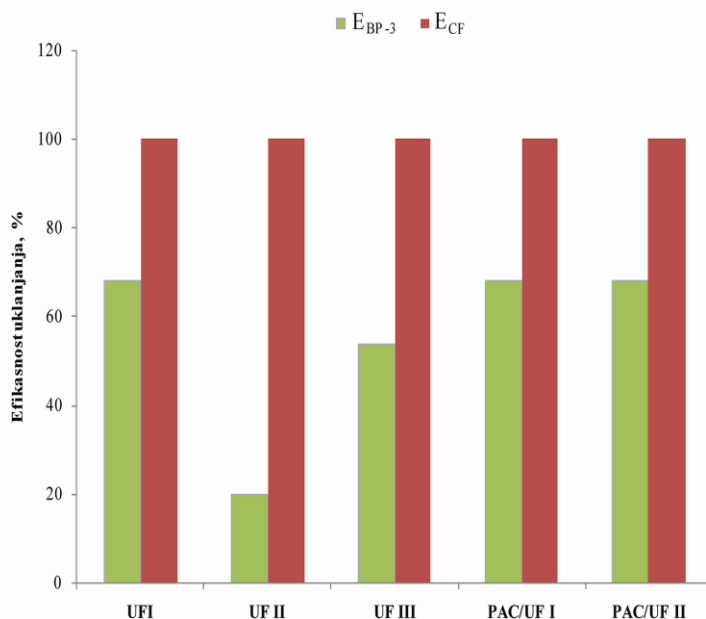
U ovom slučaju se može pretpostaviti da dolazi do kompeticije između prirodnog koagulanta i CF za adsorpciju na površini uglja ili blokiranja pora uglja. U radu *Kovalova i sar. (2013b)* je korišten isti ugalj kao u ovom radu, procenjena tačka nultog naelektrisanja (pH_{TNN}) je 9,8, što bi značilo da je površina uglja pozitivno naelektrisana na pH vrednosti primenjene otpadne vode. Veći uticaj u slučaju prirodnog koagulanta (15%) može se objasniti interakcijama njegove negativno naelektrisane površine sa pozitivno naelektrisanom površinom uglja. FeCl_3 je imao manji uticaj (10%) i to je u skladu sa tvrdnjama *Altmann i sar. (2015)*, da on minorno utiče na adsorpciju supstanci na PAC.

4.3.2 Efikasnost hibridnog membranskog procesa

Na slici 15 je prikazan procenat sorbovanja BP-3 i CF na ultrafiltracionoj membrani, kao i efikasnosti uklanjanja BP-3 i CF PAC/UF procesom. Efluent postrojenja za prečišćavanje komunalne otpadne vode koji je korišten u eksperimentu uzorkovan je u septembru 2017. godine. Sadržaj BP-3 u matriksu je 7,17 ng/l, a CF 348 ng/l. UF je rađena u triplikatu dok je proces PAC/UF rađen u duplikatu, pri koncentraciji uglja A od 20 mg/l.

Tokom ultrafiltracije otpadne vode utvrđeno je da se sorpcija BP-3 i CF odvija na membrani. Na osnovu rezultata predstavljenih na slici (UF I, UF II, UF III) na membranskom materijalu sorbovano je prosečno 47% BP-3 (RSD=52%, n=3) dok je u slučaju CF sorbovano >99,95%. Visok procenat sorbovanja BP-3 tokom UF I (>68%) je verovatno uzrokovan primenom prethodno nezasićenog sistema. Tokom UF II je uočeno smanjeno sorbovanje BP-3 (20%) na membranskom materijalu što može biti posledica kompeticije BP-3 sa EfOM iz efluenta otpadne vode. Nakon UF III ciklusa ponovo je uočena povećana sorpcija (54%) BP-3 na membranskom materijalu, što može da bude posledica interakcije BP-3 sa nataloženim EfOM na površini membranskog materijala, jer je poznato da nataložene

EfOM na površini membranskog materijala imaju ulogu „lepka” (Saravia i Frimmel 2008).



Slika 15. Uklanjanje BP-3 i CF primenom UF i PAC/UF (početne koncentracije supstanci su: $C_{BP-3}=7,17$ ng/l, $C_{CF}=348$ ng/l; trajanje filtracionog ciklusa: 30 min; doze uglja A: 22,64 mg/l i 24,07 mg/l)

Hu i sar. (2014) su potvrdili uticaj taloženja EfOM na ultrafiltracionom membranskom materijalu na sorpciju PPCPs iz sintetičke otpadne vode primenom čiste i onečišćene membrane, u eksperimentima izvedenim u uslovima konstantnog pritiska (eksperimenti na 25 kPa, 30 kPa, 50 kPa i 75 kPa). Primenom čiste membrane postignuto je manje sorbovanje supstanci (od 5% do 34%) nego onečišćenom membranom (od 10% do 76%). Dobijeni rezultati za BP-3 u ovom radu su u skladu sa rezultatima Krzeminski i sar. (2017) koji su ispitivali sorpciju BP-3 na ultrafiltracionim membranama i utvrdili da one mogu da sorbuju od 71% do 99% BP-3.

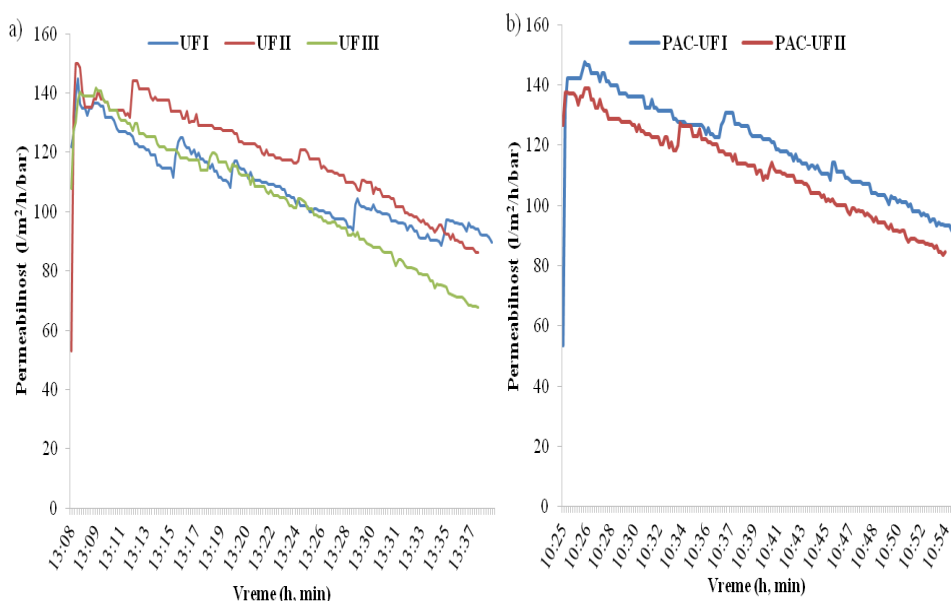
Što se tiče CF, u ovom radu je postignut jedan rezultat i za UF i PAC/UF. Literaturni podaci pokazuju znatno manji procenat sorbovanja na membranskom materijalu (<25%). Naime, Acero i sar. (2010) su ustanovili da je uticaj sorpcije CF na ultrafiltracionim membranama uslovljen

primenom različitih MWCO (2000, 5000 i 20000 Da). Najveći procenat sorpcije CF iz efluenta WWTP dobijen je sa MWCO 2000 Da (16,5%), dok je primenom membrane sa MWCO 20000 Da procenat sorpcije 4,2%. Primenom ultrafiltracione membrane sa vrednošću MWCO 5000 Da, sorpcija CF je od 7,6% do 14,5%. U drugom radu, *Acero i sar. (2012)* su još jednom potvrdili da primenom ultrafiltracione membrane od polietarsulfona (MWCO 5000 Da) za filtraciju efluenta WWTP, dolazi do sorpcije CF od oko 10%. *Shang i sar. (2016)* u svojim eksperimentima sa sirovom otpadnom vodom nisu uočili sorpciju CF na ultrafiltracionoj membrani i kao objašnjenje navode veću vrednost MWCO (100 000 Da) u odnosu na molekulsku masu CF kao i nizak log Kow (-0,07) CF. Sa druge strane, *Chon i sar. (2013)* tvrde da se sorpcija CF koja je <20% na ultrafiltracionoj membrani, nije mogla predvideti na osnovu molekulske mase kao i log Kow. *Garcia-Ivars i sar. (2017)* su ispitivali sorpciju PPCPs među kojima je i CF, iz efluenta WWTP na keramičkoj UF membrani i uočili su da se tokom filtracionih eksperimenata formirao sloj organskih i neorganskih sastojaka vode na površini membrane koji se ponašao kao sekundarna barijera. Formirani sloj je pospešio sorpciju PPCPs omogućavajući interakciju sa EfOM i stvarajući komplekse usled vodoničnih veza i elektrostatičkog privlačenja polarnih grupa PPCPs i fenolnih, karboksilnih grupa organskih materija. Sorpcija CF na keramičkoj UF membrani je bila <25%. Formirani sloj na membrani je hidrofoban i negativno naelektrisan, a pošto je CF hidrofilan (log Kow -0,07), ovo objašnjava njegov nizak procenat sorpcije na formiranim slojevima nezavisno od vrste membranskih materijala (*Garcia-Ivars i sar, 2017*).

Poređenjem sopstvenih rezultata sa literaturnim podacima za PAC/UF proces pokazuje da su *Margot i sar. (2013)* dobili slično uklanjanje za BP-3 oko 50%, dok je za CF uočeno znatno manje uklanjanje, od 65%, primenom PAC/UF procesa sa dozama PAC od 10 do 20 mg/l (medijana 12 mg/l). Visoku efikasnost uklanjanja CF (96%-99%) PAC/UF procesom iz sirove otpadne vode su dobili *Sheng i sar. (2016)* sa dozama PAC od 10, 50 i 100 mg/l. Interesantno je, što u radu *Sheng i sar. (2016)* CF nije sorbovan na ultrafiltracionoj membrani, a uklanjanje sa dozama PAC od 10, 50 i 100 mg/l je manje od 8%, dok je kombinovanim procesom PAC/UF postignuta visoka efikasnost uklanjanja (od 96% do 99%). To se može objasniti formiranjem sloja aktivnog uglja na površini membrane koji ujedno služi kao dodatna

barijera za uklanjanje supstanci. Povećanje efikasnosti uklanjanja CF sa povećanjem doze PAC dobili su *Acero i sar. (2012)*. Sa dozama uglja od 10, 20 i 50 mg/l postignuto je uklanjanje kofeina PAC/UF procesom od 30%, 40% i 90%, redom. Razlike u efikasnosti uklanjanja CF PAC/UF procesom mogu biti posledica različitih eksperimentalnih uslova (fluks, prethodno zasićen i/ili nezasićen sistem), tipa matriksa (sirova ili efluent WWTP), karakteristika primenjenih ugljeva i membranskog materijala (primena novog ili prethodno korištenog materijala).

Tokom eksperimenata sa membranskim i membranskim hibridnim PAC/UF procesom praćeni su fluks, TMP i permeabilnost. Na slikama 16a i 16b su prikazane vrednosti permeabilnosti koje ukazuju da nije došlo do ireverzibilnog prljanja membrane tokom pojedinačnih ciklusa UF i PAC/UF, ali da se tokom svakog ciklusa permeabilnost značajno smanjuje i zatim intenzivnim pranjem ponovo vraća na početnu vrednost. Na slici 16a prikazana je permeabilnost tokom svakog pojedinačnog ciklusa UF, a na slici 16b tokom svakog pojedinačnog ciklusa PAC/UF. Prikaz srednjih vrednosti procesnih parametara nalazi se u tabeli 26.



Slika 16. Promene permeabilnosti tokom: a) UF (tri filtraciona ciklusa) b) PAC/UF (dva filtraciona ciklusa)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 16 može se zaključiti da je došlo do pada permeabilnosti tokom procesa UF i PAC/UF, ali prljanje nije bilo ireverzibilno. To potvrđuje pretpostavljeni uticaj taloženja EfOM na membrani na sorpciju supstanci na ultrafiltracionom membranskom materijalu. RSD permeabilnosti za 187 merenja tokom UF I je 13%, za 180 merenja tokom UF II je 15%, dok je za 179 merenja tokom UF III RSD 20%. Sa dodatkom PAC u sistem nije uočena značajna razlika u padu permeabilnosti. RSD permeabilnosti za PAC/UF I je 13% za 181 merenje, dok je za PAC/UF II 14% za 177 merenja.

Tabela 26. Prikaz srednjih vrednosti procesnih parametara za svaki ciklus

Ciklus	Doza uglja A (mg/l)	Protok (l/min)	RSD, % (broj merenja)	Fluks (l/h/m ²)	RSD, % (broj merenja)	TMP (bar)	RSD, % (broj merenja)	Permeabilnost (l/m ² hbar)	RSD, % (broj merenja)
UF I	-	0,27	6,5 (187)	81,5	5,0 (187)	0,76	13 (187)	98,0	13 (187)
UF II	-	0,27	7,0 (180)	80,6	6,0 (180)	0,69	14 (180)	107,7	15 (180)
UF III	-	0,26	3,5 (179)	80,0	3,0 (179)	0,79	20 (179)	96,2	20 (179)
PAC/UF I	22,64	0,27	6,5 (181)	80,0	5,0 (181)	0,69	12 (181)	111,2	13 (181)
PAC/UF II	24,07	0,26	7,0 (177)	79,8	5,0 (177)	0,73	14 (177)	105,0	14 (177)

4.4 Efikasnost konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz rečne vode

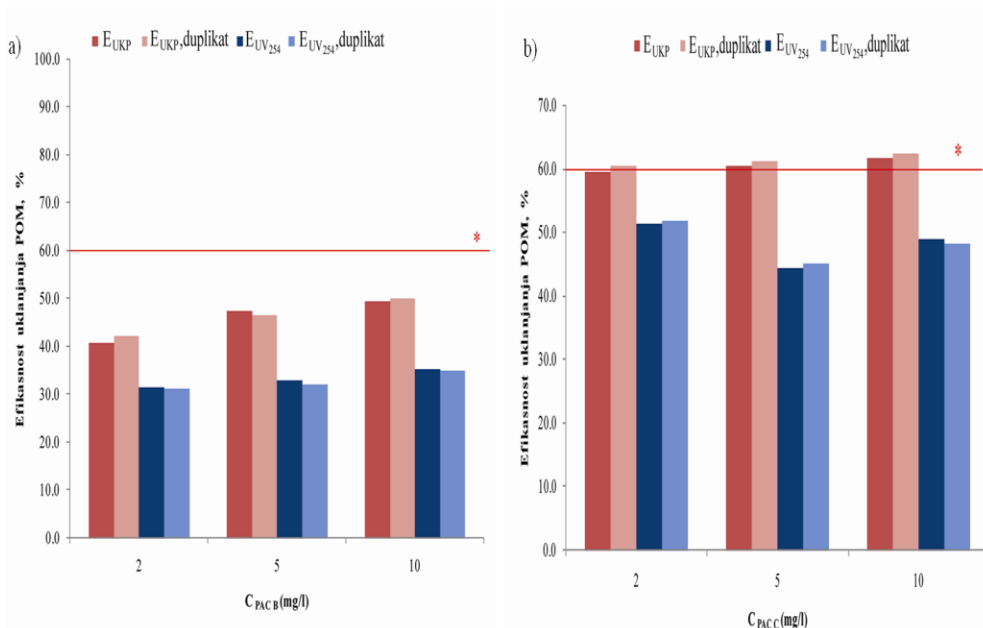
U radu je ispitana efikasnost adsorpcije i koagulacije kao konvencionalnih procesa i efikasnost hibridnih (nekonvencionalnih) procesa PAC/CoA (sa koagulantom na bazi aluminijuma - BOPAC[®]) i PAC/UF i CoA/UF koji koriste membransku filtraciju u kombinaciji sa PAC C ili CoA (BOPAC[®]).

Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcije/koagulacije za uklanjanje POM

Da bi se odredili eksperimentalni uslovi za ispitivanje efikasnosti uklanjanja supstanci, prvo su odrađeni eksperimenti sa ciljem određivanja doza uglja B i C i koagulanta za dalji rad. To je sprovedeno merenjem sadržaja POM pre i posle zasebnih procesa adsorpcije i koagulacije. Zahtevani kriterijum je postizanje zadovoljavajućeg kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM (izraženog preko utroška KMnO₄, koji iznosi 8 mg KMnO₄/l). Nakon toga je ispitan učinak hibridnog procesa PAC/CoA na odabranim dozama uglja B i C i koagulanta, kako bi se ispitala efikasnost uklanjanja oba benzofenona i kofeina. Svi eksperimenti su rađeni u duplikatu.

Efikasnost adsorpcije. Na slici 17a i 17b prikazana je efikasnost uklanjanja POM primenom različitih doza uglja B i C (od 2 mg/l do 10 mg/l). Efikasnost uklanjanja POM nakon adsorpcionih testova izračunata je na osnovu jednačine 2 za izmeren sadržaj POM preko utroška kalijumpermanganata u kiseloj sredini (UKP) ili jednačinom 3 merenjem UV apsorbancije na 254 nm.

U eksperimentima je postignuto jako dobro slaganje duplikata. Prilikom adsorpcionog testa sa ugljem B (slika 17a), koncentracija POM se smanjila pri dozi od 2 mg/l za 41%, od 5 mg/l za 47% i od 10 mg/l za 50% u odnosu na početni sadržaj (izraženo preko UKP u kiseloj sredini za oksidaciju organskih materija). Efikasnost uklanjanja izračunata na osnovu merenja UV apsorbancije na 254 nm je 31%, 32% i 35% redom. Nijedna od ovih doza uglja B nije dovoljna za postizanje kriterijuma kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM (izražen preko utroška KMnO₄ koji iznosi 8 mg KMnO₄/l). Sa porastom doze uglja B nije primećen značajan porast uklanjanja organskih materija, pa su za dalji rad odabrane doze od 2 mg/l i 5 mg/l.



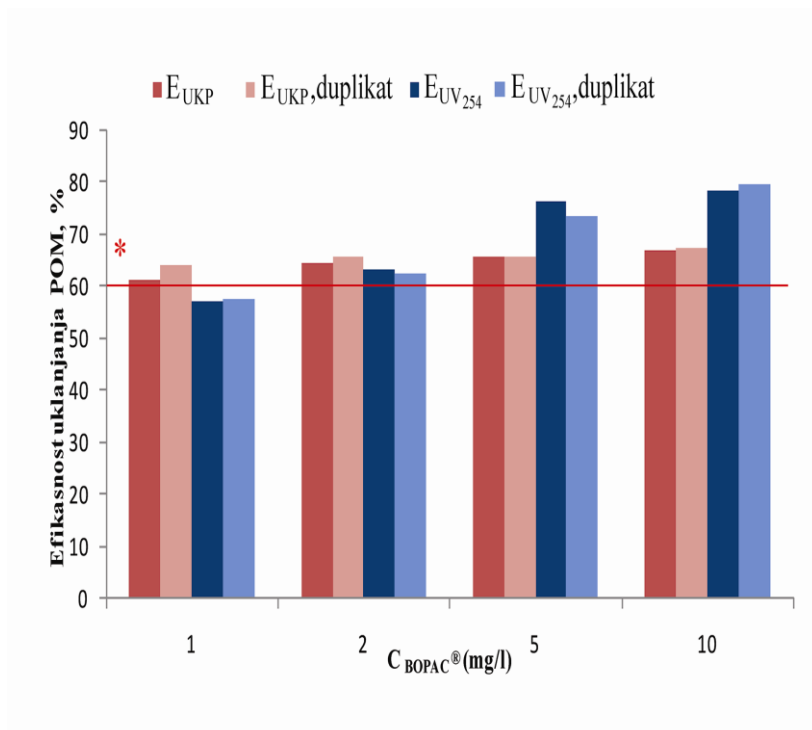
Slika 17. Efikasnost uklanjanja POM primenom procesa adsorpcije na a) uglju B (doze: 2, 5 i 10 mg/l) b) uglju C (doze: 2, 5 i 10 mg/l); *Granica efikasnosti uklanjanja kada je UKP 8 mg KMnO₄/l

Srednja efikasnost uklanjanja POM ugljem C (slika 17b) pri dozi od 2, 5 i 10 mg/l je 60%, 61% i 62%, redom. Pri svim koncentracijama PAC C sadržaj POM izražen preko UV apsorpcije na 254 nm se uklanja oko 50%. Može se zaključiti da se uglj C pokazao efikasnijim u odnosu na uglj B za uklanjanje POM. Već sa najmanjom dozom uglja C od 2 mg/l se postiže ciljna vrednost utroška KMnO₄ od 8 mg KMnO₄/l. Ovo se može objasniti karakteristikama uglja C koji ima veću površinu (1357 m²/g) u odnosu na komercijalni uglj B (734 m²/g).

Efikasnost koagulacije. Na slici 18 je predstavljena efikasnost uklanjanja POM nakon primene koagulacije pri dozama koagulant (BOPAC[®]) od 1, 2, 5 i 10 mg Al³⁺/l. Efikasnost uklanjanja POM nakon koagulacionih testova merena je utroškom KMnO₄ (UKP) i UV apsorpcije na 254 nm.

Srednja efikasnost uklanjanja POM pomoću BOPAC[®]-a pri dozama od 1, 2, 5 i 10 mg Al³⁺/l iznosi 63%, 65%, 66% i 67%, redom. Srednja efikasnost uglja B pri dozama od 2, 5 i 10 mg/l iznosi 41%, 47% i 50%, dok je za uglj C efikasnost pri istim dozama 60%, 61% i 62%, redom. Na osnovu ovoga

može se zaključiti da je sam proces koagulacije u odnosu na adsorpciju, u slučaju primene uglja B i C, efikasniji u pogledu postizanja zahtevanog kriterijuma kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM (izražen preko utroška KMnO_4 koji iznosi 8 mg KMnO_4/l).



Slika 18. Efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije (doze $\text{BOPAC}^{\text{®}}$: 1, 2, 5 i 10 mg Al^{3+}/l); *Granica efikasnosti uklanjanja kada je UKP 8 mg KMnO_4/l

Takođe, kriterijum je zadovoljen nakon svih primenjenih doza koagulant. U slučaju efikasnosti uklanjanja POM izražene na osnovu merenja UV apsorpcije na 254 nm, može se zaključiti da pri većim dozama koagulant proces postaje selektivniji za njihovo uklanjanje.

Na osnovu ovih rezultata, za ispitivanje kombinovanih procesa odabrana je doza 2 mg Al^{3+}/l , čijom upotrebom se na osnovu utroška KMnO_4 uklanja do 65% POM. Efikasnost uklanjanja izražena merenjem UV apsorpcije na 254 nm pri dozi od 2 mg Al^{3+}/l je 63%.

Efikasnost hibridnog procesa PAC/CoA za ugljeve B i C i koagulant BOPAC[®]. U tabeli 27 prikazani su rezultati dobijeni nakon primene hibridnih procesa adsorpcije na aktivnom uglju u prahu i koagulacije, pri različitim načinima doziranja koagulanta i uglja B i C. Ispitana su tri načina doziranja uglja B i C i koagulanta: I - sukcesivno doziranje prvo koagulanta, a zatim PAC; II - simultano doziranje PAC i koagulanta; III - sukcesivno doziranje prvo PAC, a zatim koagulanta.

