



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



**Degradacija odabranih organskih zagađujućih
materija u vodi primenom unapređenih
oksidacionih procesa**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

Dr Jelena Molnar Jazić
vanredni profesor

Kandidat:

MSc Tajana M. Simetić

Novi Sad, 2022. godine

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ОБРАЗАЦ – 5а
НАВЕСТИ НАЗИВ ФАКУЛТЕТА ИЛИ ЦЕНТРА

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Тајана М. Симетић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Јелена Молнар Јазић, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Наслов рада:	Деградација одабраних органских загађујућих материја у води применом унапређених оксидационих процеса
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 143 Поглавља 6 Референци 209 Табела 16 Слика 60 Графикона 0 Прилога 0
Научна област:	Заштита животне средине
Ужа научна област (научна дисциплина):	Заштита животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	органски полутанти; 1,2,3-трихлорбензен; алахлор; третман воде; унапређени оксидациони процеси; механизам разградње; утицај природних органских материја; процена токсичности
Резиме на језику рада:	Циљ овог рада био је да се у лабораторијским условима испитају ефекти унапређених оксидационих процеса (енг. <i>advanced oxidation processes</i> , AOPs) заснованих на генерисању хидроксил радикала (UV/H ₂ O ₂ процес) и сулфатних радикала (UV/S ₂ O ₈ ²⁻ и UV/HSO ₅ ⁻ процеси или SR-AOPs) на степен и механизам оксидативне деградације

¹ Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истовестности штампане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штампаном и електронском облику и не кориче се са тезом.

структурно различитих органских полутаната 1,2,3-трихлорбензена (енг. *1,2,3-trichlorobenzene*, 1,2,3-ТЦБ) и алахлора у води. Додатно, испитиван је утицај реакционих услова унапређених оксидационих процеса, утицај воденог матрикса (нпр. природне органске материје (ПОМ) и неоргански јони), као и потенцијална токсичност сирове и третиране воде пре и после АОPs третмана применом *Vibrio fischeri* теста.

Испитивањем примене директне UV (енг. *ultraviolet radiation*, UV) фотолизе забележен је већи степен деградације алахлора у односу на 1,2,3-ТЦБ, што се може приписати његовом релативно високом квантном приносу и моларном апсорпционом коефицијенту. У поређењу са UV фотолизом, знатно ефикаснија деградација оба полутаната је постигнута применом свих испитиваних АОPs, услед оксидативног напада високо реактивних слободних радикала, HO^\bullet и $\text{SO}_4^{\bullet-}$, формираних током UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ и UV/HSO₅⁻ процеса, на молекула 1,2,3-ТЦБ и алахлора. Генерално, UV/S₂O₈²⁻ процес се показао као најефикаснији за разградњу оба полутаната у синтетичким воденим матриксама обогаћеним хуминским киселинама (енг. *humic acids*, HA) и хидрогенкарбонатима, што се може приписати већој селективности $\text{SO}_4^{\bullet-}$ у односу на HO^\bullet радикале према органском супстрату. Брзина разградње 1,2,3-ТЦБ и алахлора применом АОPs опада са порастом почетне концентрације хуминске киселине (2-12 mg C/l DOC) и хидрогенкарбоната (100-500 mg/l) у води, при чему константа брзине деградације псеудо-првог реда (*k* вредност) опада у следећем низу у односу на процес: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂. Поређењем са резултатима добијеним у ултрачистој дејонизованој води, запажа се да су обе испитиване врсте испољиле ефекат „хватача“ слободних радикала током испитиваних АОPs. У синтетичком воденом матриксу, забележен је већи инхибиторни ефекат хуминских киселина у поређењу са хидрогенкарбонатима на разградњу 1,2,3-ТЦБ и алахлора применом АОPs. Утврђена је добра корелација између почетне концентрације HA и вредности за константе брзине деградације псеудо-првог реда и концентрације хидрогенкарбоната и *k* вредности за испитиване полутанте ($R^2=0,92-0,99$). Најефикаснија разградња 1,2,3-ТЦБ (до 99%) унапређеним оксидационим процесима постигнута је применом веће концентрације оксиданата водоник-пероксида, персулфата (ПС) или пероксимоносулфата (ПМС) (0,3 mM), док је висок степен разградње алахлора (>90%) забележен и у случају примене ниже концентрације оксиданата (0,03 mM) и дозе UV зрачења од 1400 mJ/cm², са изузетком матрикса са највећом концентрацијом HA (максимално 75-85% разградње испитиваних полутаната). Утврђено је да степен разградње испитиваних полутаната у