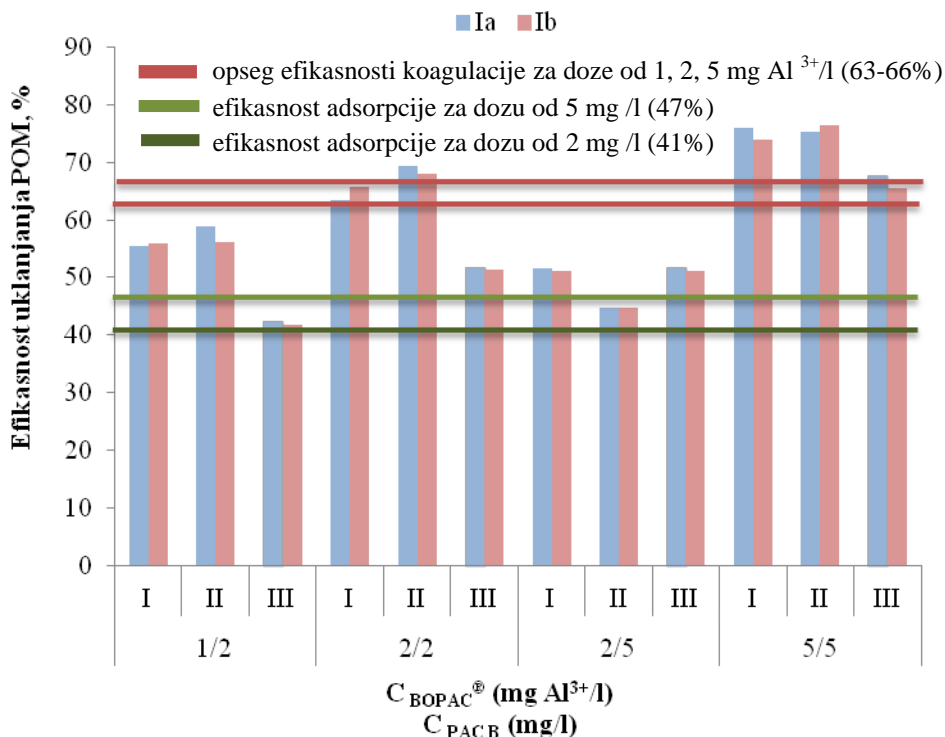
Na slici 19 je predstavljena efikasnost uklanjanja POM nakon primene hibridnih procesa (tabela 27), pri različitim dozama koagulanta (BOPAC[®]) i uglja B (1 mg Al³⁺/l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al³⁺/l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al³⁺/l / 5 mg PAC/l; 5 mg Al³⁺/l / 5 mg PAC/l;). Ispitani hibridni procesi su: I - sukcesivno doziranje prvo koagulanta, a zatim PAC; II - simultano doziranje PAC i koagulanta; III - sukcesivno doziranje prvo PAC, a zatim koagulanta. Na slici su predstavljene i efikasnosti zasebne adsorpcije (doza uglja B 2 mg/l i 5 mg/l uklanjaju 41 i 47%, redom) i zasebne koagulacije (doze koagulanta od 1, 2 i 5 mg Al³⁺/l uklanjaju od 63-66%), radi poređenja sa hibridnim procesima. Eksperiment je rađen u duplikatu (Ia - eksperiment; Ib - duplikat eksperimenta).

Tabela 27. Rezultati dobijeni primenom PAC B/BOPAC® procesa (Ia-eksperiment; Ib- duplikat eksperimenta)

Način doziranja	Doze		Utrošak KMnO ₄ UV apsorbanja na 254 nm						Efikasnost uklanjanja POM (%)			
	C _{BOPAC®} (mg Al ³⁺ /l)	C _{PAC} (mg/l)	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Srednja efikasnost, %	E _{UV254} (%)
Bez tretmana	-	-	21,5	21,3	0,077	0,076	-	-	-	-	-	-
I			9,60	9,40	0,022	0,022	55	56	56	71	70	71
II	1	2	8,85	9,35	0,033	0,030	59	56	57	56	60	58
III			12,40	12,40	0,034	0,034	42	42	42	55	55	55
I			7,84	7,32	0,030	0,029	64	66	65	60	62	61
II	2	2	6,57	6,82	0,036	0,035	69	68	69	53	54	53
III			10,37	10,35	0,035	0,033	52	51	52	54	56	55
PAC B/BOPAC®			10,4	10,43	0,025	0,025	52	51	51	68	67	67
I			11,88	11,78	0,030	0,030	45	45	45	60	60	60
II	2	5	10,4	10,43	0,025	0,025	52	51	51	68	67	67
III			5,18	5,56	0,036	0,035	76	74	75	53	53	53
I	5	5	5,31	5,05	0,025	0,027	75	76	76	67	65	66
II			6,95	7,33	0,028	0,029	68	66	67	63	62	62
III												

Tabela 27. (Nastavak) Rezultati dobijeni primenom PAC/BOPAC® procesa (Ia- eksperiment; Ib- duplikat eksperimenta)

	Doze	Utrošak		UV apsorbanja na 254 nm		Efikasnost uklanjanja POM (%)				
		KMnO ₄	(mg KMnO ₄ /l)	Ia	Ib	Ia	Ib	E _{UKP} (%)	E _{UV254} (%)	
Način doziranja										
	C _{BOPAC®} (mg Al ³⁺ /l)	C _{PAC} (mg/l)	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Srednja efikasnost, %	Srednja efikasnost, %
Bez tretmana	-	-	18,46	18,64	0,126	0,126	-	-	-	-
I			10,62	10,54	0,041	0,041	42	43	43	68
II	1	2	13,90	13,70	0,050	0,050	25	27	26	60
III			13,90	13,60	0,051	0,051	25	27	26	60
PAC			8,85	8,61	0,046	0,046	52	54	53	64
/BOPAC®			11,63	11,52	0,042	0,042	37	38	38	67
III			10,10	9,90	0,026	0,026	45	47	46	80
I			7,84	7,70	0,042	0,042	58	59	58	67
II	2	5	8,60	8,75	0,028	0,029	53	53	53	77
III			7,84	7,70	0,025	0,025	58	59	58	80



Slika 19. Efikasnost uklanjanja POM primenom hibridnih procesa (I, II i III) pri dozama BOPAC[®] od 1, 2 i 5 mg Al³⁺/l i dozama PAC B od 2 i 5 mg/l; (Ia - eksperiment; Ib - duplikat eksperimenta)

Na osnovu datih rezultata u tabeli 27 i na slici 19 može se zaključiti da kombinovani procesi u kojima se primenjuje ugalj B imaju veću efikasnost od zasebnog adsorpcionog procesa u većini slučajeva, dok je efikasnost zasebne koagulacije umanjena u većem broju eksperimenata. Efikasnost adsorpcije nije poboljšana kada se ugalj B prvo dozira u sistem za odnos doza BOPAC[®]/ugalj B 1 mg Al³⁺/l / 2 mg PAC/l i 2 mg Al³⁺/l / 5 mg PAC/l, dok je povećanje uočeno pri odnosu 2 mg Al³⁺/l / 2 mg PAC/l. Generalno, doza koagulantna od 2 mg Al³⁺/l i velika doza uglja B od 5 mg PAC/l dale su najbolji rezultat, dok je najbolji dobijen pri odnosu koagulantna i uglja B 5 mg Al³⁺/l / 5 mg PAC/l.

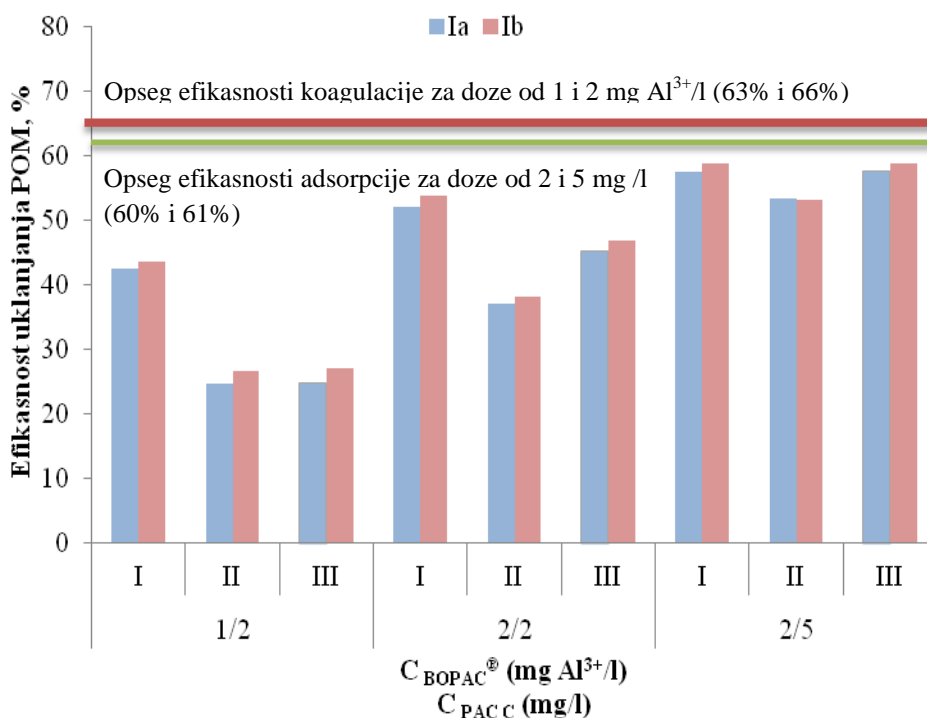
Povećanjem doze koagulantna, pri istoj dozi uglja B, dolazi do povećanja efikasnosti pri svim načinima izvođenja procesa. Ovaj efekat je izraženiji na većoj dozi uglja B, od 5 mg/l. Sa druge strane ako se posmatraju rezultati

postignuti za istu dozu koagulant (2 mg Al^{3+}/l), a da se pri tome povećava doza uglja B (sa 2 mg/l na 5 mg/l) može se uočiti da se efikasnost procesa smanjuje kod sva tri načina doziranja. Ovakvi rezultati ukazuju na činjenicu da je neophodno izuzetno pažljivo podešavati doze koagulant i adsorbenta u hibridnom procesu, jer usled interakcije POM-adsorbent-koagulant može doći verovatno do ponovnog rastvaranja POM i pogoršanja kvaliteta vode u nekim slučajevima.

U odnosu na rezultate samog koagulacionog testa, hibridni procesi nisu uvek bolje rešenje. Isti ili bolji kvalitet vode u pogledu sadržaja POM se dobija u slučaju odnosa koagulant/uglja B 2 mg Al^{3+}/l / 2 mg PAC/l i 5 mg Al^{3+}/l / 5 mg PAC/l. Poboljšanja na obe doze su uočena kada se proces izvodi simultano (postupak II), a i kada se prvo radi koagulacija, pa adsorpcija (postupak I).

Na slici 20 predstavljene su efikasnosti uklanjanja POM nakon primene hibridnih procesa (tabela 27), pri različitim dozama koagulant i uglja C (1 mg Al^{3+}/l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al^{3+}/l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al^{3+}/l / 5 mg PAC/l). Ispitani hibridni procesi su: I - sukcesivno doziranje prvo koagulant a zatim PAC; II - simultano doziranje PAC i koagulant; III - sukcesivno doziranje prvo PAC a zatim koagulant. Takođe, na slici su predstavljene i efikasnosti adsorpcije (doza uglja 2 mg/l i 5 mg/l uklanjaju 60% i 61%, redom) i koagulacije (doze koagulant od 1 mg Al^{3+}/l i 2 mg Al^{3+}/l uklanjaju 63% i 65%).

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 20 može se zaključiti da hibridni procesi u slučaju uglja C ne doprinose boljem uklanjanju POM u odnosu na adsorpciju i koagulaciju. Tokom hibridnih procesa, povećanjem doze koagulant (sa 1 mg Al^{3+}/l na 2 mg Al^{3+}/l), pri istoj dozi uglja C (2 mg/l) dolazi do povećanja efikasnosti za sva tri načina doziranja.



Slika 20. Efikasnost uklanjanja POM primenom hibridnih procesa (I, II i III) pri dozama BOPAC[®] od 1 i 2 mg Al³⁺/l i dozama PAC C od 2 i 5 mg/l; (Ia - eksperiment; Ib - duplikat eksperimenta)

Povećanje doze uglja C na 5 mg/l pri istoj dozi koagulanta (2 mg Al³⁺/l) daje bolje rezultate u sva tri slučaja. Ovakvi rezultati ukazuju na činjenicu da je pri povišenoj dozi uglja koagulant bolje ispoljio svoju efikasnost u odnosu na POM.

4.4.1 Efikasnost adsorpcije, koagulacije i hibridnog procesa adsorpcija/koagulacija

Na osnovu rezultata datih u prethodnom tekstu odabrane su kombinacije doza koagulantata i uglja B i C za testiranje. Adsorpcioni test je izveden pri dozi uglja B i C od 2 mg/l, koagulacioni test pri dozi BOPAC[®] od 2 mg Al³⁺/l, a hibridni proces PAC/CoA pri dozama uglja B i C od 2 mg/l i dozi BOPAC[®] od 2 mg Al³⁺/l. Efikasnost uklanjanja je izračunata uzimajući u obzir srednju vrednost duplikata koncentracija u početnom rastvoru i pojedinačnih koncentracija nakon procesa i izražena kao srednja efikasnost uklanjanja.

4.4.1.1 Efikasnost uglja B

Početne srednje koncentracije supstanci u kojima je ispitivana efikasnost procesa iznosile su za BP 35,7 µg/l, BP-3 41,3 µg/l i CF 42,4 µg/l. Primenjene doze uglja B i BOPAC[®] u eksperimentima su 2 mg/l i 2 mg Al³⁺/l, redom. Tokom hibridnog procesa primenjeni su sledeći načini doziranja: I - sukcesivno doziranje prvo koagulantata, a zatim PAC; II - simultano doziranje PAC i koagulantata; III - sukcesivno doziranje prvo PAC, a zatim koagulantata. Rezultati eksperimenata su prikazani u tabeli 28.

Efikasnost zasebne adsorpcije na uglju B iznosila je 39% za BP, >99% za BP-3, i za CF 5%. Prilikom primene zasebnog koagulacionog testa, koncentracija BP se smanjila za 25%, BP-3 za 93%, dok je CF uklonjen sa efikasnošću od 45%. Za uklanjanje CF zasebna koagulacija se pokazala efikasnijom (45%) od same adsorpcije (5%). U hibridnim procesima procenat uklanjanja BP se kretao od 20% do 92%, za BP-3 on je iznosio od 87% do 93% i za CF od 0 do 12%, u zavisnosti od načina doziranja uglja i koagulantata. Najveće uklanjanje BP (92%) uočeno je tokom doziranja prvo uglja B zatim koagulantata (postupak III), dok je uklanjanje doziranjem prvo koagulantata, a zatim uglja B (postupak I) kao i simultanim doziranjem prvo uglja, a zatim koagulantata (postupak II) pokazalo znatno nižu efikasnost, oko 20%.

Tabela 28. Rezultati efikasnosti uklanjanja BP, BP-3 i CF primenom PAC B, BOPAC® i PAC B/BOPAC® procesa (Ia-eksperiment; Ib-duplikat eksperimenta)

	C _{BP} (µg/l)		E _{BP} (%)		Srednja E _{BP} (%)		C _{BP-3} (µg/l)		E _{BP-3} (%)		Srednja E _{BP-3} (%)		C _{CF} (µg/l)		E _{CF} (%)		Srednja E _{CF} (%)	
	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib
Početna koncentracija (µg/l)	34,0	37,3	/	/	/	/	42,3	40,4	/	/	/	/	45,4	39,5	/	/	/	/
Srednja početna koncentracija (µg/l)	35,7	/	/	/	/	/	41,3	/	/	/	/	/	42,4	/	/	/	/	
Konvencionalni procesi																		
Efekat koagulacije 2 mg Al ³⁺ /l	26,77	26,47	25	26	25	26	2,79	2,64	93	94	93	94	22,66	23,67	47	44	45	
Efekat adsorpcije 2 mg/l	21,81	-	39	-	39	-	<0,52	-	>99	-	>99	-	40,24	40,02	5	6	5	
Nekonvencionalni procesi																		
Efekat PAC B/BOPAC®	27,65	-	23	-	23	-	2,79	-	93	-	93	-	37,52	-	12	-	12	
I																		
II	27,97	29,39	22	18	20	20	2,71	2,77	93	93	93	93	43,77	42,49	nema uklanjanja	nema uklanjanja	nema uklanjanja	
III	2,66	3,02	93	92	92	92	5,24	5,50	87	87	87	87	36,36	40,84	14	4	9	
- nije radeno																		

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je pokazana izvesna specifičnost za uklanjanje BP u procesu kada se prvo radi adsorpcija pa koagulacija (postupak III), dok pri samoj adsorpciji ili pri prvom doziranju koagulanta, pa adsorbenta (postupak I), to nije slučaj. To bi moglo značiti da je kod ovog molekula izražen uticaj kompeticije ili blokiranja pora organskim materijama iz rečne vode pri adsorpciji. Verovatno koagulant koji se dodaje nakon 5 minuta posle aktivnog uglja, vezuje krupne organske materije koje su blokirale pore na uglju i na taj način oslobađa mesta za adsorpciju. Kod BP-3 takve razlike nisu primećene jer se on u svim procesnim kombinacijama efikasno uklanja (87-93%).

U slučaju CF nijedan proces se nije pokazao efikasnim. Sukcesivnim doziranjem dobija se slična efikasnost uklanjanja CF, tokom doziranja prvo koagulanta, a zatim uglja B (postupak I) efikasnost je 12%, dok je prvo adsorpcijom, a zatim koagulacijom (postupak III) uklanjanje nešto niže (9%). Simultanim doziranjem koagulanta i uglja B (postupak II) nije postignuto uklanjanje CF.

4.4.1.2 Efikasnost uglja C

U tabeli 29 su prikazani rezultati uklanjanja BP, BP-3 i CF adsorpcijom, koagulacijom i hibridnim procesom PAC/CoA. Srednje početne koncentracije supstanci u kojima je ispitana efikasnost procesa iznosile su za BP 38,4 µg/l, BP-3 47,0 µg/l i za CF 28,6 µg/l. Primenjene doze uglja C i BOPAC[®] u eksperimentima su 2 mg/l i 2 mg Al³⁺/l, redom. Tokom hibridnog procesa primenjeni su sledeći načini doziranja: I - sukcesivno doziranje prvo koagulanta, a zatim PAC; II - simultano doziranje PAC i koagulanta; III - sukcesivno doziranje prvo PAC, a zatim koagulanta.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 29 može se zaključiti da je zasebnom adsorpcijom postignuta najveća efikasnost uklanjanja BP (94%) i BP-3 (97%). Srednja efikasnost uklanjanja CF ugljem C je 3,5%. Procenat uklanjanja BP koagulantom je 3%, BP-3 25%, dok je najveći učinak koagulanta uočen za CF, 68%. Hibridni proces se pokazao efikasnim za uklanjanje benzofenona. U slučaju BP sve kombinacije (postupak I, II i III) pokazale su srednju efikasnost u opsegu od 81% do 90%.

Tabela 29. Rezultati efikasnosti uklanjanja BP, BP-3 i CF primenom PAC, BOPAC, BOPAC[®] i PAC[®]/BOPAC[®] procesa (Ia- eksperiment; Ib- duplikat eksperimenta)

	C _{BP} (µg/l)		E _{BP} (%)		Srednja E _{BP} (%)		C _{BP-3} (µg/l)		E _{BP-3} (%)		Srednj a E _{BP-3} (%)		C _{CF} (µg/l)		E _{CF} (%)		Srednja E _{CF} (%)		
	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	
Početna koncentracija (µg/l)	38,1	38,7	/	/	/	/	46,6	47,4	/	/	/	/	28,6	-	/	/	/	/	
Srednja početna koncentracija (µg/l)	38,4	/	/	/	/	/	47,0	/	/	/	/	/	28,6	/	/	/	/		
Konvencionalni procesi																			
Efekat koagulacije 2 mg Al ³⁺ /l	36,48	37,65	5	2	3	3	36,17	34,08	23	27	25	25	8,69	9,34	70	67	68		
Efekat adsorpcije 2 mg/l	2,37	2,51	94	93	94	94	0,71	2,32	98	95	97	97	28,94	26,59	nema uklanjanja	7	3,5		
Nekonvencionalni procesi																			
Efekat PAC C/BOPAC[®]																			
I	9,53	5,15	75	87	81	81	18,88	6,18	60	87	73	73	18,17	23,66	36	17	27		
II	5,58	5,04	85	87	86	86	9,77	17,75	79	62	71	71	21,18	26,21	26	8	17		
III	4,21	3,62	89	91	90	90	2,13	1,95	95	96	96	96	21,18	26,21	26	8	17		

- nije radeno

Za BP-3 najveća efikasnost postignuta je sukcesivnim dodatkom prvo uglja C, a potom koagulanta (96%), dok je prvo dodatak koagulanta, a zatim uglja C (postupak I), kao i simultano doziranje uglja i koagulanta (postupak II) pokazalo nižu efikasnost (73% i 71%, redom). Hibridni procesi pokazali su se neefikasnim u uklanjanju CF. Naime, sukcesivnim dodatkom prvo koagulanta, a zatim uglja C (postupak I) uočena je najveća efikasnost uklanjanja CF (36%), međutim uočene su razlike između efikasnosti uklanjanja u duplikatu eksperimenta (17%). Sukcesivnim doziranjem prvo uglja C, a zatim koagulanta (postupak III) i simultanim doziranjem (postupak II), dobijena je nešto niža efikasnost i takođe veće razlike za duplikate eksperimenata.

Adsorpcionim testom na ugljevima B i C utvrđeno je da se benzofenoni uklanjaju u većem procentu od kofeina, što je i očekivano jer su benzofenoni hidrofobni (log Kow 3,18 i 3,79, za BP i BP-3, redom), dok je CF hidrofilan (log Kow -0,07). Srednja efikasnost uklanjanja za uglj B za BP iznosi 39%, za BP-3 >99% i za CF 5%, dok uglj C uklanja 94% BP, 97% BP-3 i 4% CF. Iako se na osnovu specifične površine uglja C može očekivati veća efikasnost, međusobno poređenje efikasnosti ugljeva nije relevantno jer je ispitivanje efikasnosti uglja B rađeno u avgustu 2017, dok je za uglj C u novembru 2017. godine. Leovac i sar. (2013) su uočili promene sadržaja DOC u Dunavu tokom letnjeg i jesenjeg perioda pa je upitno porediti međusobnu efikasnost dva uglja u različitim periodima zbog mogućih razlika u kvalitetu DOC. To može biti uzrok za različite efikasnosti koagulanta tokom eksperimenata sa ugljem B i C, isto važi i za poređenje rezultata zasebnih eksperimenata koagulacije u dva perioda. U letnjem periodu su postignute vrednosti efikasnosti uklanjanja koagulacijom za BP 25%, BP-3 93%, CF 45%, a u jesenjem periodu za BP 3%, BP-3 25% i za CF 68%. Za bilo kakve zaključke u smislu poređenja dva uglja bilo bi neohodno uraditi eksperimente u identičnim vodenim matriksima, u pogledu sadržaja i kvaliteta DOC.

U hibridnom procesu PAC/CoA sa ugljem B i BOPAC[®] efikasnost uklanjanja BP je od 20 do 92%. Za ovaj molekul je uočen izražen uticaj kompeticije ili blokiranja pora POM iz rečne vode tokom sukcesivnog dodavanja prvo uglja B, a zatim koagulanta (postupak III). BP-3 se efikasno uklanjao tokom svih procesnih kombinacija sa ugljem B (87-93%), dok je za

CF efikasnost manja od 12%. Hibridni procesi su se pokazali efikasniji pri primeni uglja C. U slučaju BP efikasnost je iznosila od 81% do 90% i za CF od 17% do 27%, dok je za BP-3 efikasnost u slučaju sukcesivnog doziranja prvo koagulanta, a zatim uglja C iznosila 73%, a simultanim doziranjem postignuto je uklanjanje BP-3 od 71%. Najveće uklanjanje BP-3 od 96%, postignuto je sukcesivnim doziranjem prvo uglja C, a zatim koagulanta. Na kraju, može se zaključiti da efikasnost uklanjanja supstanci zavisi od vrste uglja, u nekim slučajevima se pokazalo i od redosleda doziranja koagulanta i uglja. Takođe, vremenska promenljivost strukture POM može imati uticaj, pa je nužno dalje detaljno ispitivanje.

4.4.2 Efikasnost hibridnih membranskih procesa

U tabeli 30 su predstavljeni dobijeni rezultati za procenat sorpcije odabranih supstanci na ultrafiltracionoj membrani, kao i efikasnosti PAC/UF i CoA/UF procesa za njihovo uklanjanje iz rečne vode. Početne koncentracije BP, BP-3 i CF kretale su se u koncentracionom opsegu od 6,34 µg/l do 36,45 µg/l. Eksperimenti su rađeni u duplikatu, s tim što se tokom UF II i PAC/UF II desio gubitak BP i BP-3 prilikom pripreme uzoraka, pa ti rezultati nisu prikazani.

U tabeli 31 prikazani su procesni parametri tokom eksperimenata sa UF, PAC/UF i CoA/UF procesima.

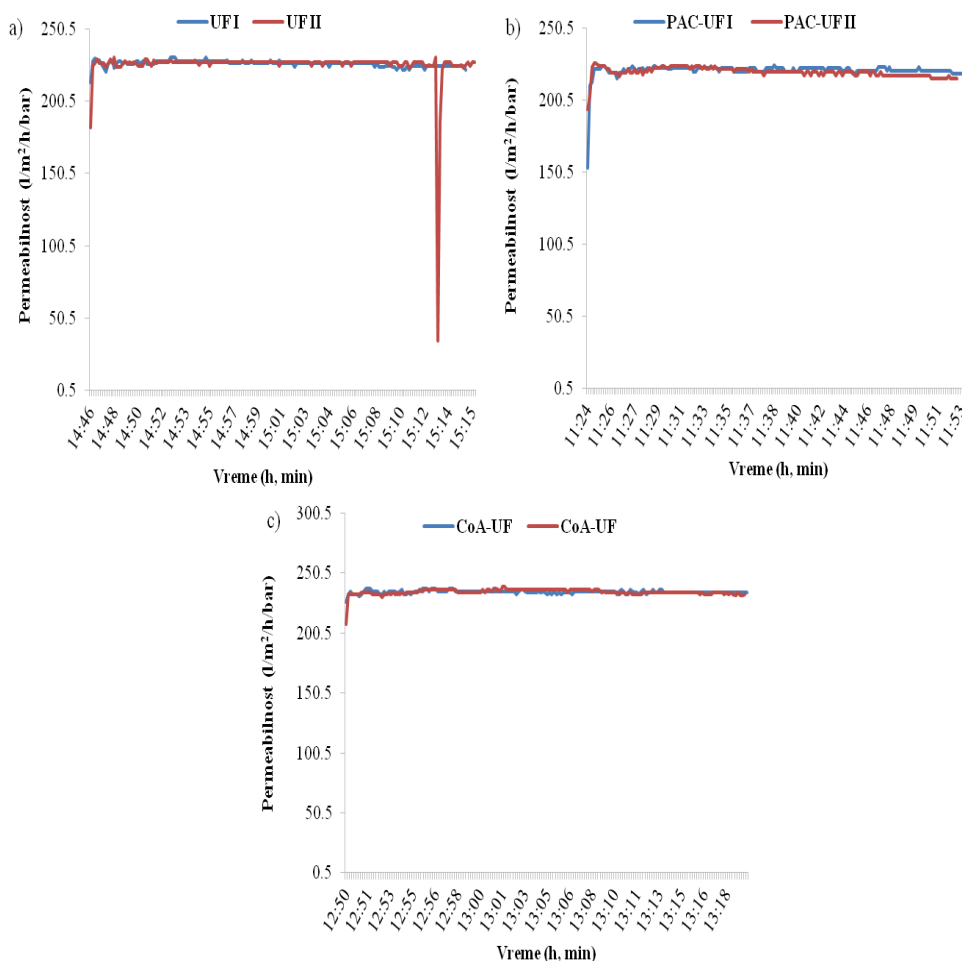
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 30 može se zaključiti da tokom UF dolazi do sorpcije benzofenona na membrani. BP je sorbovan 82%, dok je BP-3 uklonjen sorpcijom 90%. Što se tiče CF, membranski materijal je tokom UF I sorbovao 1% CF, a tokom UF II 4%. U literaturi postoji potvrda za sorpciju BP-3 na ultrafiltracionoj membrani od 77% (Yoon i sar., 2006), dok za CF ona nije uočena, što je u skladu sa dobijenim rezultatima. Izražena sorpcija BP i BP-3 na membranskom materijalu verovatno je posledica njihove hidrofobnosti (BP log Kow 3,18; BP-3 log Kow 3,79), a samim tim i visokog sorpcionog potencijala.

Tokom PAC/UF procesa efikasnost uklanjanja BP i BP-3 je 92%, što je više u odnosu na uočenu sorpciju pri samoj UF. U prvom ciklusu PAC/UF procesa efikasnost uklanjanja CF bila je 12%, dok je nakon drugog ciklusa iznosila 74%. Ovo se može objasniti zaostatkom uglja B u sistemu, a zatim i

formiranjem sloja uglja i POM iz rečne vode na površini membrane, nakon čega se dodatnim sorbovanjem mogla smanjiti koncentracija CF u permeatu. Kako bi se detaljno ispitali i potvrdili ovi efekti potrebno je dalje istraživanje.

Tokom CoA/UF I i II procesa efikasnost uklanjanja BP iznosila je 73% i 69%, za BP-3 96% i 77%, dok je za CF iznosila 12% i 4%, redom.

Na slikama 21a, 21b, 21c data je promena permeabilnosti praćena tokom 30 min trajanja procesa ultrafiltracije, PAC/UF i CoA/UF. Prikaz srednjih vrednosti procesnih parametara nalazi se u tabeli 31.



Slika 21. Promena permeabilnosti tokom pojedinačnih ciklusa: a) UF b) PAC/UF i c) CoA/UF

Tabela 30. Rezultati efikasnosti membranskih i hibridnih membranskih procesa (Ia-eksperiment; Ib-duplikat eksperimenta)

	C _{BP} (µg/l)		Efikasnost, %		C _{BP-3} (µg/l)		Efikasnost, %		C _{CF} (µg/l)		Efikasnost, %	
	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib	Ia	Ib
Početna koncentracija (µg/l)	25,50	-	-	-	6,34	-	-	-	30,75	28,66	-	-
Efekat UF	4,58	-	82	-	0,66	-	90	-	30,53	27,58	1	4
Početna koncentracija (µg/l)	25,00	-	-	-	6,39	-	-	-	36,45	34,02	-	-
Efekat PAC/UF	2,00	-	92	-	<0,5	-	92	-	31,99	8,90	12	74
Početna koncentracija (µg/l)	30,51	29,47	-	-	13,50	14,81	-	-	31,60	29,77	-	-
Efekat CoA/UF	8,34	9,00	73	69	<0,5	3,40	96	77	27,76	28,51	12	4

- nisu dobijeni podaci

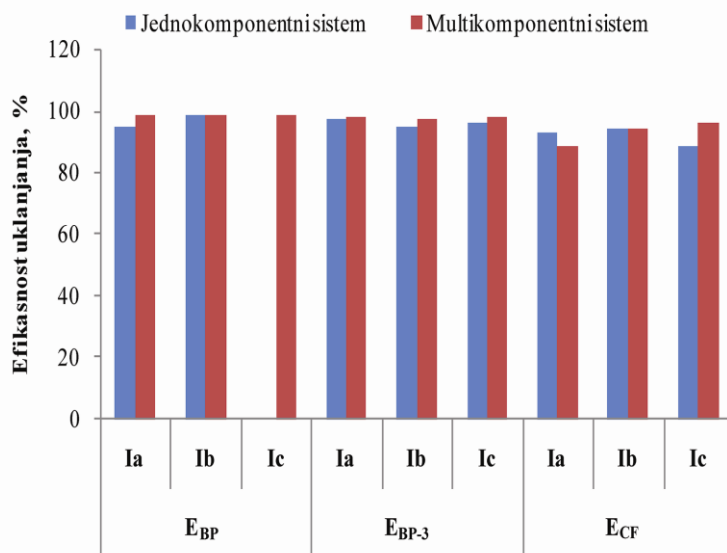
Tabela 31. Prikaz srednjih vrednosti procesnih parametara za svaki ciklus eksperimenata rađenih u rečnoj vodi pomoću UF, PAC/UF i CoA/UF

Ciklus	Doza uglja C (mg/l)	Doza BOPAC® (mg Al ³⁺ /l)	Protok (l/min)	RSD, % (broj merenja)	Fluks (l/h·m ²)	RSD, % (broj merenja)	TMP (bar)	RSD, % (broj merenja)	Permeabilnos t (l/m ² ·hbar)	RSD, % (broj merenja)
UF I	-	-	0,50	0,5 (173)	130,6	0,8 (173)	0,66	0,6 (173)	215	1,4 (173)
UF II	-	-	0,50	4,5 (174)	131	1,7 (174)	0,66	1,7 (174)	214	6,7 (174)
PAC/UF I	4,6	-	0,49	3,6 (180)	129	2,6 (180)	0,67	0,5 (180)	216	2,5 (180)
PAC/UF II	4,4	-	0,49	2,6 (174)	128	1,6 (174)	0,66	0,5 (174)	214	1,6 (174)
CoA/UF I	-	2,94	0,51	1,3 (179)	134,2	0,7 (179)	0,65	0,4 (179)	224	0,6 (179)
CoA/UF II	-	-	0,51	1,6 (178)	133,7	1,1 (178)	0,65	0,3 (178)	222,5	1,2 (178)

Na osnovu slika 21a, 21b i 21c, može se zaključiti da se permeabilnost nije menjala tokom pojedinačnih eksperimenata, kao ni između dva eksperimenata, ni u jednoj vrsti procesa.

4.4.2.1 Efikasnost hibridnog membranskog procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz dehlorisane česmenske vode

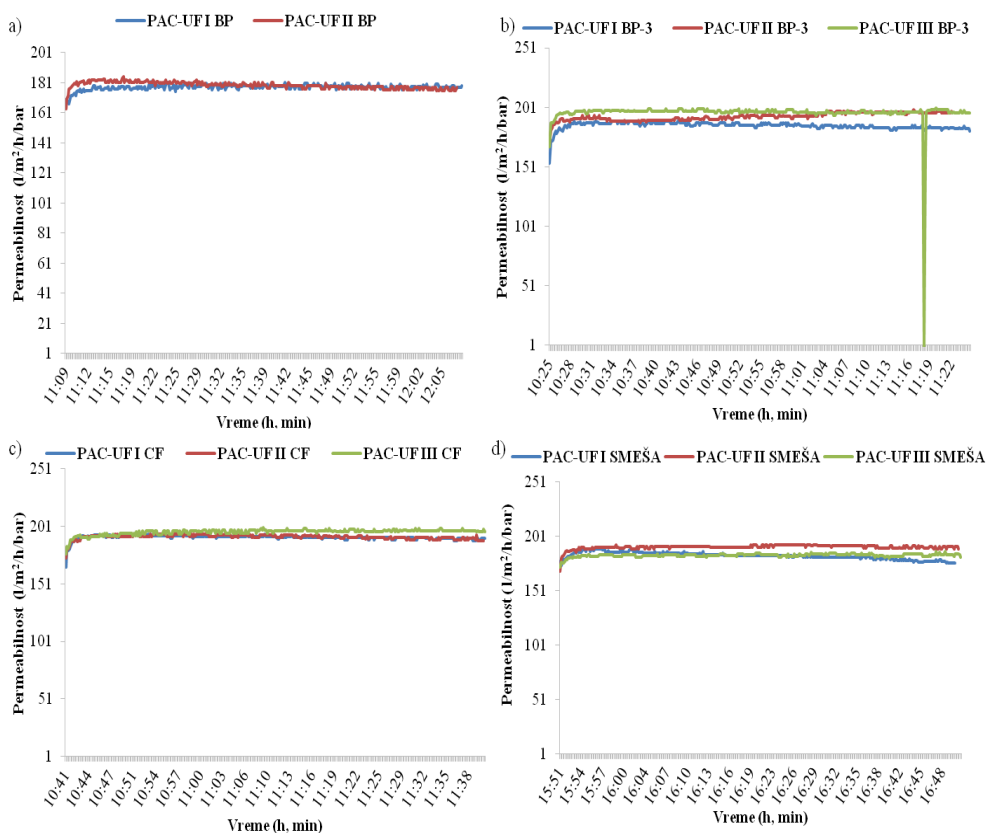
Dehlorisana česmenska voda je korištena u hibridnom procesu PAC/UF, kako bi se sa dobijenim podacima uradilo poređenje sa istim procesom u kom je korištena rečna voda. U DHČ je dodatno ispitano da li ima razlike između jednodimenzionalnog i multidimenzionalnog sistema, u pogledu uklanjanja oba benzofenona i CF. Eksperimenti su rađeni u triplikatu, osim u slučaju ispitivanja uklanjanja BP u jednodimenzionalnom sistemu koji je urađen u duplikatu. Na slici 22 su prikazane dobijene efikasnosti PAC/UF procesa rađenih u triplikatu (Ia-eksperiment, Ib-duplikat eksperimenata, Ic-triplikat eksperimenata) u jednodimenzionalnom i multidimenzionalnom sistemu.



Slika 22. Rezultati efikasnosti uklanjanja PAC/UF procesom BP, BP-3 i CF u jednodimenzionalnom i multidimenzionalnom sistemu (trajanje filtracionog ciklusa 60 min, doza uglja B 5 mg/l; Ia-eksperiment, Ib-duplikat eksperimenata, Ic-triplikat eksperimenata)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 22 može se zaključiti da je postignut izuzetno visok stepen uklanjanja za sve supstance (>89%) u DHČ kao i da nema razlike u efikasnosti uklanjanja supstanci u jednokomponentnom i multikomponentnom sistemu. Vrednosti RSD koncentracija supstanci u jednokomponentnom sistemu su za BP-3 1,4% (n=3) i CF 3,3% (n=3), dok su u multikomponentnom sistemu za BP RSD vrednosti 0,07% (n=3), BP-3 0,6% (n=3) i za CF 4% (n=3).

Na slikama 23a, 23b, 23c i 23d data je promena permeabilnosti praćena tokom 60 min trajanja PAC/UF procesa. Prikaz srednjih vrednosti procesnih parametara nalazi se u tabeli 32.



Slika 23. Promene permeabilnosti tokom: a) Ispitivanja uklanjanja BP PAC/UF procesom (dva filtraciona ciklusa) b) Ispitivanja uklanjanja BP-3 PAC/UF procesom (tri filtraciona ciklusa) c) Ispitivanja uklanjanja CF PAC/UF procesom (tri filtraciona ciklusa) d) Ispitivanja uklanjanja smeše BP, BP-3, CF PAC/UF procesom (tri filtraciona ciklusa)

Tabela 32. Prikaz srednjih vrednosti procesnih parametara za svaki ciklus PAC/UF eksperimenata rađenih u dehlorisanoj česmenkoj vodi

Supstance	Ciklus	Doza uglja C (mg/l)	Protok (l/min)	RSD, % (broj merenja)	Fluks (l/h/m ²)	RSD, % (broj merenja)	TMP (bar)	RSD, % (broj merenja)	Permeabilnost (l/m ² hbar)	RSD, % (broj merenja)
BP	I	4,85	0,49	0,58(359)	129	0,8 (359)	0,79	0,5 (359)	177	1,8 (359)
	II	4,83	0,49	1,06(354)	128	0,6 (354)	0,80	0,4 (354)	179	2,2 (354)
BP-3	I	4,68	0,49	1,40(359)	127	0,87(359)	0,73	0,73(359)	185	1,56(359)
	II	4,53	0,49	0,49(353)	129	0,62(353)	0,73	1,53(353)	193	1,68(353)
	III	4,82	0,49	5,68(359)	131	5,46(359)	0,73	1,31 (359)	196	5,50(359)
CF	I	4,35	0,49	0,89(357)	131	0,89(357)	0,74	0,42(357)	191	1,14(357)
	II	4,31	0,49	0,66(356)	131	0,66(356)	0,77	0,44(356)	191	1,08(356)
	III	4,22	0,50	1,13(356)	131	1,13(356)	0,75	0,95(356)	195	1,26(356)
SMESA	I	4,47	0,47	1,23(354)	125	0,50(354)	0,74	1,45(354)	182	1,71 (354)
	II	4,67	0,48	1,47(357)	126	0,83(357)	0,73	0,63(357)	190	1,02(357)
	III	4,73	0,47	0,56(359)	125	0,67(359)	0,77	1,26(359)	183	0,77(359)

Na osnovu slika 23a, 23b, 23c i 23d, može se zaključiti da se permeabilnost nije menjala tokom pojedinačnih eksperimenata kao ni između pojedinačnih eksperimenata.

4.4.2.2 Poređenje efikasnosti hibridnog procesa PAC/UF za uklanjanje benzofenona i kofeina iz različitih matriksa

U tabeli 33 sumirani su prethodno već predstavljeni podaci o sorpciji odabranih supstanci na ultrafiltracionoj membrani kao i njihove efikasnosti uklanjanja primenom PAC/UF procesa u efluentu otpadne vode, rečnoj i dehlorisanoj česmenkoj vodi. Za PAC/UF procese u DHČ u tabeli 33 su prikazane vrednosti za multikomponentni sistem.

Tabela 33. Poređenje rezultata sorpcije na ultrafiltracionoj membrani i efikasnosti uklanjanja benzofenona i CF PAC/UF procesom u efluentu WWTP, rečnoj i dehlorisanoj česmenkoj vodi

Matriks	Proces	Broj eksperimenata	E _{BP} , %	E _{BP-3} , %	E _{CF} , %	
Efluent WWTP (bez obogaćivanja; C _{BP-3} = 7,2 ng/l; C _{CF} = 348 ng/l)	UF	I		>68	>99,95	
		II		20	>99,95	
		III	nije rađeno	54	>99,95	
	PAC/UF	I		>68	>99,95	
		II		>68	>99,95	
Rečna voda (C _{BP} = 25-30,5 µg/l; C _{BP-3} = 6,3-14,8 µg/l; C _{CF} = 28,7-36,4 µg/l)	UF	I	82	90	1	
		II	-	-	4	
	PAC/UF	I	92	92	12	
		II	-	-	74	
	DHČ (C _{BP} = 24,3-28,8 µg/l; C _{BP-3} = 8,6-11,8 µg/l; C _{CF} = 34-40 µg/l)	PAC/UF	I	98,7	>98	88,7
			II	98,7	>97	94,3
III			98,8	>98,2	95,8	

-nisu dobijeni podaci

Sorpcija na membrani je potvrđena za BP-3 (od 20% do >68%) i CF (>99,95%) u otpadnoj vodi i za BP u rečnoj vodi (82%). EfOM izgleda može

u svoju strukturu da inkorporira CF koji se zajedno sa njom efikasno uklanja. Interakcija EfOM sa BP-3 u tom smislu je drugačija i izgleda manje efikasna. POM iz rečne vode bolje intereaguju sa benzofenonima, dok CF lako prolazi kroz membranu u uslovima rečnog matriksa, navodeći na zaključak da nema izražene interakcije sa POM.

Visoka efikasnost uklanjanja benzofenona PAC/UF procesom je očekivana, jer je ispitivanjem adsorpcije u efluentu na uglju A (doza 20 mg/l) i u rečnoj vodi na uglju C (doza 5 mg/l) uklanjanje benzofenona >90%. CF je uklonjen PAC/UF u efluentu otpadne vode >99,95% tokom sva tri ciklusa, i takav rezultat je očekivan s obzirom da sorpcija na membrani iznosi >99,95% i da je utvrđeno prethodnim eksperimentima da se 84% CF sorbuje na uglju A (20 mg/l). Ovo je u skladu sa rezultatima autora *Shang i sar. (2016)* gde je efikasnost PAC/UF procesa u slučaju CF iznosila od 96% do 99% sa primenjenim dozama PAC od 10 mg/l do 100 mg/l. Međutim, za drugu vrstu aktivnog uglja (ugalj C) i drugu vrstu matriksa (rečna voda), PAC/UF proces u slučaju CF, pokazuje razlike u uklanjanju u rečnoj vodi (12% i 74%) i DHČ vodi (88% i 96%). Dva različita rezultata za efikasnost uklanjanja CF iz rečne vode, u dva ciklusa PAC/UF, mogla bi se objasniti formiranjem sloja uglja C/POM na površini membranskog materijala, čak i u uslovima jakog protivstrujnog pranja, kakvo je bilo primenjeno. Međutim, pad permeabilnosti nije uočen tokom eksperimenata u rečnoj vodi. Postignuta veća efikasnost PAC/UF procesa u DHČ vodi upravo ukazuje na moguć uticaj POM u rečnom matriksu, u smislu kompeticije za adsorpciju na uglju, bilo direktne ili blokade pora, jer je ranijim ispitivanjem sorpcije CF u rečnoj vodi primenom šaržnih testova (ugalj C doza 2 mg/l, vreme kontakta 30 min) uklanjanje iznosilo 60% (rezultati testova nisu dati).

Primenom PAC/UF u svim matriksima za benzofenone dobijena je visoka efikasnost uklanjanja od 92%-98,8%. CoA/UF u rečnoj vodi pokazao je prosečnu efikasnost u slučaju BP 71%, a za BP-3 88%. Dokazano je da se benzofenoni sorbuju na membranskom materijalu. Uticaj matriksa na uklanjanje BP i BP-3 nije uočen. Visoka efikasnost uklanjanja CF postignuta je u efluentu otpadne vode i DHČ vodi primenom PAC/UF (>89%), ali i samom ultrafiltracijom (>99,5%) u efluentu otpadne vode, dok UF rečne vode nije uklanjala CF sorpcijom. Verovatan razlog je prisustvo POM, različita struktura EfOM i POM rečne vode i mogućnost formiranja sloja

EfOM na membrani ili PAC/POM sloja na membrani, u slučaju rečne vode. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da su hibridni procesi kao mogući scenario tercijarnog tretmana i u obradi rečne vode PAC/UF i CoA/UF efikasni u uklanjanju supstanci sa visokim log Kow. U slučaju CF (log Kow -0,07) hibridni membranski proces PAC/UF se pokazao efikasnim pri obradi otpadnih voda, ali ne i kod rečne vode. Obzirom na evidentan uticaj matriksa, neophodno je izvršiti dalje istraživanje uticaja matriksa na efikasnost ovih procesa.

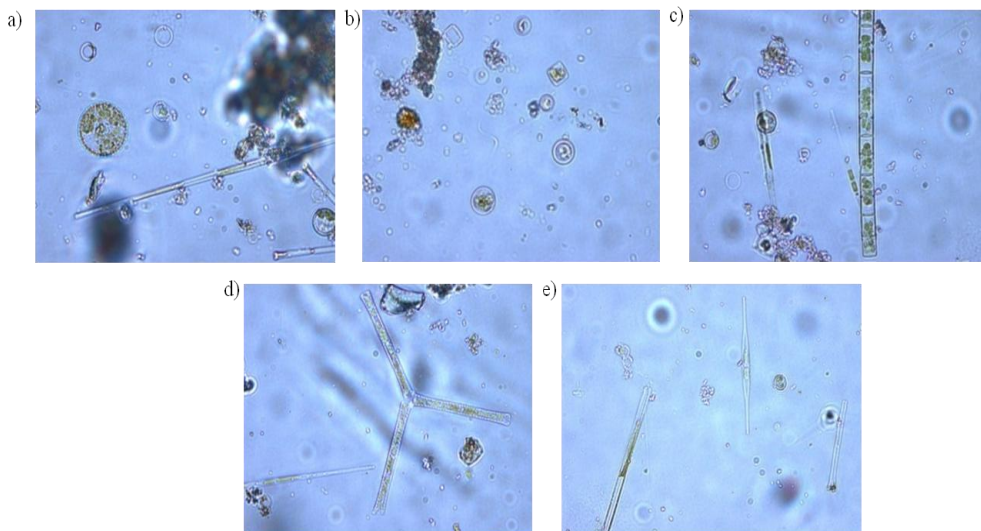
4.5 Efikasnosti prirodnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina iz rečne vode

4.5.1 Biodegradacije smeše benzofenona i kofeina

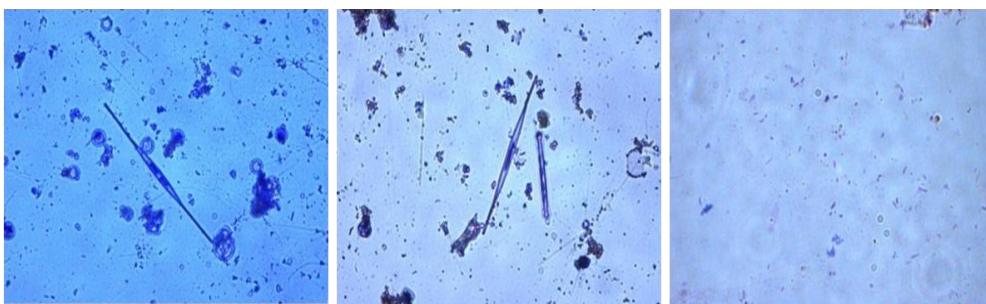
Ispitivanje biodegradacije supstanci rađeno je u 5 faza u laboratorijskom test filtru (Tabela 17). Tokom I faze (FB-formiranje biofilma) ustanovljeno je da je došlo do formiranja multispecijskog biofilma što je potvrđeno rezultatima analize peska nakon četiri nedelje formiranja biofilma bez prisustva supstanci. Analizom nativnih preparata uzorka kvarcnog peska prikazanih na slici 24 (a, b, c, d, e) vide se silikatne alge pretežno slobodnoživeće, kao dominantne. Među silikatnim algama dominantno su bili prisutni rodovi *Synedra* (Slika 24a), *Cyclotella* (Slika 24b), *Melosira* (Slika 24c), *Asterionella* (Slika 24d), *Nitzschia* (Slika 24e).

Pored prisutnih silikatnih algi analizom bojenih preparata uzorka prikazanih na slici 25 vide se kokalni i štapićasti oblici bakterija.

Biodegradacija BP, BP-3 i CF praćena je tokom prve faze adaptacije (A1), kao i tokom prve i druge faze biodegradacije (B1 i B2). Tokom prve faze adaptacije, nakon osmog dana uočeno je uklanjanje od oko 90% za BP, 95% za BP-3, 98% za CF, što je u skladu sa literaturom *Maeng i sar. (2011)* za CF i *Snyder i sar. (2007)* za CF and BP-3.



Slika 24. Nativni preparati slobodnoživećih silikatnih algi a) Rod *Synedra* b) Rod *Cyclotella* c) Rod *Melosira* d) Rod *Asterionella* e) Rod *Nitzschia* i bakterija u uzorku kolone

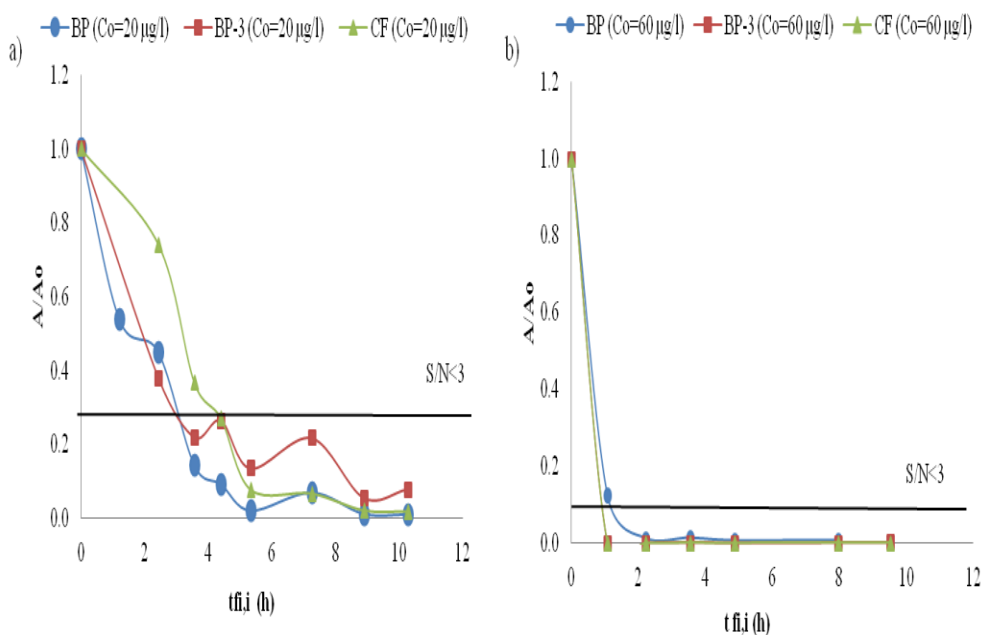


Slika 25. Bojeni preparati uzorka kolone sa vidljivim bakterijama (kokalni i štapićasti oblici) i silikatnim algama

Moguć uzrok visoke efikasnosti uklanjanja supstanci tokom faze adaptacije je već adaptirana mikroflora prisutna u rečnoj vodi Dunava, usled dužeg izlaganja malim koncentracijama supstanci (ICPDR, 2015).

Slika 26a i 26b predstavljaju biodegradaciju BP, BP-3 i CF tokom faze B1 (koncentracija supstanci 20 $\mu\text{g/l}$) i tokom faze B2 (koncentracija supstanci 60 $\mu\text{g/l}$). Na slikama 26a i 26b je predstavljena zavisnost efektivnog vremena zadržavanja u test filtru ($t_{fi,i}$) i odnosa površina target jona odabranih supstanci u uzorcima nakon eksperimenta i površine target jona u početnom

rastvoru (A/A_0). Dobijeni rezultati sa odnosom signal-šum (*eng. signal-noise S/N*) manjim od 3, nisu uzeti u obzir.



Slika 26. Biodegradacija BP, BP-3 i CF tokom: a) faze B1 (početna koncentracija supstanci 20 $\mu\text{g/l}$) i b) faze B2 (početna koncentracija supstanci 60 $\mu\text{g/l}$) (Bogunović i sar., 2017)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 26 može se zaključiti da su supstance efikasno uklonjene tokom obe faze biodegradacije. Tokom B1 faze, uočeno je uklanjanje preko 70% za BP-3 i kofein nakon 4,4 h, dok je za BP uočeno uklanjanje od 86% nakon 3,6 h efektivnog zadržavanja u test filtru (ukupno vreme je 90 h). U B2 fazi (slika 26b) biodegradacija je bila kompletna nakon 1,07 h efektivnog zadržavanja u test filtru (ukupno vreme je 24 h), sa uklanjanjima od 90% za BP i 99% za BP-3 i CF.

Konstanta brzine biodegradacije kao i vreme poluraspada odabranih supstanci tokom faze B1 prikazani su u tabeli 34. Vrednosti date u tabeli su izračunate na osnovu uklanjanja prikazanog na slici 26a, kao i na osnovu odnosa S/N (uzete su vrednosti veće od 3).

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 34 i na osnovu klasifikacije biodegradabilnosti supstanci (*Börnack i sar., 2001*) može se zaključiti da BP, BP-3 i CF se ubrajaju u biodegradabilne supstance (na osnovu $t_{1/2}=1-3$ h). *Bertelkamp i sar., (2014)* su ispitivali biodegradaciju 14 organskih mikropolutanata pri koncentraciji od 200 ng/l, među kojima je CF, u kolonama ispunjenim sedimentom. Autori su ustanovili su da je vreme poluraspada CF 2 h, sa brzinom biodegradacije od 0,4 h.

Tabela 34. Konstanta brzine biodegradacije i vreme poluraspada supstanci tokom faze B1 (*Bogunović i sar., 2017*)

Supstance	Konstanta biodegradacije k (h^{-1})	Vreme poluraspada $t_{1/2}$ (h)
BP	0,50	1,4
BP-3	0,33	2,1
CF	0,29	2,4

Kako bi se procenio uticaj fotodegradacije i prirodni biodegradacioni potencijal rečne vode, paralelno sa kolonskim testovima postavljeni su kontrolni uzorci (bez prolaska kroz test filter) pri višoj i nižoj koncentraciji smeše supstanci. Kontrolni uzorci su postavljeni tokom 7 dana u statičkim uslovima, bez recirkulacije. Procena fotodegradacije je rađena u uzorcima koji su bili izloženi naizmeničnom svetlosnom režimu (12 h osvetljenje/12 h mrak), dok je potencijal biodegradacije ispitan u odsustvu svetlosti. Rezultati kontrolnih uzoraka pokazuju da je došlo do degradacije supstanci, u filtriranoj vodi Dunava nakon 7 dana eksperimenta (tabela 35).

Tabela 35. Rezultati merenja kontrolnih uzoraka (*Bogunović i sar., 2017*)

Faze eksperimenta	BP		BP-3		CF	
	Naizmenični svetlosni režim	Odsustvo svetlosti	Naizmenični svetlosni režim	Odsustvo svetlosti	Naizmenični svetlosni režim	Odsustvo svetlosti
B1	83	25	15	54	54	47
B2	90	29	7	53	54	51

Degradacija BP je znatno efikasnija tokom dnevnog/noćnog ciklusa, nego tokom odsustva svetlosti. Poznato je da je direktna fototransformacija

uslovljena direktnom apsorpcijom sunčeve svetlosti od strane supstanci, koja omogućava reagovanje sa konstituentima vode ili indukuje samodekompoziciju. U slučaju BP-3 tokom odsustva svetlosti uočeno je veće uklanjanje, dok kod CF nije bilo razlike. Poređenjem kontrolnih uzoraka i uzoraka koji su prošli kroz test filter, može se zaključiti da biofilm oformljen na površini peska u koloni, značajno utiče na uklanjanje BP-3 i CF.

4.5.1.1 Rezultati testa akutne toksičnosti sa *Daphnia magna* i testa inhibicije luminiscencije sa *Vibrio fischeri*

Prvi korak kod procene ukupne toksičnosti analiziranih uzoraka je ekotoksikološka ocena samog matriksa – filtrirane vode Dunava (FD) u odnosu na standardne kontrolne medijume za odabrane test vrste, *Daphnia magna* i *Vibrio fischeri*. Rezultati su pokazali da matriks (FD) ne sadrži toksične materije u toksičnim koncentracijama. Nakon 24 h i 48 h nije uočena imobilizacija dafnija u FD, pa je kod testiranja eksperimentalnih uzoraka, FD predstavljala kontrolni tretman. Takođe, luminiscencija *Vibrio fischeri* se nakon 30 min. Ekspozicije u filtriranom uzorku vode Dunava (sa dodatkom NaCl, FD+2% NaCl) nije statistički značajno razlikovala od luminiscencije u standardnom kontrolnom tretmanu. Zbog toga je kod testiranja eksperimentalnih uzoraka kao kontrolni tretman korišten samo FD+2% NaCl, odnosno, luminiscencija u eksperimentalnim uzorcima je poređena sa luminiscencijom merenom u FD+2% NaCl. Izostanak negativnih efekata matriksa na odabrane test organizme omogućava da se svi (negativni) biološki efekti uočeni pri testiranju eksperimentalnih uzoraka pripišu toksičnom delovanju smeša odabranih supstanci i njihovih proizvoda razgradnje.

Ukupna toksičnost smeše niskih (FDNK – koncentracija svake od 4 supstance u smeši iznosila je 20 µg/l) i visokih koncentracija odabranih supstanci (FDVK – koncentracija svake od 4 supstance u smeši iznosila je 60 µg/l) određena je u sveže pripremljenim rastvorima (FDNK, FDVK), u uzorcima uzetim nakon faze adaptacije prisutnih mikroorganizama na dve smeše različitih koncentracija (A1 i A2) i nakon faze biodegradacije svake smeše (B1 i B2). Nakon standardnog perioda od 48 h, procenat imobilisanih jedinki *D.magna* u uzorku FDNK iznosio je oko 40%, a kod FDVK čak 90%. Interesantno je da je nakon perioda adaptacije procenat imobilizacije u oba tipa smeša iznosio 45%. Dozna zavisnost odgovora uočena je i u V.

fisheri testu, tj. zanemarljiva inhibicija luminiscencije u uzorku FDNK i preko 50% inhibicije u odnosu na kontrolu u FDVK (tabela 36).

Visoka toksičnost sveže pripremljenih uzoraka je iznenađujuća, obzirom na literaturne podatke o niskoj akutnoj toksičnosti pojedinačnih supstanci za odabrane vrste. Prema rezultatima *Sun i sar. (2016)* i *Liu i sar. (2015)*, *D. magna* 24 h LC₅₀ za BP iznosi 7,63 mg/l, a 48 h EC₅₀= 9,51 mg/l, BP-3 je nešto toksičniji za *D. magna*, literaturne vrednosti 48 h EC₅₀ variraju između 1 i 2 mg/l (*Fent i sar., 2010; Sieratowic i sar., 2011; Liu i sar., 2015*). Prema podacima *Liu i sar., (2015)* benzofenoni BP i BP-3 su štetni za *V. fischeri*, sa 30 min, IC₅₀ > 10 mg/l. Odabrani lekovi, CBZ i CF, su štetni za *D. magna* (EC₅₀>10 mg/l) (*Kim i sar., 2007; Chevalier i sar., 2015*), a netoksični za *V. fischeri* (*Zhuang i sar., 2013*). Visoka ukupna toksičnost sveže pripremljenih smeša odabranih benzofenona (BP i BP-3) i lekova (CBZ i CF) ukazuju na rizik od potencijalno sinergističkih efekata supstanci u smešama kao i modulirajućih efekata POM u rečnoj vodi na toksičnost mikropolutanata.

Tabela 36. Rezultati testova toksičnosti sa *Daphnia magna* i *Vibrio fischeri* (Bogunović i sar., 2017)

Smeša	Uzorak	<i>Daphnia magna</i>				<i>Vibrio fischeri</i>	
		Imobilizacija (%) u odnosu na kontrolni uzorak	Smanjenje toksičnosti (%) u odnosu na FDNK	Inhibicija luminescencije (%) u odnosu na kontrolni uzorak	Smanjenje toksičnosti (%) u odnosu na FDNK		
	FDNK – filtrirani uzorak vode Dunava obogaćen smešom niskih koncentracija supstanci (pre procesa degradacije)	42,5*	-	8,01	-		
	A1 – uzorak uzet nakon faze adaptacije formiranog biofilma na smešu niskih koncentracija	45*	-	1,46	82		
Smeša niskih koncentracija (koncentracija svake pojedinačne supstance je 20 µg/l)	B1 – uzorak uzet nakon faze biodegradacije smeše niskih koncentracija	25#	41	0,11	99		
	FDNKS - uzorak FDNK uzet nakon perioda starenja pod dejstvom svetlosti (bez prolaska kroz kolonu)	20#	53	8,78	-		
	FDNKM - uzorak FDNK uzet nakon perioda starenja u maku (bez prolaska kroz kolonu)	37,5*	12	10,11	-		

* - statistički značajno različito u odnosu na odgovarajuću kontrolu; # - statistički značajno različito u odnosu na FDNK

Tabela 36. (Nastavak) Rezultati testova toksičnosti sa *Daphnia magna* i *Vibrio fischeri* (Bogunović i sar., 2017)

Smeša	Uzorak	<i>Daphnia magna</i>			<i>Vibrio fischeri</i>		
		Imobilizacija (%) u odnosu na kontrolni uzorak	Smanjenje toksičnosti (%) u odnosu na FDVK	Inhibicija luminescencije (%) u odnosu na kontrolni uzorak	Smanjenje toksičnosti (%) u odnosu na FDVK	Inhibicija luminescencije (%) u odnosu na kontrolni uzorak	Smanjenje toksičnosti (%) u odnosu na FDVK
	FDVK – filtrirani uzorak vode						
	Dunava obogaćen smešom visokih koncentracija supstanci (pre procesa degradacije)	90*	-	58,01*	-	-	
	A2 – uzorak uzet nakon faze adaptacije formiranog biofilma na smešu visokih koncentracija	45*	50	9,84#	83		
Smeša visokih koncentracija (koncentracija svake pojedinačne supstance je 60 µg/l)	B2 – uzorak uzet nakon faze biodegradacije smeše visokih koncentracija	35**	61	14,44#	75		
	FDVKS - uzorak FDVK uzet nakon perioda starenja pod dejstvom svetlosti (bez prolaska kroz kolonu)	50*	44	21,10#	64		
	FDVKM - uzorak FDVK uzet nakon perioda starenja u mraku (bez prolaska kroz kolonu)	62,5*	30	26,07#	55		

* - statistički značajno različito u odnosu na odgovarajuću kontrolu; # - statistički značajno različito u odnosu na FDVK

Uzorci uzeti nakon faze biodegradacije smeše niskih koncentracija (B1) nisu toksični za dafnije - imobilizacija od 25% ne predstavlja statistički značajan efekat u poređenju sa kontrolom. Biodegradacijom se značajno smanjila ukupna toksičnost smeše visokih koncentracija, procenat imobilizacije u uzetom uzorku B2 od 35% je značajno niži od efekta sveže pripremljene smeše (FDVK, 90%), ali imobilizacija i dalje predstavlja značajan efekat u odnosu na kontrolu. U slučaju *V. fischeri*, toksičnost smeše sa višom koncentracijom smanjena je nakon faze biodegradacije. Inhibicija luminiscencije u uzorku B2 iznosi svega 14,4% i ne razlikuje se značajno od kontrolnog uzorka (tabela 36).

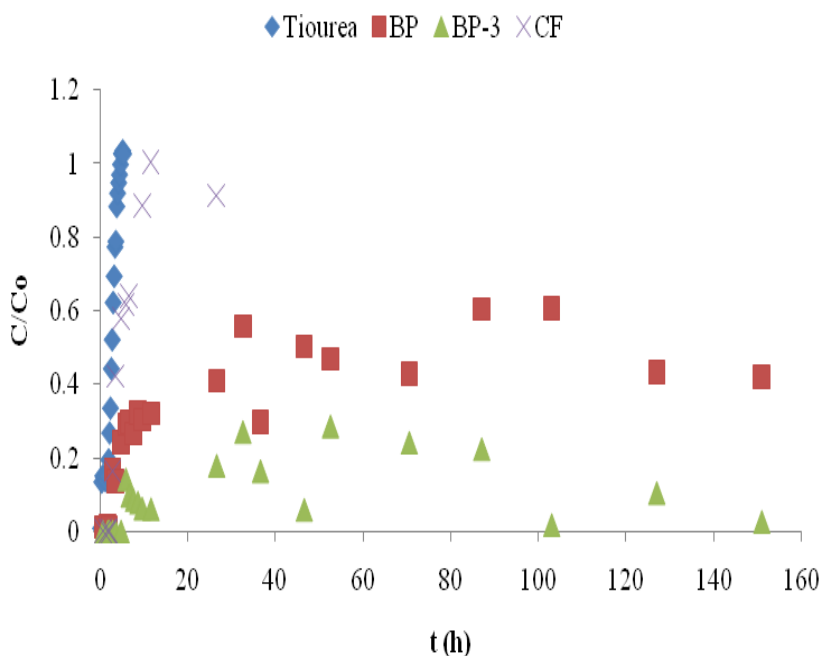
Paralelno sa kolonskim testovima, uzorci vode reke Dunav obogaćeni su na identičan način smešama niskih i visokih koncentracija odabranih mikropolutanata, ostavljeni su da stoje (stare) tokom sedam dana u statičkim uslovima u staklenim posudama na sobnoj temperaturi, bez recirkulacije, Uzorci FDNK i FDVK su čuvani sve vreme u mraku, dok su uzorci FDNK i FDVK čuvani u naizmeničnom svetlosnom režimu (12 h osvetljenje/12 h mrak). Promena toksičnosti sva četiri uzorka (FDNKM, FDVKM, FDNKS i FDVKS) nakon 7 dana praćena je istim testovima toksičnosti kao i kod kolonskih testova. Cilj testova je bio da se proceni uticaj fotodegradacije i prirodni biodegradacioni potencijal rečne vode.

Rezultati testova ukupne toksičnosti uzoraka koji su starili u stacionarnim uslovima (bez recirkulacije kroz kolonu sa formiranim biofilmom) dali su interesantan uvid u biodegradacioni potencijal rezidencijalne mikroflore vode Dunava, ali i fotodegradabilnost odabranih supstanci. Sveže pripremljena smeša niskih koncentracija nije dovela do značajnih promena luminiscencije *V. fischeri*, tako da je uticaj procesa starenja (kako na svetlu tako i u mraku) zanemarljiv. Međutim, testovi akutne toksičnosti uzoraka FDNKS i FDNKM sa *D. magna* pokazali su određeno smanjenje (mada ne i statistički značajno) ukupne toksičnosti u odnosu na sveže pripremljenu smešu. Smanjenje ukupne toksičnosti je bilo izraženije kod uzorka koji je stario na svetlu (preko 50% smanjenje toksičnosti u odnosu na FDNK), dok je smanjenje toksičnosti kod uzorka koji je stario u mraku bilo zanemarljivo (12% u odnosu na FDNK). Međutim, statistički značajno viša stopa imobilizacije u odnosu na kontrolu ukazuje na postojanje rezidualne toksičnosti oba uzorka nakon starenja. Kod smeše visokih koncentracija

uočen je sličan obrazac, sa tom razlikom što je smanjenje ukupne toksičnosti uzoraka nakon starenja registrovano i testom inhibicije luminiscencije *V. fischeri*, jer je sveže pripremljena smeša visokih koncentracija (FDVK) dovela do značajne inhibicije luminiscencije u odnosu na kontrolu. Kao i kod uzoraka smeša niskih koncentracija, smanjenje ukupne toksičnosti je izraženije kod uzorka koji je stario na svetlu. Rezidualna toksičnost je konstatovana u oba slučaja, kod oba test organizma, ali je za *D. magna* značajna a za *V. fischeri* zanemarljiva.

4.5.2 Transport benzofenona i kofeina kroz sediment

Transport BP, BP-3 i CF kroz sediment Dunava je ispitan kolonskim testovima. Krive proboja za BP, BP-3 i CF i tiourea, kao nesorbujuću supstancu date su na slici 27.



Slika 27. Krive proboja tiouree, BP, BP-3 i CF (početne koncentracije: BP 647 $\mu\text{g/l}$; BP-3 170 $\mu\text{g/l}$; CF 607 $\mu\text{g/l}$; kolona: $l = 20 \text{ cm}$, $r = 1 \text{ cm}$, $P = 3,14 \text{ cm}^2$, $V = 62,8 \text{ cm}^3$, $\rho = 1,98 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 0,62$, brzina filtracije 0,1 m/h)

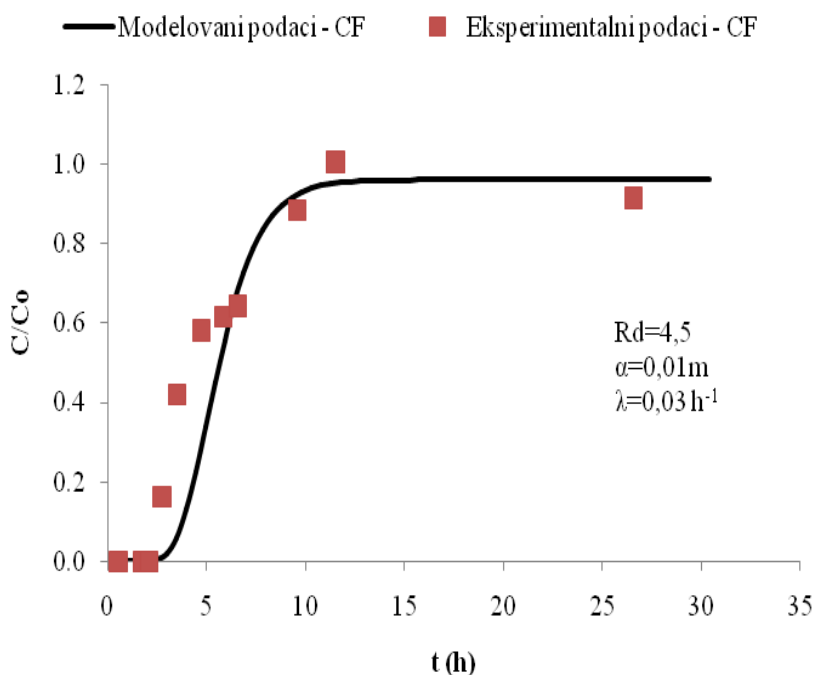
Koncentracija tiouree u eluatu je iznosila 50% nakon 2,8 h, dok je 100% tiouree detektovano u eluatu nakon 5,4 h. Vreme za koje je 50% koncentracije BP detektovano u eluatu iznosi 32 h, nakon čega je usledio pad koncentracije, a maksimalni odnos detektovane i početne koncentracije dostignut je nakon 87 h i iznosi $c/c_0=0,606$, nakon čega je usledio ponovni pad koncentracije koji je ostao konstantan do kraja eksperimenta i iznosi oko 40% početne koncentracije. Mogući uzrok smanjenju koncentracije su sorpcija i biodegradacija, mada se ne može utvrditi pojedinačni udeo ovih procesa. U slučaju BP-3 maksimalna postignuta vrednost iznosila je $c/c_0=0,285$ nakon 52 h, nakon čega je uočen pad na $c/c_0=0,03$ nakon 151 h, odnosno 3% je detektovano početne koncentracije BP-3 u eluatu nakon eksperimenta. To ukazuje da klasične krive proboja u slučaju oba benzofenona nije bilo moguće dobiti. Pošto u eksperimentima nije korišten biocid, a sediment može imati sorpcioni kapacitet za organske polutante, nemoguće je razdvojiti učinak procesa sorpcije i biodegradacije koji su se desili za ove dve supstance. Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti da sediment kao barijera za benzofenon i benzofenon-3 u prirodi može biti efikasna i to najverovatnije usled biodegradacije adaptiranom mikroflorom. Dobijeni rezultati za benzofenone su u skladu sa prethodno predstavljanim rezultatima, gde je dokazana intenzivna biodegradacija BP, BP-3 u rečnoj vodi sa stepenom uklanjanja u primenjenim eksperimentalnim uslovima laboratorijskog biofiltra >90% za BP, za BP-3 >99% nakon 24 h. Imajući u vidu da su odabrani benzofenoni hidrofobne supstance ($\log K_{ow}$ BP 3,18 i $\log K_{ow}$ BP-3 3,79) uticaj sorpcije se ne može zanemariti, ali on u ovom radu nije ispitivan.

U slučaju CF, kriva proboja je dobijena (slika 28). Koncentracija CF već nakon 2,8 h počinje da raste u eluatu, a 50% koncentracije postignuto je nakon 4,7 h (samo 2 sata razlike u odnosu na tioureu), dok je na kraju eksperimenta detektovano 91% CF u eluatu.

Optičkim fitovanjem rezultata dobijenih za tioureu zasnovanih na modelu Transmod (verzija 2.2, Worch, 2006) pokazalo se da postoji čak i njena retardacija ($R_d=2,2$). Eksperiment sa tiouream je ponovljen pri istim uslovima i ponovo je dobijena ista vrednost retardacije, verovatno zbog mogućih interakcija supstance sa sedimentom pri izraženo niskom protoku. U literaturi je poznato da je za npr. aktivni ugalj pri niskom protoku

nemoguće pronaći adekvatnu nesorbujuću supstancu. *Metzelder i Schmidt (2017)* su dokazali da čak i soli (NaCl, NaI, NaNO₂, NaBr itd.) imaju retardaciju, te su kao adekvatnu nesorbujuću supstancu koristili deuterisanu vodu, što u našem slučaju nije bilo moguće.

Kriva proboja za CF je data na slici 28 sa podacima dobijenim pomoću softvera Transmod (verzija 2.2, Worch, 2006). Na njima su predstavljene vrednosti retardacionog faktora (Rd), disperziviteta (α) i faktora degradacije (λ).



Slika 28. Kriva proboja CF ($C_0= 607 \mu\text{g/l}$ $l = 20 \text{ cm}$, $r = 1 \text{ cm}$, $P = 3,14 \text{ cm}^2$, $V = 62,8 \text{ cm}^3$, $\rho = 1,98 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 0,62$, brzina filtracije $0,1 \text{ m/h}$)

Modelovanjem podataka vrednosti dobijenih za CF, dobijena retardacija je 4,5. Poroznost sistema procenjena je gravimetrijski, a ne na osnovu nesorbujuće supstance zbog čega rezultat Rd za CF treba uzeti sa rezervom, no uočljivo je da je on mnogo manji nego za neke druge supstance za koje su rađena istraživanja na dunavskom sedimentu. Naime, *Maćerak-Leovac i sar. (2019)* su ispitivali transport alahloru (log Kow 3,52), atrazina (log Kow

2,61) i trifluralina ($\log K_{ow}$ 5,34) pri koncentraciji od 100 $\mu\text{g/l}$, kroz sediment Dunava. Retardacija za atrazin i alahlor iznosila je $R_d=55$ i $R_d=35$ u rečnoj vodi, dok u slučaju trifluralina nije dobijena kriva proboja za 48 h koliko je eksperiment trajao.

Čak i pored eksperimentalnih poteškoća sa tioureom, dobijeni rezultati za CF su u skladu sa rezultatima *Greenhagen-a i sar. (2014)* koji su ispitivali sorpciju i biodegradaciju CF ($c_0=250$ mg/l) u kolonskim testovima koristeći sediment i pesak, pri brzini filtracije od 0,01 m/dan. Oni su za pesak dobili $R_d=2$, a za sediment $R_d=3,5$. Dobijeni rezultati u ovom radu su u saglasnosti sa *Godfrey i sar. (2007)* i *Greenhagen i sar. (2014)* koji su dokazali da peščani sediment ima neznatan uticaj na transport CF, kao i da usled mobilnosti CF može lako dospeti do podzemnih voda.

Može se zaključiti da je biodegradacija odabranih supstanci prisutna u rečnoj vodi Dunava. Smanjenje toksičnosti smeše efikasnije je u prisustvu svetlosti, što ukazuje na proces fotodegradacije, a proces biodegradacije je jedini koji smanjuje ukupnu toksičnost smeše. Rezidualna toksičnost može biti posledica nedetektovanih transformacionih proizvoda. Ispitivanje transporta supstanci kroz sediment pokazalo je da sediment predstavlja efikasnu barijeru za benzofenone, ukoliko je biološka razgradnja efikasna, dok CF lako prolazi kroz sediment i predstavlja potencijalnu opasnost za zagađenje podzemnih voda, zbog svoje mobilnosti.

4.6 Fotodegradacija benzofenona

Ekperimenti fotodegradacije BP rađeni su u dva matriksa. U MilliQ vodi i sintetičkom matriksu koji je prethodno pripremljen dodatkom 0,5 mmol HCO_3^-/l , 0,6 mmol Cl^-/l i 0,2 mmol $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ u MilliQ vodu. Oba matriksa su ispitana sa i bez dodatka DOC surogata, na dva koncentraciona nivoa BP 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ i 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Rezultati eksperimenta fotodegradacije prikazani su u tabeli 37. Ovi rezultati su objavljeni u radu *Ivančev-Tumbas i sar. (2018)*.

Tabela 37. Rezultati eksperimenata fotodegradacije BP (*preuređeno iz Ivančev-Tumbas i sar., 2018*)

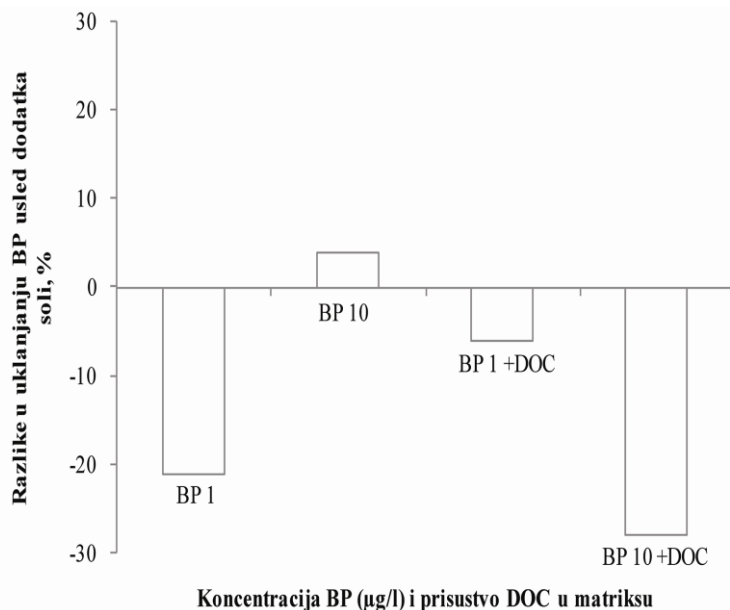
Matriks	Co (BP) $\mu\text{g}/\text{l}$	DOC (mg/l)	% BP
MilliQ voda	1	-	56
MilliQ voda	1	1	77
MilliQ voda	10	-	45
MilliQ voda	10	10	80
Sintetička voda	1	-	35
Sintetička voda	1	1	71
Sintetička voda	10	-	49
Sintetička voda	10	10	52

Nakon 4 h zračenja pomoću UV-LP lampe, uklonjeno je 56% i 45% BP pri koncentracijama od 1 i 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, redom, u MilliQ vodi. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima u radu *Kotnik i sar. (2016)*, gde je $t_{1/2}$ iznosilo 4,44 h u destilovanoj vodi. Uklanjanje BP u sintetičkoj vodi iznosilo je 35% za 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ BP i 49%, za 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ BP.

Sa dodatkom DOC surogata u MilliQ vodu uočena je povećana efikasnost uklanjanja BP. DOC surogati prethodno dodati u MilliQ vodu u koncentraciji od 1 i 10 mg/l povećali su efikasnost uklanjanja BP za 21% i 35%, redom. U slučaju sintetičke vode, povećana je efikasnost čak za 36% pri nižoj koncentraciji DOC surogata (1 mg/l) i BP (1 $\mu\text{g}/\text{l}$), dok pri višim koncentracijama DOC surogata (10 mg/l) i BP (10 $\mu\text{g}/\text{l}$) ovaj efekat nije uočen verovatno usled prisustva različitih soli koje mogu imati efekte na fotodegradaciju. Dobijeni rezultati ukazuju da je BP sklon indirektnoj fotodegradaciji, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Canonica i sar., 2008; Yuan i sar., 2009; Li i sar., 2016; Semones i sar., 2017*).

Sa povećanjem sadržaja DOC porast efikasnosti degradacije BP je sličan (21%, 35% i 36%) u svim eksperimentima, bez obzira na prisustvo hloridnih, bikarbonatnih i sulfatnih anjona. Važno je napomenuti da smeša soli nije sadržala nitrate, koji se smatraju kao najodgovorniji za ubrzanu degradaciju supstanci (Kotnik i sar., 2016; Peng i sar., 2016). Kompeticija DOC za UV svetlost nije uočena u MilliQ vodi, pri niskoj i visokoj koncentraciji BP, iako je poznato da se rezorcinol, L-serin i l-leucin, koji su u radu upotrebljeni kao surrogati DOC-a, pod uticajem UV svetlosti degradiraju (Bond i sar., 2009). U slučaju niske koncentracije BP i DOC u sintetičkoj vodi efekti kompeticije nisu uočeni, dok su u slučaju više koncentracije BP i DOC uočeni, usled prisustva soli i/ili uticaja više koncentracije DOC.

Uticaj dodatka smeše soli (hlorid, sulfat i bikarbonat) na uklanjanje BP prikazan je na slici 29 kao rezultat razlike u procentu uklanjanja između uzoraka sa i bez prisustva soli u MilliQ vodi, sa i bez dodatka DOC za svaku koncentraciju BP.



Slika 29. Razlike u uklanjanju BP usled dodatka soli u MilliQ vodu i MilliQ vodu obogaćenu surogatima DOC (preuređeno iz Ivančev-Tumbas i sar., 2018)

Dodatak soli nije značajno uticao na uklanjanje BP pri koncentraciji od 10 µg/l u MilliQ vodi bez prisustva DOC, kao i pri koncentraciji BP od 1 µg/l u prisustvu DOC u MilliQ vodi. Uticaj dodatka soli na degradaciju uočen je pri niskoj koncentraciji BP u čistoj MilliQ vodi bez prisustva DOC (21%) i pri višoj koncentraciji BP u prisustvu anjona i DOC (28%). Uzrok je verovatno efekat anjona kao „hvatača” za uslove niske koncentracije BP bez DOC, a za uslove visoke koncentracije BP sa DOC, uzrok može biti kompeticija DOC za fotone i/ili reaktivne fotooksidante u rastvoru (prisutne samo kada ima DOC).

Pri početnoj koncentraciji BP od 10 µg/l, u odsustvu DOC, uticaj soli nije bio značajan za degradaciju, verovatno usled uticaja više koncentracije BP. Pri niskim koncentracijama DOC surogata i BP uticaj soli na degradaciju nije bio značajan. Moguć razlog je ukupan efekat reakcija surogata koji se mogu degradirati UV-C zračenjem uglavnom apsorpcijom fotona pre nego reakcijom sa hidroksilnim radikalima (*Bond i sar., 2009*), ali i sposobnost soli da budu i „hvatači” i generatori fotooksidanata, vodi ka tome da bikarbonati generišu karbonatne radikale tokom procesa fotolize DOC (jer ona dovodi do formiranja radikala). Karbonatni radikali su pokazali selektivnost za određene mikropolutante (*Chen i sar., 1975; Peng i sar., 2016*). Ovaj efekat nije vidljiv u slučaju veće koncentracije DOC i BP, verovatno usled apsorpcije fotona pomoću DOC i/ili usled kompeticije za reaktivne vrste koje nastaju u rastvoru zbog sposobnosti DOC da deluje i kao samo-hvatač radikala.

Uprkos poznatoj otpornosti BP na razgradnju UV zračenjem, on je uspešno razgrađen u rastvoru koji je intenzivno zračen tokom 4 sata u šaržnom reaktoru (BP 1 µg/l 56% i BP 10 µg/l 45%, u MilliQ vodi). Uticaj soli nije značajan na nižim koncentracijama DOC surogata i BP, dok je suprotno dobijeno za više koncentracije DOC surogata i BP. Dobijeni rezultati ukazuju na značaj detaljne karakterizacije vodenog matriksa u istraživanjima koja se bave sudbinom mikropolutanata pri izlaganju UV zračenju.

5. Zaključak

Zbog nedostatka podataka o sadržaju benzofenona i kofeina u različitim tipovima vode, kao i njihovom ponašanju tokom procesa prečišćavanja voda, u ovoj doktorskoj disertaciji urađena su ispitivanja, u lokalnoj specifičnoj otpadnoj i rečnoj vodi koja obuhvataju neoksidativne konvencionalne i nekonvencionalne procese i prirodne procese prečišćavanja. Ciljevi istraživanja su bili: i) određivanje koncentracije benzofenona i kofeina u lokalno specifičnim matriksima (efluent postrojenja za tretman otpadne vode i rečna voda-Dunav); ii) dobijanje podataka o efikasnosti nekonvencionalnih procesa za obradu otpadnih voda u laboratorijskim uslovima (adsorpcija, koagulacija/flokulacija, hibridni proces adsorpcija/koagulacija i hibridni membranski proces adsorpcija na aktivnom uglju/ultrafiltracija); iii) dobijanje podataka o efikasnosti konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa za obradu rečne vode u laboratorijskim uslovima. Konvencionalni procesi ispitani za uklanjanje supstanci iz rečne vode su adsorpcija i koagulacija/flokulacija, dok su nekonvencionalni procesi hibridni proces adsorpcija/koagulacija i hibridni membranski procesi adsorpcija na aktivnom uglju/ultrafiltracija kao i koagulacija/ultrafiltracija; iv) dobijanje podataka o efikasnosti prirodnih procesa za uklanjanje benzofenona i kofeina na osnovu kojih mogu da se dobiju indikacije o relevantnosti ovih supstanci za tretman vode za piće.

Za određivanje sadržaja BP, BP-3 i CF u odabranim matriksima korišteno je pet metoda (A, B, C, D i E) za pripremu i analizu uzoraka GC/MS. Metode se razlikuju po načinu pripreme uzorka (čvrsto-tečna ekstrakcija ili tečno-tečna ekstrakcija), po koncentracionom opsegu za koji su primenjivane, načinu kvantitacije (interni standard i/ili standardni dodatak) i po vrsti rastvarača korištenoj za pojedine tipove eksperimenata. Tri od ovih pet metoda je razvijeno na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu (A, C i D), a dve od te tri su validovane tokom rada na ovoj doktorskoj disertaciji (A i D). Metoda C je ranije uspostavljena. Druge dve metode (B i E) su prethodno razvijene i validovane u Institutu Jožef Stefan u Ljubljani, i u ovom radu primenjene. Metoda A (SPE ekstrakcija uzorka i metoda standardnog dodatka) je korištena za određivanje sadržaja odabranih supstanci pre i posle adsorpcije, koagulacije i hibridnog PAC/CoA procesa, primenjenog za unapređeno prečišćavanje efluenta postrojenja za tretman

otpadnih voda koji je prethodno obrađen postupkom sa aktivnim muljem. Efikasnost nekonvencionalnih tretmana procenjena je uz obogaćivanje uzoraka, ali pri realno mogućim koncentracijama od oko 2 µg/l. B metodom (SPE ekstrakcija uz primenu IS) je određen sadržaj odabranih supstanci u istom efluentu postrojenja za tretman otpadnih voda pre i nakon procesa PAC/UF u uzorcima efluenta koji nisu bili prethodno obogaćeni. C metoda (tečno-tečna ekstrakcija metilen-hloridom i primena internog standarda) je korištena za ispitivanje biodegradacije smeše odabranih supstanci u laboratorijskom test filtru (početne koncentracije supstanci 20 µg/l i 60 µg/l). Metoda D (tečno-tečna ekstrakcija heksanom za benzofenone i metilen-hloridom za kofein uz primenu internog standarda) je korištena za određivanje sadržaja supstanci u rečnoj vodi pre i nakon ispitivanja transporta kroz sediment Dunava ($C_{BP} = 647$ µg/l; $C_{BP-3} = 170$ µg/l; $C_{CF} = 607$ µg/l), kao i pre i posle konvencionalnih (adsorpcija, koagulacija) i nekonvencionalnih procesa (hibridni proces PAC/CoA i hibridni membranski procesi PAC/UF, CoA/UF) ($C_{BP} = 25-39$ µg/l; $C_{BP-3} = 6,3-47,15$ µg/l; $C_{CF} = 28,7-45$ µg/l). Metoda E je korištena za određivanje koncentracije BP pre i nakon procesa fotodegradacije ($C_{BP} = 1$ µg/l i 10 µg/l). Preciznost metode A za niži koncentracioni nivo (0,1 µg/l) iznosi od 2,8% do 10,3%, a za viši koncentracioni nivo (1 µg/l) od 2,4% do 6,7%, za sve supstance. Sistemska greška metode A na nižem koncentracionom nivou (0,1 µg/l) je od 9% do 21%, dok je za viši koncentracioni nivo (1 µg/l) od 0% do 11%, za sve supstance. Preciznost metode D za niži koncentracioni nivo (1 µg/l) iznosi od 3% do 15%, a za viši koncentracioni nivo (30 µg/l) od 1,4% do 13,5%, za sve supstance. Sistemska greška metode D na nižem koncentracionom nivou (1 µg/l) je od 2% do 24% za različite supstance, dok je za viši koncentracioni nivo (30 µg/l) od 4% do 8%.

Rezultati dobijeni za koncentracije odabranih supstanci u lokalno specifičnim matriksima su u skladu sa literaturnim podacima. U efluentu WWTP, BP je izmeren u dva od ukupno tri uzeta uzorka u koncentracijama od 0,146 µg/l i 0,112 µg/l. BP-3 je izmeren u 4 od 5 ispitivanih uzoraka u koncentracijama od 0,00718 µg/l do 0,42 µg/l, dok je CF izmeren u 5 od ukupno 6 ispitivanih uzoraka u opsegu od 0,2 µg/l do 12 µg/l. Što se tiče prisustva supstanci u rečnoj vodi, od ukupno devet merenja, BP je izmeren samo u dva uzorka iznad granice kvantitacije metode, u koncentracijama

0,23 µg/l i 0,95 µg/l. BP-3 je izmeren u jednom od sedam uzoraka u koncentraciji od 0,62 µg/l, dok je u još dva uzorka detektovan njegov trag između granice detekcije i granice kvantitacije metode (tri od sedam uzoraka 0,3 µg/l, 0,45 µg/l). CF je kvantitativno određen u 1 od 7 ispitivanih uzoraka u koncentraciji od 0,7 µg/l. Ovakvi rezultati za reku Dunav, koji su u okviru očekivanih vrednosti ili su čak i niži od koncentracija koje se nalaze u rečnoj vodi širom sveta su posledica pseudoperzistencije ovih jedinjenja, velikog razblaženja otpadnih voda, ali i relativno visokih granica kvantitacije primenjenih analitičkih metoda. Prisustvo sve tri supstance je potvrđeno u lokalno specifičnim matriksima.

Ispitivanje nekonvencionalnih procesa za prečišćavanje efluenta otpadne vode obuhvatilo je adsorpciju, koagulaciju, hibridni proces PAC/CoA i hibridni membranski proces PAC/UF. U procesima adsorpcije, PAC/CoA i PAC/UF korišten je ugalj A (5-20 mg/l), koji se primenjuje u tretmanima otpadnih voda sam, ili u kombinaciji sa membranskim procesom. U koagulacionim procesima korištena su dva koagulant, komercijalni kogulant FeCl_3 (4-10 mg Fe^{3+} /l) i prirodni koagulant na bazi pasulja (0,0375-0,5 ml/l).

Efikasnost PAC/CoA za uklanjanje BP, BP-3 i CF iz efluenta, ispitana je nakon što su odabrani eksperimentalni uslovi za uklanjanje EfOM pri različitim dozama uglja A (5 – 20 mg/l), komercijalnog koagulanta FeCl_3 (doza 4-10 mg Fe^{3+} /l) i prirodnog koagulanta na bazi pasulja (0,0375-0,5 ml/l). Adsorpcijom je utvrđeno da efikasnost uklanjanja EfOM raste sa porastom doze uglja A. Efikasnost uklanjanja EfOM pri najvećoj dozi uglja A od 20 mg/l je 16% na osnovu merenja HPK i 23% na osnovu merenja UV apsorbancije na 254 nm, dok je uklanjanje EfOM pri dozi uglja A od 5 mg/l 1% na osnovu merenja HPK i 2,5 % na osnovu merenja UV apsorbancije na 254 nm. Najveća efikasnost prirodnog koagulanta je postignuta pri dozi od 0,0375 ml/l i iznosi 12%, na osnovu merenja HPK. Komercijalni koagulant FeCl_3 se pokazao efikasnijim u uklanjanju EfOM od prirodnog koagulanta. Sa porastom doze koagulanta FeCl_3 efikasnost uklanjanja EfOM raste. Na osnovu merenja i HPK i UV apsorbancije na 254 nm ona iznosi 27%, za dozu 4 mg Fe^{3+} /l. Na osnovu ovakvih rezultata odabrane su doze uglja A 5 mg/l i 20 mg/l, i prirodnog koagulanta od 0,0375 ml/l za PAC/CoA hibridni proces pri različitim načinima doziranja uglja i koagulanta.

PAC/CoA procesom je utvrđeno da se uklanja znatno više EfOM nego zasebnim procesima adsorpcije i koagulacije, a da redosled doziranja koagulanta i uglja nema značaj, što je u skladu sa literaturom. Ovakvi eksperimentalni uslovi u hibridnom PAC/CoA procesu, pri dozama uglja A od 5 mg/l i 20 mg/l, FeCl₃ od 4 mg Fe³⁺/l i dozi prirodnog koagulanta od 0,0375 ml/l primenjeni su za ispitivanje uklanjanja odabranih supstanci, pri simultanom doziranju uglja i koagulanata. Efluent WWTP je prethodno obogaćen BP, BP-3 i CF, a njihov sadržaj je u koncentracijama od 0,96 µg/l do 2 µg/l.

Adsorpcijom se iz efluenta otpadne vode mogu efikasno ukloniti BP, BP-3 i CF. Benzofenoni se uklanjaju >84% pri nižoj (5 mg/l), a pri višoj dozi uglja od 20 mg/l uklanjanje je iznosilo >94% za BP i >89% za BP-3. Polarni kofein se sa dozom uglja od 5 mg/l uklanja oko 47%, a povećanjem doze na 20 mg/l dobijena je visoka efikasnost uklanjanja (84%).

Koagulacija komercijalnim koagulantom (4 mg Fe³⁺/l) i prirodnim koagulantom (0,0375 ml/l) na bazi pasulja se pokazala neefikasnom za sve supstance u efluentu otpadne vode (efikasnost uklanjanja <20%).

Hibridni PAC/CoA sa ugljem A (5 i 20 mg/l) i prirodnim koagulantom (0,0375 ml/l), ili komercijalnim koagulantom (4 mg Fe³⁺/l) ne umanjuje efikasnost adsorpcije pri dozi uglja A od 20 mg/l, ali pri nižoj dozi od 5 mg/l ima značajnih razlika kod prirodnog koagulanta. Uklanjanje svih odabranih supstanci u hibridnom procesu sa većom dozom uglja i u slučaju oba koagulanta je >88%.

Hibridni membranski proces PAC/UF (*dead-end*) testiran je u filtracionim ciklusima od po 30 min i pri pri fluksu od 80 l/h/m². Obogaćivanje matriksa u ovom slučaju nije rađeno, pa je sadržaj BP-3 u efluentu iznosio 7,17 ng/l, a CF 348 ng/l. Tokom ultrafiltracije otpadne vode bez dodatka uglja A, pri fluksu od 80 l/h/m², utvrđena je sorpcija BP-3 (47%, RSD=52%, n=3) i CF (>99,95%) na ultrafiltracionoj membrani. Dobijena je visoka efikasnost PAC/UF za uklanjanje BP-3 (>68%) i CF (>99,95%) pri dozi uglja od 20 mg/l. Tokom UF i PAC/UF procesa, nakon svakog ciklusa permeabilnost se značajno smanjila, ali je intenzivnim pranjem nakon svakog ciklusa ponovo vraćena na početnu vrednost. To potvrđuje uticaj taloženja EfOM na

membrani na sorpciju supstanci na ultrafiltracionom membranskom materijalu.

Organski mikropolutanti sa netretiranom i/ili nedovoljno tretiranom otpadnom vodom dospevaju u površinske vode i tu može doći do fizičko-hemijske razgradnje (oksidacija, fotoliza) ili biorazgradnje, ali i sorpcije na sedimentima, a ukoliko prirodni uslovi dozvoljavaju, i do prodora kroz slojeve akvifera u podzemne vode. Sorpcija na sedimentu kao i biodegradacija imaju važnu ulogu u transportu organskih mikropolutanata, što je potvrđeno u ovoj doktorskoj disertaciji. **Ispitivanjem biodegradacije BP, BP-3 i CF** u prisustvu često detektovanog CBZ u rečnoj vodi primenom laboratorijskog test filtra ($C_0 = 20 \mu\text{g/l}$ i $60 \mu\text{g/l}$) uočeno je njihovo efikasno uklanjanje (90-99%). Konstante brzine biodegradacije za BP, BP-3 i CF su iznosile $0,5 \text{ h}^{-1}$, $0,33 \text{ h}^{-1}$ i $0,29 \text{ h}^{-1}$, na osnovu čega je zaključeno da su sve supstance biodegradabilne. Uticaj adsorpcije je bio isključen upotrebom inertne kolonske ispune (čelična kolona punjena kvarcnim peskom) koja je istovremeno poslužila kao nosač za razvoj biofilma pri recirkulaciji rečne vode u filtru. Paralelno sa ispitivanjem biodegradacije, ispitivana je i toksičnost smeša pre i nakon laboratorijskog testa pomoću dva standardna testa: akutni test toksičnosti pomoću *Daphnia magna* (imobilizacija) i pomoću *Vibrio fischeri* (inhibicija bioluminiscencije). Testovi toksičnosti pokazali su značajno smanjenje ukupne toksičnosti smeša tokom laboratorijskog testa. Rezidualna toksičnost u odnosu na *D. magna* može biti posledica nedetektovanih transformacionih produkata. **Ispitivanje transporta BP, BP-3 i CF** kroz sediment Dunava kolonskim testovima (brzina filtracije $0,1 \text{ m/h}$, $C_0 = 171 \mu\text{g/l} - 647 \mu\text{g/l}$) utvrđeno je da sediment Dunava predstavlja efikasnu barijeru za benzofenone, najverovatnije usled intenzivne biorazgradnje praćene sorpcijom, dok CF lako prolazi kroz sediment zbog svoje mobilnosti ($\log K_{ow} -0,07$).

Fotodegradacija se u procesima prečišćavanja komunalne otpadne vode može dešavati pri dezinfekciji UV zračenjem u završnoj obradi, dok se u obradi rečne vode, ona može koristiti u fazi preoksidacije, ili primenom dezinfekcije na vodozahvatu. Uprkos poznatoj otpornosti BP na UV zračenje, u ovoj doktorskoj disertaciji potvrđeno je da se on može uspešno razgraditi u rastvoru koji je intenzivno zračen tokom 4 sata u šaržnom reaktoru, što je u skladu sa literaturom. Uklonjeno je 56% BP u rastvoru

MilliQ vode pri koncentraciji 1 µg/l dok je sa višom inicijalnom koncentracijom BP od 10 µg/l uklonjeno 45%. Dodatak smeše anjona u vodu izazvao je smanjenje degradacije BP na nižem koncentracionom nivou za 20%, dok je dodatak DOC surogata stimulusao razgradnju BP u MilliQ vodi (uklanjanje 80%). Iako primenjeno UV zračenje nije bilo realno za dezinfekciju u tretmanima voda, rezultati su pokazali značaj detaljnije procene kvaliteta vode, u smislu strukture i sastava DOC, kada je izložena UV zračenju.

Jedan od scenarija obrade direktno zahvaćene rečne vode predstavljaju **nekonvencionalni hibridni procesi** adsorpcije/koagulacije (PAC/CoA), adsorpcije/ultrafiltracije (PAC/UF), kao i koagulacije/ultrafiltracije (CoA/UF). Pri membranskim hibridnim procesima se simultano odigrava dezinfekcija ultrafiltracijom i uklanjanje mikropolutanata, odnosno organskih materija primenom uglja i koagulantata. U radu je ispitana efikasnost ovih procesa za uklanjanje odabranih supstanci. Što se tiče **konvencionalnih procesa** za obradu rečne vode, ispitani su adsorpcija na dva aktivna uglja u prahu (PAC B i PAC C) i koagulacija komercijalnim koagulantom BOPAC[®].

Da bi se odredili eksperimentalni uslovi za ispitivanje efikasnosti uklanjanja supstanci PAC/CoA procesom, prvo su urađeni eksperimenti sa ciljem određivanja doza uglja B i C (doze uglja B i C: 2, 5 i 10 mg/l) i koagulantata (doze BOPAC[®]: 1, 2, 5 i 10 mg Al³⁺/l) za dalji rad. To je sprovedeno merenjem sadržaja POM pre i posle zasebnih procesa adsorpcije i koagulacije. Zahtevani kriterijum bio je postizanje zadovoljavajućeg kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM (izraženog preko utroška KMnO₄, koji iznosi 8 mg KMnO₄/l). Efikasnost uklanjanja POM izražena je preko utroška kalijum-permanganata u kiseloj sredini (UKP) ili merenjem UV apsorbancije na 254 nm.

Adsorpcionim testom je utvrđeno da nijedna od doza uglja B nije dovoljna za postizanje kriterijuma kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM (izražen preko utroška KMnO₄ koji iznosi 8 mg KMnO₄/l). Sa porastom doze uglja B, nije primećen značajan porast uklanjanja POM. Koncentracija POM se smanjila pri dozi uglja B od 2 mg/l za 41%. Doza uglja B od 5 mg/l smanjila je koncentraciju POM za 47%, a doza uglja B od 10 mg/l za 50% u

odnosu na početni sadržaj POM. Ugalj C se pokazao efikasnijim u odnosu na ugalj B za uklanjanje POM. Već sa najmanjom dozom uglja C od 2 mg/l, postiže se ciljna vrednost utroška KMnO_4 od 8 mg KMnO_4 /l, a to se može objasniti većom površinom ($1357 \text{ m}^2/\text{g}$) uglja C u odnosu na komercijalni ugalj B ($734 \text{ m}^2/\text{g}$). Koagulacija je efikasnija u odnosu na adsorpciju u pogledu postizanja zahtevanog kriterijuma kvaliteta vode za piće sa aspekta sadržaja POM. Efikasnost koagulacije za doze koagulantata od 1, 2, 5 i 10 mg Al^{3+} /l je od 63% do 66%. Pomenuti kriterijum je zadovoljen nakon svih primenjenih doza koagulantata. Hibridni proces PAC/CoA je pri različitim dozama koagulantata (BOPAC[®]) i uglja B (1 mg Al^{3+} /l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al^{3+} /l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al^{3+} /l / 5 mg PAC/l; 5 mg Al^{3+} /l / 5 mg PAC/l;) pokazao veću efikasnost u uklanjanju POM od zasebnog adsorpcionog procesa u većini slučajeva, dok je efikasnost zasebne koagulacije umanjena u većem broju eksperimenata. U odnosu na rezultate samog koagulacionog testa, hibridni procesi nisu uvek bolje rešenje. Isti ili bolji kvalitet vode u pogledu sadržaja POM se dobija u slučaju odnosa koagulantata/uglja B 2 mg Al^{3+} /l / 2 mg PAC/l i 5 mg Al^{3+} /l / 5 mg PAC/l. Hibridni proces PAC/CoA, pri različitim dozama koagulantata (BOPAC[®]) i uglja C (1 mg Al^{3+} /l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al^{3+} /l / 2 mg PAC/l; 2 mg Al^{3+} /l / 5 mg PAC/l) ne doprinosi boljem uklanjanju POM u odnosu na zasebne procese adsorpcije i koagulacije. Na osnovu ovih eksperimenata za ispitivanje hibridnog procesa PAC/CoA za uklanjanje BP, BP-3 i CF odabrana je doza BOPAC[®] od 2 mg Al^{3+} /l, čijom upotrebom se na osnovu utroška KMnO_4 uklanja do 65% POM. Odabrana doza za ugljeve B i C je 2 mg/l, čijom upotrebom se na osnovu utroška KMnO_4 uklanja oko 40% i 60% POM, redom.

Koncentracioni opseg BP, BP-3 i CF u početnom rastvoru za koji je testirana efikasnost navednih procesa i za uklanjanje odabranih supstanci bio je od 12 do 47,5 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Zasebnom adsorpcijom na aktivnom uglju u prahu B uklanjanje supstanci iznosilo je za BP 39%, BP-3 >99% i CF 5%, dok je adsorpcijom na uglju C uklanjanje za BP 94%, za BP-3 95% i za CF 68%. Ispitivanje efikasnosti uklanjanja supstanci na uglju B je rađeno u letnjem periodu, dok je za ugalj C rađeno u jesenjem periodu, usled različitog kvaliteta vode, u smislu strukture POM nije relevantno njihovo međusobno poređenje.

Zasebno koagulacijom je tokom letnjeg perioda efikasnost uklanjanja BOPAC[®] (2 mg Al³⁺/l) iznosila 25% za BP, 93% za BP-3 i 45% za CF, dok je u jesenjem periodu efikasnost za BP iznosila 3%, za BP-3 25% i CF 68%.

Hibridnim procesom PAC/CoA sa ugljem B (2 mg/l) i koagulantom BOPAC[®] (2 mg Al³⁺/l) za BP je uočen izražen uticaj kompeticije ili blokiranja pora POM iz rečne vode tokom sukcesivnog dodavanja prvo uglja B, a zatim koagulanta. Efikasnost uklanjanja BP je 92%. Tokom sukcesivnog doziranja prvo koagulanta, a zatim uglja B i tokom simultanog doziranja koagulanta i uglja B, efikasnost uklanjanja BP je 23% i 20%, redom. BP-3 se efikasno uklanjao tokom svih procesnih kombinacija ugljem B (87-93%), dok je za CF efikasnost iznosila od 0-12%. Hibridni procesi su se pokazali efikasniji pri primeni uglja C. U slučaju BP, efikasnost je iznosila 81-90%. Za CF ona je bila nešto viša nego u slučaju uglja B (17-27%), dok je za BP-3 efikasnost u slučaju sukcesivnog doziranja prvo koagulanta, a zatim uglja C iznosila 73%, a simultanim doziranjem postignuto je uklanjanje 71% BP-3. Najveće uklanjanje BP-3 od 96%, postignuto je sukcesivnim doziranjem prvo uglja C, a zatim koagulanta. Utvrđeno je da efikasnost uklanjanja supstanci zavisi od vrste uglja, u nekim slučajevima se pokazalo i od redosleda doziranja koagulanta i uglja. Takođe, vremenska promenljivost strukture POM može imati uticaj, pa je za finu optimizaciju procesa nužno dalje detaljno ispitivanje.

Efikasnost hibridnih membranskih procesa (PAC/UF i CoA/UF) ispitivana je pri koncentracionom opsegu odabranih supstanci od 6,3 µg/l do 36,4 µg/l. Filtracioni ciklusi su trajali 30 min, pri fluksu od 130 l/h/m². Filtracija je rađena u *dead-end* modu. Primenjena doza uglja C je 2 mg/l, a BOPAC[®] 3 mg Al³⁺/l prilikom ispitivanja procesa CoA/UF u rečnom matriksu. CoA/UF se pokazao efikasnim za uklanjanje benzofenona (69-96%), dok je u slučaju CF neefikasan (12% uklanjanja tokom prvog ciklusa i 4% nakon drugog). Ispitivanje doprinosa sorpcije na membranskom materijalu pri ultrafiltraciji koja je sporedni, ali važan efekat, ukazuje da je iz rečnog matriksa preliminarnim ispitivanjima postignuto uklanjanje >82% benzofenona, dok je u slučaju CF uklanjanje iznosilo 1% nakon prvog ciklusa i 4% nakon drugog filtracionog ciklusa, što je u skladu sa literaturom. PAC/UF proces je uklonio 92% BP i BP-3. Uklanjanje CF iz rečne vode PAC/UF procesom je 12% tokom prvog ciklusa, dok je nakon drugog

ciklusa eksperimenata efikasnost iznosila 74%. To se može objasniti formiranjem sloja uglja i prirodnih organskih materija na površini membrane koji možda služi kao sekundarna barijera i time smanjuje koncentraciju CF u permeatu. Kako bi se ispitaio uticaj matriksa paralelno su rađeni eksperimenti PAC/UF i u dehlorisanoj česmenkoj vodi. Za benzofenone i CF dobijena je visoka efikasnost uklanjanja (>89%). Visoka efikasnost uklanjanja za kofein je verovatno posledica izostanka efekata kompeticije, odnosno blokiranja pora uglja koji se mogu desiti u rečnoj vodi. Hibridni procesi PAC/UF i CoA/UF kao mogući scenario tretmana u obradi rečne vode su efikasni u uklanjanju supstanci sa visokim log Kow. U slučaju CF, hibridni membranski proces sa ugljem C se pokazao efikasnijim, ali evidentan uticaj matriksa na njegovo uklanjanje, ukazuje na potrebu daljih istraživanja uticaja matriksa.

6. Literatura

Acero J. L., Benitez F. T., Teva F., Leal A. I. (2010) Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, **163**, 264–272.

Acero J. L., Benitez F. T., Real F. J., Teva F. (2012) Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. *Chemical Engineering Journal*, **210**, 1–8.

Al-Qaim, F. F., Jusof, S. H., Abdullah, M. P., Mussa, Z. H., Tahrim, A. T., Khalik, W. M. A.W. M., Othman, M. R. (2017) Determination of caffeine in surface water using solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **21**, 95-104.

Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling E. L., Ruhl, A. S., Sperlich, A., Jekel, M. (2015) Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater, *Chemosphere*, **125**, 198-204.

Amy G., Cho J. (1999) Interaction between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling. *Water Science and Technology*, **9**, 131-139.

APHA (2012), Standardne metode za ispitivanje vode i otpadne vode, 20th ed, APHA, AWWA, WEF, *American Public Health Association*, Washington DC.

Apostolović T., Tričković J., Kragulj Isakovski M., Tubić A., Dalmacija B, Agbaba J. (2018) Ispitivanje sorpcione kinetike hlorovanih fenola na aluvijalnom nanosu reke Dunav / Investigation of chlorinated phenols sorption kinetics on the alluvial sediment of the Danube river. *Voda i sanitarna tehnika*, **1**, 17-26.

Baker, D. R., Kasprzyk-Hordern, B. (2013) Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: new developments. *Science of the Total Environment*, **454–455**, 422-456.

Badia-Fabregat, M., Rodríguez-Rodríguez, C. E., Gago-Ferrero, P., Olivares, A., Piña, B., Díaz-Cruz, M. S., Caminal, G. (2012) Degradation of UV filters in sewage sludge and 4-MBC in liquid medium by the ligninolytic fungus *Trametes versicolor*. *Journal of Environmental Management*, **104**, 114-120.

Balmer, M. E., Buser, H-R., Müller, M. D., Poiger, T. (2005) Occurrence of Some Organic UV Filters in Wastewater, in Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes. *Environmental Science and Technology*, **39**, 953-962.

Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., Park, H. S. (2011) Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, **409**, 4351-4360.

Bertelkamp, C., Reungoat, J., Cornelissen, E. R., Singhal, N., Reynisson, J., Cabo, A. J., van der Hoek, J. P., Verliefde, A. R. D. (2014) Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: A laboratory column study. *Water Research*, **52**, 231-241.

Bhuptawat, H., Folkard, G. K., Chaudhari, S. (2007) Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 477-482.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H. (2012) Removal of Micropollutants in Municipal Wastewater Treatment Plants by Powder-Activated Carbon. *Water Science and Technology*, **66**, 2115-2121.

Bogunović M., Knežević V., Simeunović J., Teodorović I., Ivančev-Tumbas I. (2017) Biodegradation of a mixture of benzophenone, benzophenone-3, caffeine and carbamazepine in a laboratory test filter. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **82 (12)**, 1445-1459.

Boleda, M. R., Galceran, M. T., Ventura, F., (2011) Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environmental Pollution*, **159**, 1584-1591.

Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Matsuura, T., (2009) A Review of The Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal. *Desalination*, **239**, 229-246.

Bond T., Goslan E. H, Jefferson B., Roddick F., Fan L., Parsons S. A. (2009) Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Water Research*, **43**, 2615-2622.

Börnack H. (1998) Aromatic amines in the River Elbe - Development of analytical method and investigation into the behaviour during drinking water treatment, University of Technology, Dresden, 23–49.

Börnack H., Eppinger P., Grischek T., Worch E. (2001) Simulation of biological degradation of aromatic amines in river bed sediments. *Water Research*, **35**, 619.

Bourgin M., Beck B., Boehler M., Borowska E., Julian J., Salhi E., Teichler R., Gunten U., Siegrist H., Mc Ardell C. (2018) Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, **129**, 486-498.

Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., Buser, H. R. (2003) Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science and Technology*, **37**, 691-700.

Bulloch, D. N., Nelson, E. D., Carr, S. A., Wissman, C. R., Armstrong, J. L., Schlenk, D., Larive, C. K. (2015) Occurrence of halogenated transformation products of selected pharmaceuticals and personal care products in secondary and tertiary treated wastewaters from Southern California. *Environmental Science and Technology*, **49**, 2044-2051.

Canonica S., Meunier L., von Gunten U. (2008) Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*, **42**, 121-128.

Cantwell M. G., Katz D. R., Sullivan J. C., Borci T., Chen R. F. (2016) Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary. *Marine Pollution Bulletin*, **108**, 321-324.

- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M. (2005) Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, **39**, 4790-4796.
- Celano, R., Piccinelli, A. L., Campone, L., Rastrelli, L. (2014) Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction prior to ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, **1355**, 26-35.
- Česen, M., Heath, D., Krivec, M., Košmrlj, J., Kosjek, T., Heath, E. (2018) Seasonal and spatial variations in the occurrence, mass loadings and removal of compounds of emerging concern in the Slovene aqueous environment and environmental risk assessment. *Environmental Pollution*, **242**, 143-154.
- Česen M., Ahel M., Terzić S., Heath D. J., Heath E. (2019) The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river. *Science of the Total Environment*, **650**, 2446–2453.
- Chen S., Hoffman M. Z., Parsons G. H. (1975) Reactivity of the carbonate radical toward aromatic compounds in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1911-1912.
- Chen, D. Y., Guo, X. F., Hong, W., Zhang, H. S. (2015) The natural degradation of benzophenone at low concentration in aquatic environments. *Water Science and Technology*, **72**, 503-509
- Chevalier J., Harscoet E., Keller M., Pandard P., Cachot J., Grote M. (2015) Exploration of Daphnia behavioral effect profiles induced by a broad range of toxicants with different modes of action. *Environmental Toxicology Chemistry*, **34**, 1760-1769.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, S. H. (2008) Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 38-43.

Chon K., Cho J., Shon H. K. (2013) A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. *Bioresource Technology*, **141**, 109–116.

Cuderman, P., Heath, E. (2007) Determination of UV filters and antimicrobial agents in environmental water samples. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **387**, 1343-1350.

Dafouz, R., Cáceres, N., Rodríguez-Gil, J. L., Mastroianni, N., López de Alda, M., Barceló, D., de Miguel, A. G., Valcárcel, Y. (2018) Does the presence of caffeine in the marine environment represent an environmental risk? A regional and global study. *Science of the Total Environment*, **615**, 632-642.

D'Alessio, M., Yoneyama, B., Ray, C. (2015) Fate of selected pharmaceutically active compounds during simulated riverbank filtration. *Science of the Total Environment*, **505**, 615-622.

Daneshvar, A., Aboulfadl, K., Viglino, L., Broséus, R., Sauvé, S., Madoux-Humery, A-S., Weyhenmeyer, G. A., Prévost, M. (2012) Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere*, **88**, 131-139.

Diaz-Cruz, M. S., Gago-Ferrero P., Llorca M., Barceló D. (2012) Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **402**, 2325–2333.

Diaz-Cruz, M. S., Molins-Delgado, D., Serra-Roig, M. P., Kalogianni, E., Skoulikidis, N. T., Barceló, D. (2019) Personal care products reconnaissance in EVROTAS river (Greece): Water-sediment partition and bioaccumulation in fish. *Science of the Total Environment*, **651**, 3079-3089.

Dimkić M. (2007) Samoprečišćavajući efekti filtracije podzemnih voda, 41-106.

DIN (2005) Products used for treatment of water intended for human consumption. Inorganic supporting and filtering materials. Metod of test; German version EN 12902:2004 Berlin: DIN Deutsches institut for Normung e.V.

Dodd, M. C., Buffle, M. O., von Gunten, U. (2006) Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, **41**, 1969-1977.

Edwards, Q. A., Kulikov, S. M., Garner-O'Neale, L. D. (2015) Caffeine in surface and wastewaters in Barbados, West Indies. *Springer Plus*, **4** (57), 1-12.

Ekpeghere, K. I., Kim, U. J., O, S. H., Kim, H. Y., Oh, J. E. (2015) Distribution and seasonal occurrence of UV filters in rivers and wastewater treatment plants in Korea. *Science of the Total Environment*, **542**, 121-128.

Emel'yanenko V., Verevkin S. (2008) Thermodynamic properties of caffeine: Reconciliation of available experimental data. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **12**, 1661-1665.

EC (2009) Regulation No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products, Official journal of European Union. Annex VI: List of UV filters allowed in cosmetic products.

European Food Safety Authority (EFSA) (2015), Scientific Opinion on the safety of caffeine.

Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K., Lambropoulou, D. A. (2015) Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. *Science of the Total Environment*, **505**, 905–926.

EWG (2018) <https://www.ewg.org/sunscreen/report/the-trouble-with-sunscreen-chemicals/> pristupljeno 12.10.2018.

Fabiani P. Menezes, Rosane S. Da Silva (2017) in *Reproductive and Developmental Toxicology (Second Edition)*, Poglavlje 22: Caffeine 399-408.

Fernandez, C., Gonzalez-Doncel, M., Pro, J., Carbonell, G., Tarazona, J. V. (2010) Occurrence of Pharmaceutically Active Compounds in Surface Waters of the Henares-Jarama-Tajo River System (Madrid, Spain) and a Potential Risk Characterization. *Science of the Total Environment*, **408**, 543-551.

Fent, K., Kunz, P. Y., Zenker, A., Rapp, M. (2010) A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Marine Environmental Research*, **69**, S4-S6.

Fram, M. A., Belitz, K (2011) Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*, **409**, 3409-3417.

Gago-Ferrero P., Díaz-Cruz S., Barceló D. (2011) Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* **84**, 1158–1165.

Gago-Ferrero, P., Badia-Fabregat, M., Olivares, A., Piña, B., Blánquez, P., Vicent, T., Caminal, G., Díaz-Cruz, M. S, Barceló, D. (2012) Evaluation of fungal- and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. *Science of the Total Environment*, **427–428**, 355-363.

Gago-Ferrero, P., Mastroianni N., Díaz-Cruz, M. S, Barceló, D. (2013) Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters and wastewaters by on-line solid phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1294**, 106-116.

Gajewska, M., Paini, A., Benito, J. V. S., Burton, J., Worth, A., Urani, C., Briesen, H., Schramm, K.-W. (2015) In vitro-to-in vivo correlation of the

skin penetration, liver clearance and hepatotoxicity of caffeine. *Food and Chemical Toxicology*, **75**, 39-49.

Garcia-Ivars J., Durá-María J., Moscardó-Carreño C., Carbonell-Alcaina C., Alcaina-Miranda M. I., Iborra-Clar M. I. (2017) Rejection of trace pharmaceutically active compounds present in municipal wastewaters using ceramic fine ultrafiltration membranes: Effect of feed solution pH and fouling phenomena. *Separation and Purification Technology*, **175**, 58–71.

Gil, J. L. R., Cáceres, N., Dafouz, R., Valcárcel, Y. (2018) Caffeine and paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of the Total Environment*, **612**, 1058-1071.

Giokas, D. L., Salvador, A., Chisvert, A. (2007) UV filters: from sunscreens to human body and the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **26**, 360-374.

Godfrey, E., Woessner, W., Benotti, M., (2007) Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. *Ground Water*, **45** (3), 263–271.

Gracia-Lor, E., Martinez, M., Sancho, J. V., Penzuela, G., Hernandez, F. (2012) Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, **99**, 1011-1023.

Gracia-Lor, E., Rousis, N. I., Zuccato, E., Bade, B., Baz-Lomba, J. A., Castrignanò, E., Causanilles, A., Hernández, F., Kasprzyk-Hordern, B., Kinyua, J., McCall, A-K., Van Nuijs, A. L. N., Plósz, B. G., Ramin, P., Ryu, Y., Santos, M. M., Thomas, K., de Voogt, P., Yang, Z., Castiglioni, S. (2017) Estimation of caffeine intake from analysis of caffeine metabolites in wastewater. *Science of the Total Environment*, **609**, 1582-1588.

Greenhagen A. M., Lenczewski M. E., Carroll M. (2014) Natural attenuation of pharmaceuticals and an illicit drug in a laboratory column experiment. *Chemosphere*, **115**, 13–19.

Grujić Letić N., Milanović M., Milić N., Vojinović Miloradov M., Radonjić J., Mihajlović I., Turk Sekulić M. (2015) Determination of Emerging Substances in the Danube and Potential Risk Evaluation, *Clean – Soil, Air, Water*, **43**, 731–738.

Heberer T., Reddersen K., (2001) Occurrence and fate of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin as an example for urban ecosystems. Proceedings of the Second International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water October 9–11, Minneapolis, USA.

Hebig, K. H., Groza, L. G., Sabourin, M. J., Scheytt, T. J., Ptacek, C. J. (2017) Transport behavior of the pharmaceutical compounds Carbamazepine, Sulfamethoxazole, Gemfibrozil, Ibuprofen, and Naproxen, and of the lifestyle drug Caffeine in saturated laboratory columns. *Science of The Total Environmen.*, **590–591**, 708-719.

Hiscock, K. M., Grischek, T. (2002) Attenuation of groundwater pollution by bank filtration, *Journal of Hydrology*, **266 (3-4)**, 139-144.

Hu Z., Si X., Zhang Z., Wen X. (2014) Enhanced EDCs removal by membrane fouling during the UF process. *Desalination*, **336**, 18–23.

Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A., von Gunten, U. (2005) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environmental Science and Technology*, **39**, 4290-4299.

Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2011) Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, **45**, 1432-1442.

ISO 10381-2:2002 (2002) Soil quality - Sampling - Part 2: Guidance on sampling techniques.

ISO 11348-3:2007-ISO (2007) Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) – Part 3: Method using freeze-dried bacteria.

ISO 18512:2007 (2007) Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.

ISO 6341-ISO (2012) Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test.

Ivančev-Tumbas I., Bogunović M., Česen M., Tubić A., Heath E. (2018) Influence of water matrix on benzophenone degradation by UV-irradiation. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **83** (0), 1-10.

Jelić, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D. (2011) Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, **45**, 1165-1176.

Jeon, H. J., Sarma, S. N., Kim, Y. J., Ryu, J. C. (2008) Toxicokinetics and metabolisms of benzophenone-type UV filters in rats. *Toxicology*, **248**, 89-95.

Kameda, Y., Kimura, K., Miyazaki, M. (2011) Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. *Environmental Pollution*, **159**, 1570-1576.

Kapelewska, J., Kotowska, U., Karpińska, J., Kowalczyk, D., Arciszewska, A., Świryo, A. (2018) Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. *Microchemical Journal*, **137**, 292-301.

Kasichayanula, S., House, J.D., Wang, T., Gu, X. (2005) Simultaneous analysis of insect repellent DEET, sunscreen oxybenzone and five relevant metabolites by reversed phase HPLC with UV detection, application to an in vivo study in a piglet model. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **822**, 271-277.

Kasprzyk-Horderna, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009) The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit

drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, **43**, 363-380.

Kibuy, F. A., Gall, H. E., Elkin, K. R., Ayers, B., Veith, T. L., Miller, M., Jacob, S., Hayden, K. R., Watson, J. E., Elliott, H. A. (2019) Fate of pharmaceuticals in a spray-irrigation system: From wastewater to groundwater. *Science of the Total Environment*, **654**, 197–208.

Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P. G., Park J. (2007) Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, **33**, 370-375.

Kim, S., Choi, K. (2014) Occurrences, toxicities, and ecological risks of benzophenone-3, a common component of organic sunscreen products: A mini-review. *Environment International*, **70**, 143-157.

Kimura K., Amy G., Drewes J., Heberer T., Kim T., Watanabe Y. (2003a) Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation or rejection an artifact leading to overestimation or rejection. *Journal of Membrane Science*, **221**, 89-101.

Kimura K., Amy G., Drewes J., Watanabe Y. (2003b) Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, **227**, 113-121.

Knappe D. R. U., Matsui Y., Snoeyink V. L., Roche P., Prados M. J., Bourbigot M.-M. (1998) Predicting the capacity of powder activated carbon for trace organic compounds in natural waters. *Environmental Science Technology*, **11**, 1694–1698.

Knee K. L., Gossett R., Boehm A. B., Paytan A. (2010) Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Marine Pollution Bulletin*, **60**, 1376–1382.

König, M., Escher, B.I., Neale, P.A., Kraus, M., Hischerova, K., Novak, J., Teodorovic, I. Schulze, T., Seidensticker, S., Hashimi, K.M.A., Ahlheim, J., Brack, W. (2017) Impact of untreated wastewater on a major European river evaluated with a combination of in vitro bioassays and chemical analysis *Environmental Pollution*, **220**, 1220-1230.

K'oreje, K. O, Kandie, K. J, Vergeynst, L., Abira, M. A., Van Langenhove, H., Okoth, M., Demeestere, K. (2018) Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya. *Science of the Total Environment*, **637-638**, 336-348.

Kosjek T., Andersen H. R., Kompare B., Ledin A., Heath E. (2009) Fate of carbamazepine during water treatment. *Environmental Science Technology*, **43(16)**, 6256-61.

Kosma, C. I., Lambropoulou, D. I., Albanis, T. A. (2010) Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 804-817.

Kosma, C. I., Lambropoulou, D. I., Albanis, T. A. (2014) Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, **466-467**, 421-438.

Kotnik K. (2016) Occurrence, fate and toxicity of benzophenone derived compounds in the aqueous environment, Doktorska disertacija, Jožef Stefan International Postgraduate School, Ljubljana, Slovenija.

Kotnik K., Kosjek T., Krajnc U., Heath E. (2014) Trace analysis of benzophenone-derived compounds in surface waters and sediments using solid-phase extraction and microwave-assisted extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **406**, 3179–3190.

Kotnik, K., Kosjek, T., Zegura, B., Filipi, M., Heath, E. (2016) Photolytic fate and genotoxicity of benzophenone-derived compounds and their

photodegradation mixtures in the aqueous environment. *Chemosphere*, **147**, 114-123.

Kovačević S., Radišić M., Laušević M., Dimkić M. (2017) Occurrence and behavior of selected pharmaceuticals during riverbank filtration in the Republic of Serbia. *Environmental Science Pollution Research*, **24**, 2075–2088.

Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A. (2013a) Elimination of Micropollutants During Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. *Environmental Science and Technology*, **47**, 7899-7908.

Kovalova L., Knappe D. R. U., Lehnberg K., Kazner C, Hollender J. (2013b) Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environmental Science Pollution Research*, **20**, 3607-3615.

Krzeminski P., Schwermer C., Wennberg A., Langford K., Vogelsang C. (2017) Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **323**, 166–176.

Kunisue, T., Chen, Z., Louis, G. M., Sundaram, R., Hediger, M. L., Sun, L., Kannan, K. (2012) Urinary Concentrations of Benzophenone-type UV Filters in U.S. Women and Their Association with Endometriosis. *Environmental Science and Technology*, **46**, 4624-4632.

Laîné, J. M., Vial, D., Moulart, P. (2000) Status after 10 years of operation overview of UF technology today. *Desalination*, **131**, 17-25.

Langford, K. H., Reid, M. J., Fjeld, E, Øxnevad, S., Thomas, K. V (2015) Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environment International*, **80**, 1-7.

Leovac A., Kerkez Đ., Bogunović M., Jović B., Tubić A., Molnar J., Ivančev-Tumbas I. (2013) Seasonal variations of natural organic matter adsorption onto activated carbons. 6th Symposium Chemistry and

Environmental Protection EnviroChem with international participation, 21-24. Maj, Vršac, Srbija, 176-177.

Leovac Maćerak A., Ivančev-Tumbas I., Börnick H., Ilić G., Kragulj Isakovski M., Maletić S. (2019) Assessment of the retardation of selected herbicides onto Danube sediment based on small column tests. *Journal of Soils and Sediments*, **19**, 964–972.

Lerch, A., Panglisch, S., Buchta, P., Tomita, Y., Yonekawa, H., Hattori, K., Gimbel, R. (2005) Direct river water treatment using coagulation/ceramic membrane microfiltration. *Desalination*, **179**, 41-50.

Leung, H. W., Jin, L., Wei, S., Tsui, M. M. P., Zhou, B., Jiao, L., Cheung, P. C., Chun, Y. K., Murphy, M. B., Lam, P. K. S. (2013) Pharmaceuticals in tap water: human health risk assessment and proposed monitoring framework in China. *Environmental Health Perspectives*, **121**, 839–846.

Li, W., Nanaboina, V., Zhou, Q., Korshin, G. V. (2012) Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Research*, **46**, 403-412.

Li Y., Qiao X., Zhou C., Zhang Y., Fu Z., Chen J. (2016) Photochemical transformation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite in surface freshwater and seawater. *Chemosphere*, **153**, 494-499.

Li, W. L., Zhang, Z. F., Ma, W. L., Liu, L. Y., Song, W. W., Li, Y. F. (2018) An evaluation on the intra-day dynamics, seasonal variations and removal of selected pharmaceuticals and personal care products from urban wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*, **640-641**, 1139-1147.

Lin A. Y. C., Lin C. F, Tsai Y. F, Lin H. H. H, Chen J., Wang X. H., Yu T. H (2010) Fate of selected pharmaceuticals and personal care products after secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Water Science and Technology*, **62.10**, 2450-2458.

Lin, A. Y. C., Yu, T. H., Lateef, S. K. (2009) Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 1163-1169.

Lin, T., Yu, S., Chen, W. (2016) Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, **152**, 1-9.

Liška, I., Wagner, F., Sengl, M., Deutsch, K., Slobodník, J. (2015) Joint Danube Survey 3 - A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality, Final Scientific Report, International Commission for the Protection of the Danube River, Vienna, Austria.

Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., Kookana, R. S. (2011) Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in groundwater, effluent and biosolid samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1218**, 5328-5335.

Liu Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., Kookana, R. S. (2012) Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Pollution*, **165**, 225-232.

Liu, J. L., Wong, M. H., (2013) Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environment International - Journal*, **59**, 208-224.

Liu, Q., Chen, Z., Wei, D., Du, Y. (2014) Acute toxicity formation potential of benzophenone-type UV filters in chlorination disinfection process. *Journal of Environmental Sciences*, **26**, 440-447.

Liu, H., Sun, P., Yang, S., Wang, L., Wang, Z. (2015) Acute toxicity of benzophenone-type UV filters for *Photobacterium phosphoreum* and *Daphnia magna*: QSAR analysis, interspecies relationship and integrated assessment. *Chemosphere*, **135**, 182-188.

Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., et al. (2009) EU-wide monitoring survey on emerging polar organic

contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, **47**, 6475-6487.

Loos R, Locoro G, Contini S (2010) Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. *Water research*, **44**, 2325-2335.

Loraine, G., Pettigrove, M. (2006) Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *Environmental Science Technology*, **40**, 687-695.

Löwenberg J., Zenker, A., Baggenstos, M., Koch, G., Kazner, C., Wintgens, T. (2014) Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. *Water Research*, **56**, 26-36.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem L. D., Hai F. I., Zhang J, Liang S., Wang X. C. (2014) A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, **473**, 619-641.

Maćerak-Leovac A. (2016) Adsorpciono ponašanje odabranih organskih ksenobiotika na sorbentima relevantnim za tretman voda, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.

Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., Amy, G. L. (2011) Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: Batch and column studies. *Water Research*, **45**, 4722-4736.

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Derome C., Buleté, A., Vulliet A. Bressy, G. Varrault, G. Chebbo, V. Rocher (2015) Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 1102-1109.

Margot, C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L. de Alencastro, C. Abegglen, D. Thonney, N. Chèvre, M. Schärer, Barry, D.A. (2013) Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, **461-462**, 480-498.

Matamoros, V., Salvadó, V. (2013) Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *Journal of Environmental Management*, **117**, 96-102.

McClellan, K., Halden, R. U. (2010) Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Research*, **44**, 658-668.

Metzelder F., Schmidt T. C. (2017) Environmental Conditions Influencing Sorption of Inorganic Anions to Multiwalled Carbon Nanotubes Studied by Column Chromatography. *Environmental Science Technology*, **51**, 4928-4935.

Miao, X. S., Yang, J. J., Metcalfe, C. D. (2005) Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*, **39 (19)**, 7469-7475.

Milić N., Milanović M., Radonić J., Turk Sekulić M., Mandić A., Orčić D., Mišan M., Milovanović I., Grujić Letić N., Vojinović Miloradov M. (2018) The occurrence of selected xenobiotics in the Danube river via LC-MS/MS. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 11074-11083.

Milovanović, D., Šćekić, M., Jakovljević, M.B., Đorđević, N. (2016) Caffeine consumption patterns and determinants among adolescents in Serbia. *International journal of adolescent medicine and health*, **30**. Abstract

Mohapatra, S., Huang, C. H., Mukherji, S., Padhye, L. P. (2016) Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. *Chemosphere*, **159**, 526-535.

Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H. (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care

products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, **41**, 4373-4382.

Nakagawa, Y., Suzuki, T. (2002) Metabolism of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone in isolated rat hepatocytes and xenoestrogenic effects of its metabolites on MCF-7 human breast cancer cells. *Chemico-Biological Interactions*, **139**, 115-128.

Nam, S. W., Choia, D. J., Kim, S. K., Herc, N., Zoha, K. D., (2014) Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **270**, 144-152.

Narasiah, K. S., Vogel, A., Kramadhathi, N. N. (2002) Coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera* seeds from two distinct sources, *Water Science and Technology*, **2**, 83-88.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Caffeine, CID=2519, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519> (pristupljeno 06.04.2019)

Nawrot, P., Jordan, S., Eastwood J., Rotstein, J., Hugenholtz, A., Feeley, M. (2003) Effects of caffeine on human health. *Food Additives and Contaminants*, **20**, 1-30.

Ndabigengesere, A., Narasiah, K. S. (1998) Use of *Moringa oleifera* seeds as a primary coagulant in wastewater treatment, *Environmental Technology*, **19**, 789-800.

Negreira, N., Rodríguez, I, Ramil, M., Rubí, E., Cela, R. (2009) Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **638**, 36-44.

Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2014. Initial Assessment Report for caffeine, Paris, France.

Padhye, L. P., Yao, H., Kung'u, F. T., Huang, C. H., (2014) Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Research*, **51**, 266-276.

Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D. (2016) Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of the Total Environment*, **543**, 547-569.

Park, M. A., Hwang, K. A., Lee, H. R., Yi, B. R., Jeung, E. B., Choi, K. C. (2013) Benzophenone-1 stimulated the growth of BG-1 ovarian cancer cells by cell cycle regulation via an estrogen receptor alpha-mediated signaling pathway in cellular and xenograft mouse models. *Toxicology*, **305**, 41-8.

Park, J., Yamashita, N., Park, C., Shimono, T., Takeuchi, D. M, Tanaka, H. (2017) Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: Comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes. *Chemosphere*, **179**, 347-358.

Pedrouzo, M., Borrull, F., Marcé, R. M, Pocurull, E. (2009) Ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 6994-7000.

Peng J., Wang G., Zhang D., Xianguo L. (2016) Photodegradation of nonylphenol in aqueous solution by simulated solar UV-irradiation: The comprehensive effect of nitrate, ferric ion and bicarbonate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **326**, 9-15.

Petersen, K., Heiaas, H. H., Tollefsen, K. E. (2014) Combined effects of pharmaceuticals, personal care products, biocides and organic contaminants on the growth of *Skeletonema pseudocostatum*. *Aquatic Toxicology*, **150**, 45-54.

Petrie, B., Youdan, J. Bardenb, R., Kasprzyk-Horderna, B. (2016) Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid

environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1431**, 64-78.

Petrović M., Škrbić B., Živančev J., Ferrando-Climent L., Barcelo D. (2014) Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia. *Science of The Total Environment*, **468–469**, 415-428.

Polomčić D., Stevanović Z., Bajić D., Hajdin B., Vakanjac-Ristić V., Dokmanović P., Milanović S. (2012) Vodosnabdevanje i održivo upravljanje podzemnim vodnim resursima u Srbiji. *Vodoprivreda*, **44**, (258-260), 225-231.

Rađenović, J., Petrović, M., Ventura, F., Barcelo, D. (2009) Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, **42**, 3601-3610.

Ramos, R., Homem, V., Alves, A., Santos, L. (2016) A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environment International*, **86**, 24-44.

Riva, F., Castiglioni, S., Fattore, E., Manenti, A., Davoli, E., Zuccato, E. (2018) Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **221**, 451-457.

Riva, F., Zuccato, E., Davoli, E., Fattore, E., Castiglioni, S. (2019) Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy. *Journal of Hazardous Materials*, **361**, 103-110.

Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., Heath, H., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Ribeiro, A.R.L., Mascolo, G., McArdell, C.S., Schaar, H, Silva, A.M.T, Fatta-Kassinos, D. (2019) Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, **655**, 986-1008.

Rodil, R., Moeder, M., Altenburger, R., Schmitt-Jansen, M. (2009) Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **395**, 1513-1524.

Rodriguez, A., Rosal, R., Perdigon-Melon, J. A., Petre, A., Gomez, M. J., Garcia-Calvo, E., Fernandez-Alba, A. R. (2017) Ozone-based reclamation of an STP effluent: Ozone Doses and Kinetic. *Water Science and Technology* **63(10)**, 2123-2130.

Rossner, A., Snyder, S. A., Knappe, D. R. U. (2009) Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents, *Water Research*, **43**, 3787-3796.

Rostvall, A., Zhang, W., Dürig, W., Renman, G., Wiberg, K., Ahrens, L., Gago-Ferrero, P. (2018) Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC pPolonite[®] in column tests: Role of physicochemical properties. *Water Research*, **137**, 97-106.

Salgado, R., Marques, R., Noronha, J. P., Carvalho, G., Oehmen, A., Reis, M. A. M. (2015) Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant. *Environmental Science and Pollution Research*, **19**, 1818-1827.

Santos, J. L., Aparicio, I., Callejon, M., Alonso, E. (2009) Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1509-1516.

Saravia, F., Frimmel, F. H. (2008) Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, **224**, 168-171.

Sontheimer, H. (1988) *DVGW-Schriftenreihe Wasser*, **60**, 27-50.

Šćiban, M., Antov, M. G, Prodanović, J. M., Klašnja, M.T., Kukić, D. V. (2011) Delimično prečišćavanje prirodnih koagulanata iz zrna pasulja

primenom hromatografije sa izmenom jona na IRA 900, XLIX savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, Srbija, 13.-14. maj, Knjiga radova, 155-158.

Semones M. C., Sharpless C. M., MacKay A. A., Chin Y. (2017) Photodegradation of UV filters oxybenzone and sulisobenzene in wastewater effluent and by dissolved organic matter. *Applied Geochemistry*, **83**, 150-157.

Serpone, N., Dondi, D., Albini, A. (2007) Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 794–802.

Sheng, C., Nnanna, A. G. A., Liu, Y, Vargo J. D. (2016) Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Science of the Total Environment*, **550**, 1075-1083.

Sieratowicz A., Kaiser D., Behr M., Oetken M., Oehlmann J. (2011) Acute and chronic toxicity of four frequently used UV filter substances for *Desmodesmus subspicatus* and *Daphnia magna*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **46**, 1311-1319.

Službeni list SRJ, br. 42/98 i 44/99 Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće.

Snyder S., Wert E, Rexing D, Zegers R., Drury D. (2006) Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, **28**, 445–460.

Snayder, A. S., Wert, C. E., Hongxia, L., Westerhoff, P., Yoon, Y. (2007) AWWA Research Foundation.

Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., De Carolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, **202**, 156-181.

SRPS EN 25814:2009 Kvalitet vode - Određivanje sadržaja rastvorenog kiseonika - Metoda sa jon-selektivnom elektrodom

SRPS EN 27888:1993 Kvalitet vode - Određivanje električne provodnosti.

SRPS EN ISO8467:2007 Kvalitet vode - Određivanje permanganatnog indeksa.

SRPS H.Z.1.111:1987 Smernice za ispitivanje voda - Merenje pH vrednosti - Potenciometrijska metoda.

Stackelberg P., Gibs J., Furlong E., Mayer M., Zaugg S., Lippincott R. (2007) Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of The Total Environment*, **377**, 255-272.

Steinle-Darling, E., Littwiller, E., Reinhard, M. (2010) Effects of sorption on the rejection of trace organic contaminants during nanofiltration. *Environmental Science and Technology*, **44**, 2592-2598.

Suarez, S., Lema, J. M., Omil, F. (2009) Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology - Journal*, **100**, 2138-2146.

Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G. (2015) Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review, *Emerging Contaminants*, **1**, 14-24.

Sun, H.Q., Du Y., Zhang, Z.Y., Jiang, W.J., Guo, Y.M., Lu, X.W, Zhang, Y.M., Sun, L.W. (2016) Acute Toxicity and Ecological Risk Assessment of Benzophenone and N,N-Diethyl-3 Methylbenzamide in Personal Care Products. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **13(9)**, 1-13.

Svorc L. (2013) Determination of Caffeine: A Comprehensive Review on Electrochemical Methods. *International Journal of Electrochemical Science*, **8**, 5755-5773.

Ternes, T. A., Joss, A., Siegrist, H. (2004) Peer reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, **38**, 392A-399A.

Terzić S., Ahel M., Gros M., Petrović M., Barcelo D., Muller J., Knepper T., Marti I., Ventura F., Jovančić P., Jabučar D. (2008) Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in western Balkan regions. *Science of the Total Environment*, **1-3**, 66-77.

Thuy, P. T., Moons, K., Van Dijk, J. C., Anh, N. V., Van der Bruggen, B. (2008) To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation-flocculation? *Water and Environmental Journal*, **22**, 217-223.

Tran N. H., Li J., Hu J., Ong S. L. (2013) Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 4727-4740.

Tran, N. H., Gin, K. Y. H. (2017) Occurrence and removal of pharmaceuticals, hormones, personal care products, and endocrine disruptors in a full-scale water reclamation plant. *Science of the Total Environment*, **599-600**, 1503-1516.

Tröger, R., Klöckner, P., Ahrens, L., Wiberg, K. (2018) Micropollutants in drinking water from source to tap - Method development and application of a multiresidue screening method. *Science of the Total Environment*, **627**, 1404-1432.

Tsui, M. M. P., Leung, H. W., Lam, P. K. S., Murphy, M. B. (2014) Seasonal occurrence, removal efficiencies and preliminary risk assessment of multiple classes of organic UV filters in wastewater treatment plants. *Water Research*, **53**, 58-67.

US EPA (2005) Office of Water, EPA 815-R-06-009.

Valcárcel, Y., González Alonso, S., Rodríguez-Gil, J. L., Gil, A., Catalá, M. (2011) Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap

water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere*, **84**, 1336-1348.

Vidal-Linan, L., Villaverde-de-Saa E., Rodil, R., Quintana, J. B., Beiras, R. (2018) Bioaccumulation of UV filters in *Mytilus galloprovincialis* mussel *Chemosphere*, **190**, 267-271.

Vojinović Miloradov M., Mihajlović I., Vyviurska O., Cacho F., Radonić J., Milić N., Spanik I. (2014) Impact of wastewater discharges to Danube surface water pollution by emerging and priority pollutants in the vicinity of Novi Sad, Serbia. *Fresenius Environmental Bulletin*, **23**, 9.

Wang, J., Gardinali, P. R. (2013) Uptake and depuration of pharmaceuticals in reclaimed water by mosquito fish (*Gambusia holbrooki*): a worst-case, multiple-exposure scenario. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **32**, 1752–1758.

Wang, L., Kannan, K. (2013) Characteristic profiles of benzophenone-3 and its derivatives in urine of children and adults from the United States and China. *Environmental Science and Technology*, **47**, 12532-12538.

Wang, D., Sui, Q., Lu, S. G., Zhao, W. T., Qiu, Z. F., Miao, Z. W., Yu, G., (2014) Occurrence and removal of six pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant employing anaerobic/anoxic/aerobic and UV processes in Shanghai, China. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 4276-4285.

Westerhoff P., Yoon Y, Snyder S., Wert E. (2005) Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science Technology*, **39**, 6649-6663.

Wick, A., Fink, G., Ternes, T. A. (2010) Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 2088-2103.

Worch, E. (2006) Program TransMod (Version 2.2) Program Documentation.

Worch, E., Grischek, T., Börnick, H., Eppinger, P. (2002) Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration. *Journal of Hydrology*, **266**, 259.

Wu, M., Xie, D., Xu, G., Sun, R., Xia, X., Liu, W., Tang, L. (2017) Benzophenone-type UV filters in surface waters: An assessment of profiles and ecological risks in Shanghai, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **141**, 235-241.

Wu, M. H, Li, J., Xu, G., Ma, L. D., Li, J. J., Li, J. S., Tang, L. (2018) Pollution patterns and underlying relationships of benzophenone-type UV filters in wastewater treatment plants and their receiving surface water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **152**, 98-103.

Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C (2006) Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*, **270**, 88–100.

Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B.G., Snyder, S. A. (2010) Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, **408**, 636-643.

Yuan F., Hu C., Hu X., Qu J., Yang M. (2009) Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Research*, **43**, 1766-1774.

Zarrelli, A., DellaGreca, M., Iesce, M. R., Lavorgna, M., Temussi, F., Schiavone, L., Criscuolo, E., Parrella, A., Previtera, L., Isidori, M. (2014) Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. *Science of the Total Environment*, **470–471**, 453-458.

Zheng X., Plume S., Ernst M., Crouéa J.P., Jekel M. (2012) In-line coagulation prior to UF of treated domestic wastewater – foulants removal,

fouling control and phosphorus removal. *Journal of Membrane Science*, **403-404**, 129-139.

Zhuang R., Zabar R., Grbovic G., Dolenc D., Yao J., Tisler T., Trebse P. (2013) Stability and toxicity of selected chlorinated benzophenone-type UV filters in waters. *Acta Chimica Slovenica*, **60**, 826-832.

BIOGRAFIJA

MSc Minja Bogunović je rođena 05.08.1988. godine u Kikindi. Osnovnu školu završila je u Novim Kozarcima, a Srednju medicinsku školu u Zrenjaninu (smer stomatološka sestra). 2007. godine upisala je Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, odsek hemija, smer kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom, gde je diplomirala 2012. godine. Iste godine upisuje master studije hemije i završava 2013. godine. Nakon završetka master studija iste godine upisuje doktorske akademske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine. Stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja R. Srbije bila je u periodu od 2014-2018. godine. U periodu od 2016-2019. godine bila je u zvanju istraživača pripravnika na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, a od 2019. godine je u zvanju istraživača saradnika.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Minja Bogunović

AU

Mentor: Prof. dr Ivana Ivančev-Tumbas

MN

Naslov rada: Uklanjanje benzofenona i kofeina procesima prečišćavanja
voda

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: Srpski i engleski

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

UGP

Godina: 2019.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

MA

Fizički opis rada: (-)

(poglavlja/strane/lit. citati/tabele/slike/grafici/prilog)

(6/195/215/37/29/-/-)

FO

Naučna oblast: *Zaštita životne sredine*

NO

Naučna disciplina: *Zaštita životne sredine*

ND

Predmetna odrednica/ključne reči: benzofenoni, kofein, konvencionalni i nekonvencionalni procesi prečišćavanja voda

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:- Benzofenoni i kofein su sveprisutni, kako u otpadnim, tako i u površinskim vodama, u koncentracijama od nekoliko ng/l do mg/l. Koriste se u proizvodnji kozmetičkih preparata, kao pojačivači mirisa i ukusa, fiksatori u parfemima, aditivi u plastici, sredstvima za čišćenje, u proizvodnji pesticida. Benzofenoni su UV filteri pa se često koriste u proizvodnji sunčanih naočara, kao i u proizvodnji sapuna i parfema, sprečavajući UV zrake da oštete miris ili boju proizvoda. BP-3 se najčešće koristi u kozmetičkoj industriji kao UV filter u kremama za sunčanje, losionima za telo, šamponima, bojama i sprejevima za kosu. Kofein se primenjuje u proizvodnji prehrambenih proizvoda, lekova i kozmetičkih preparata. Značajno se razlikuju po hidrofilitnosti (benzofenon log Kow 3,18; benzofenon-3 log Kow 3,79; kofein log Kow -0,07). Usled nedostatka podataka o sadržaju odabranih predstavnika benzofenona (benzofenon (BP) i benzofenon-3(BP-3)) i kofeina (CF) u različitim tipovima vode (pre svega u lokalnim otpadnim vodama i rečnoj vodi) i njihovom ponašanju u tretmanima voda, izvršena su ispitivanja u efluentu tipičnog postrojenja za preradu otpadnih voda i rečnoj vodi Dunava. Utvrđeno je da su sve tri komponente prisutne u efluentu WWTP (BP od 0,112 µg/l do 0,146 µg/l; BP-3 od 0,00718 µg/l do 0,42 µg/l; CF od 0,2 µg/l do 12 µg/l) i u Dunavu (maksimalno detektovana koncentracija je za BP 0,95 µg/l, za BP-3 0,62 µg/l i za CF 0,7 µg/l). Pored ispitivanja sadržaja ovih jedinjenja ispitana je efikasnost nekonvencionalnih procesa u obradi efluenta WWTP (adsorpcija, koagulacije, PAC/CoA, PAC/UF) i konvencionalnih (adsorpcija, koagulacija) i nekonvencionalnih procesa (PAC/CoA, PAC/UF, CoA/UF) u obradi rečne vode. Pored toga ispitani su efekti prirodnih procesa prečišćavanja u rečnoj vodi.

Nekonvencionalni procesi za prečišćavanje otpadnih voda su ispitani pri početnoj koncentraciji supstanci od 0,96 µg/l do 2 µg/l. Adsorpcija na

aktivnom uglju u prahu se pokazala efikasnom (benzofenoni se uklanjaju >84% - >94% u zavisnosti od doze uglja, a kofein je moguće ukloniti i do 84%). Koagulacija dozama prirodnog koagulanta od 0,0375 ml/l i komercijalnog koagulanta FeCl_3 od 4 mg Fe^{3+} /l se pokazala neefikasnom za sve supstance (<20%). Hibridni PAC/CoA koji je ispitivan sa različitim dozama aktivnog uglja u prahu (5 i 20 mg/l), prirodnim koagulantom (0,0375 ml/l) ili komercijalnim koagulantom (4 mg Fe^{3+} /l), pokazao se kao efikasan za uklanjanje BP, BP-3 i CF sa većom dozom uglja A od 20 mg/l (>88%). Hibridni membranski proces PAC/UF je pokazao visoku efikasnost za uklanjanje BP-3 (>68%) i CF (>99,95%) sa dozom uglja od 20 mg/l.

Ispitivanjem biodegradacije BP, BP-3 i CF primenom laboratorijskog test filtra, postignuta je efikasnost uklanjanja pri koncentraciji od 20 $\mu\text{g/l}$ od 90% do 99% i pokazano da su supstance biodegradabilne. Testovi toksičnosti pokazali su značajno smanjenje ukupne toksičnosti smeša tokom laboratorijskog testa, a rezidualna toksičnost u odnosu na *D. magna* može biti posledica nedetektovanih transformacionih produkata. Transportom supstanci kroz sediment Dunava uočeno je da sediment predstavlja efikasnu barijeru za oba testirana benzofenona, dok CF lako prolazi usled svoje mobilnosti (log K_{ow} -0,07). Eksperimentima fotodegradacije potvrđeno je da degradacija benzofenona UV zračenjem zavisi od prisustva anjona (HCO_3^- , Cl^- i SO_4^{2-}) i DOC u vodenom matriksu. Iako primenjeno UV zračenje nije bilo realno za dezinfekciju u tretmanima voda, rezultati su pokazali značaj detaljnije procene kvaliteta vode u slučajevima kada se UV zračenje primenjuje.

Za uklanjanje odabranih supstanci iz rečne vode ispitani su konvencionalni procesi (zasebno adsorpcija na aktivnom uglju u prahu i koagulacija komercijalnim koagulantom, BOPAC[®]) i hibridni ili nekonvencionalni procesi adsorpcije/koagulacije (PAC/CoA), adsorpcije/ultrafiltracije (PAC/UF) kao i koagulacije/ultrafiltracije (CoA/UF).

Tokom ispitivanja PAC/CoA sa ugljem B (2 mg/l) i BOPAC[®] (2 mg Al^{3+} /l) u određenim procesnim kombinacijama, (tokom sukcesivnog dodavanja prvo uglja B, a zatim koagulanta) uočene su specifičnosti za BP, efikasnost uklanjanja BP je iznosila 92%. U slučaju doziranja prvo koagulanta, a zatim uglja B i tokom simultanog doziranja koagulanta i uglja B, efikasnosti su iznosile 23 i 20%, redom. To je verovatno posledica kompeticije ili

blokiranja pora uglja POM iz rečne vode. BP-3 se efikasno uklanjao tokom svih procesnih kombinacija sa ugljem B (87-93%), dok je za CF efikasnost uklanjanja iznosila od 0-12%. Hibridni procesi su se pokazali efikasniji pri primeni uglja C. U slučaju BP efikasnost je iznosila 81-90% i za CF 17-27%, dok je za BP-3 efikasnost iznosila od 71% do 96%. Hibridni membranski procesi PAC/UF i CoA/UF u obradi rečne vode efikasni su u uklanjanju supstanci sa visokim log Kow. Benzofenoni su u hibridnim membranskim procesima uklonjeni od 69%-96% iz rečne vode, dok su za kofein utvrđeni promenljivi rezultati i potreba za daljim istraživanjima.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: - 28.12.2017.

DP

Datum odbrane: -

DO

Članovi komisije:

(naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: - dr Ivana Teodorović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Mentor: - dr Ivana Ivančev-Tumbas, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: -dr Marina Šćiban, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Član: -dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Indentification number:

INO

Document type: Monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code:

CC

Author: Minja Bogunović

AU

Mentor: Dr Ivana Ivančev-Tumbas

MN

Title: Removal of benzophenones and caffeine during water treatment processes

TL

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian and english

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: Republic of Serbia

LP

Publication year: 2019.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (-)

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional list)

(6/195/215/37/29/-/-)

Scientific field: Environmental protection

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Subject/Key words: benzophenones, caffeine, water treatment processes

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry (library) 21000 Novi Sad, Trg
Dositeja Obradovića 3

HD

Note

N

Abstract: -Benzophenones and caffeine are ubiquitous in wastewaters and in surface waters, in concentrations that vary from ng/L to mg/L. Benzophenones are used as: smell and flavor enhancers, perfume fixers, plastic additives, cleaning agents, as well as in the pesticide manufacturing processes. Their UV-resistant properties, makes benzophenones a suitable packaging component – to prevent UV light from damaging the odor or the color of the product. Similarly, benzophenone-3 is most commonly used in the cosmetics industry; as a UV filter agent in sunscreens, body lotions, shampoos, paints and hair sprays. On the other hand, caffeine is prevalent in food-, pharmaceutical- and cosmetics-manufacturing. However, benzophenones and caffeine have significantly different log Kow values. Log Kow values for benzophenone and benzophenone-3 are 3.18 and 3.79, respectively, while for caffeine log Kow is -0.07. Due to the lack of data on the content of selected benzophenones, (benzophenone (BP) and benzophenone-3 (BP-3)) and caffeine (CF) in different types of water (primarily in local wastewater and river water) and their behavior in water treatments, tests were carried out: a) in the effluent of a typical wastewater treatment plant (WWTP); b) and in the river Danube. In case of the WWTP effluent, the presence of all three compounds was detected in the following ranges: 0.112 µg/L to 0.146 µg/L for BP, 0.00718 µg/L to 0.42 µg/L for BP-3, and 0.2 µg/L to 12 µg/L for CF. With respect to the Danube river, the highest detected concentration for BP was 0.95 µg/L, for BP-3 was 0.62 µg/L, while CF in Danube river sample was measured in only one sample, resulting in a concentration of 0.7 µg/L. In addition, this work has investigated the efficacy of several treatment processes: unconventional processes in the WWTP effluent treatment (adsorption, coagulation, PAC/CoA, PAC/UF); as well as the conventional (adsorption, coagulation) and unconventional processes (PAC/CoA, PAC/UF, CoA/UF) in the treatment of river waters. Furthermore, the effects of natural purification processes in river water had also been examined within the scope of this research.

Unconventional wastewater treatment processes were investigated at initial concentrations of selected substances that ranged from 0.96 µg/L to 2 µg/L. Adsorption on powder activated carbon was effective for removal of benzophenones (> 84% -> 94%) and caffeine (84%), depending on the dose of PAC A. Coagulation with doses of natural coagulant of 0.0375 mL/L and commercial coagulant FeCl₃ of 4 mg Fe³⁺/L was ineffective for all substances (<20%). Hybrid PAC/CoA process, investigated with different doses of PAC A (5 and 20 mg/L), natural coagulant (0.0375 mL/L) or commercial coagulant (4 mg Fe³⁺/L), proved to be effective for the removal of BP, BP-3 and CF at a higher PAC A dose of 20 mg/L (> 88%). The hybrid membrane process PAC/UF proved to be highly effective in the removal of BP-3 (> 68%) and CF (> 99.95%) with 20 mg/L of PAC A. Biodegradation of BP, BP-3 and CF had been confirmed in Danube river water sample using a laboratory test filter filled with inert material. The removal efficacy was 90-99% at a concentration of 20 µg/L. Toxicity tests showed significant reduction in total toxicity of the mixture during the course of the laboratory test, whereas the residual toxicity in relation to *D. magna* may be due to undetected transformation products. Transportation of the substances through the Danube sediment, indicated that sediment acts as an effective barrier for both tested benzophenones, while this is not the case with CF. Its mobility (log Kow -0.07) allows CF to pass through the sediment. Photodegradation experiments have confirmed that BP degradation occurs due to the presence of anions (HCO³⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻) and DOC in the aqueous matrix. Although the applied UV radiation was not a realistic representation of disinfection in conventional water treatments, the results showed the importance of a more detailed assessment of the water quality in cases where UV radiation is applied. Herien investigated are also conventional processes (separately adsorption on PAC, and coagulation with commercial coagulant - BOPAC[®]) and hybrid or unconventional adsorption/coagulation processes (PAC/CoA), adsorption/ultrafiltration (PAC/UF) and coagulation/ultrafiltration (CoA/UF) for the removal of the selected substances from river water. The efficiency of BP removal via PAC/CoA with PAC B (2 mg/L) and BOPAC[®] (2 mg Al³⁺/L) observed specificity of removal of BP in certain process combinations, such as successive addition of first PAC B and then coagulant. The efficacy of such BP removal was 92%. In case of the initial coagulant dosing, then PAC B, and in the case of simultaneous dosage of coagulant and

PAC B, efficacy were: 23% and 20%, respectively. Such outcome is probably a result of the competition/blocking of natural organic matter in river water. BP-3 was efficiently removed during all process combinations with PAC B (87-93%), while the efficiency of CF ranged from 0-12%. In general, hybrid process proved to be more efficient in case of PAC C. For BP and CF, the efficacy of removal amounted to 81-90% and 17-27%, respectively, whereas the efficiency of BP-3 removal was found to be in the range of 71-96%. For the treatment of river water, hybrid membrane processes PAC/UF and CoA/UF are effective in the removal of substances with high log Kow. Benzophenones were removed from hybrid membrane processes by 69%-96% from river water, while caffeine was found to have less consistent results and requires further research.

Accepted by the Scientific Board: December 28th, 2017.

Defended: -

DE

Thesis defend board:

(degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Ivana Teodorović, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Mentor: Dr. Ivana Ivančev-Tumbas, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Marina Šćiban, full professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member: Dr. Aleksandra Tubuč, associate professor, Faculty of Sciences, Novi Sad