природним воденим матриксама применом UV/H_2O_2 и $UV/S_2O_8^{2-}$ процеса опада са порастом pH (5-9,5), док применом UV/HSO_5^- процеса расте у испитиваном опсегу pH. У опсегу pH 5-7 најефикаснија оксидативна разградња 1,2,3-ТСВ у природним водама (>95%) постигнута је применом UV/H_2O_2 процеса, одн. $UV/S_2O_8^{2-}$ процеса у случају алахлора, док је у базној средини најефикаснија разградња оба полутанта забележена применом UV/HSO_5^- процеса. У случају третмана подземне воде, коју карактерише већи садржај ПОМ хидрофобније природе и већи алкалитет у односу на површинску воду, уочен је израженији инхибиторни ефекат на разградњу оба полутанта применом испитиваних АОРс. Брзина разградње 1,2,3-ТЦБ у природним матриксама опада следећим низом: $UV/H_2O_2 > UV/HSO_5^- > UV/S_2O_8^{2-}$ (pH 5-7), односно: $UV/HSO_5^- > UV/H_2O_2 > UV/S_2O_8^{2-}$ у базној средини (pH 9,5). С друге стране, брзина разградње алахлора је опадала следећим трендом: $UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2 > UV/HSO_5^-$ на pH 5, односно: $UV/HSO_5^- > UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2$ на pH 8-9,5.

Евалуирањем експерименталних резултата применом анализе главних компоненти утврђено је да на разградњу 1,2,3-ТСВ у природним водама нешто значајнији утицај има почетна концентрација примењених оксиданата у односу на дозу UV зрачења и почетну pH вредност. Утицај процесних параметара на оксидативну разградњу алахлора је нешто израженији у подземној у односу на површинску воду, при чему pH вредност има највећи утицај на степен разградње. Развијени су и предложени предиктивни модели за разградњу 1,2,3-ТСВ и алахлора у природним водама, који омогућавају предвиђање ефикасности разградње органских полутанта (%) узимајући у обзир променљиве (ТОС, алкалитет, концентрација оксиданата, pH, доза UV зрачења) у испитиваном опсегу процесних и параметара квалитета вода.

Предложен је механизам разградње 1,2,3-ТСВ и алахлора, као и ПОМ присутних у испитиваним водама, у присуству различитих оксидационих врста генерисаних током АОРс. Оксидативна разградња 1,2,3-ТСВ се одвија преко 2,3,4-трихлорфенола као интермедијера, који се током третмана разграђује до карбоксилних киселина (сирћетна, оксална, малеинска и фумарна), као крајњих оксидационих продуката. Оксидативна разградња алахлора обухвата раскидање и одвајање *N*-метоксиметил и *N*-хлорацетил група, оксидацију арилне етил групе, циклизацију и раскидање веза у бензеновом прстену до карбоксилних киселина (сирћетна, пропионска и оксална), као крајњих продуката. Фоторазградњом ПОМ смањен је садржај укупног органског угљеника за око 40% у површинској, одн. око 20% у подземној води (pH 9,5). Највећи садржај алдехида је забележен у води третираној UV/H_2O_2

	<p>процесом, где се махом генеришу хидроксил радикали и друге реактивне кисеоничне врсте. Применом <i>Vibrio fischeri</i> теста утврђено је да крајњи нуспродукти оксидативне разградње оба полутанта не испољавају значајнију токсичност (<10%). Међутим, изузетак се јавља у појединим интермедијерним фазама UV/H₂O₂ и UV/HSO₅⁻ (400-600 mJ/cm²; 0,3 mM) третмана синтетичког матрикса обогаћеног хуминским киселинама и природним водама, при чему долази до наглог скока токсичности (максимално до 70%), који са продужењем реакционог времена опада. Разлог томе је вероватно оксидативна разградња ПОМ у води, као и могуће формирање поларнијих интермедијера који нису идентификовани током истраживања.</p> <p>Евалуирајући добијене резултате на основу ефикасности разградње органских полутаната и техно-економског аспекта може се закључити да предност има нешто конвенционалнији UV/H₂O₂ третман у односу на SR-AOPs. Међутим, уколико се узме у обзир и квалитет обрађене воде са екотоксиколошког аспекта, као и потрошња електричне енергије по m³ воде, запажа се да UV/S₂O₈²⁻ процес може бити адекватна алтернатива оксидационог третмана UV/H₂O₂ процесу.</p>
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	22.08.2019.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	<p>Председник: др Јасмина Агбаба, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан (ментор): др Јелена Молнар Јазић, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Срђан Рончевић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Миљана Прица, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука</p> <p>Члан: др Александра Тубић, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p>
Напомена:	-

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Autor:	Tajana M. Simetić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	dr Jelena Molnar Jazić, associate professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Degradation of selected organic pollutants in water using advanced oxidation processes
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 143 Chapters 6 References 209 Tables 16 Illustrations 60 Graphs 0 Appendices 0
Scientific field:	Environmental protection
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	organic pollutants; 1,2,3-trichlorobenzene; alachlor; water treatment; advanced oxidation processes; degradation mechanism; influence of natural organic matter; toxicity assessment
Abstract in English language:	The aim of this study was to investigate under laboratory conditions the effects of advanced oxidation processes (AOPs) based on the generation of hydroxyl radicals (UV/H ₂ O ₂ process) and sulfate radicals (UV/S ₂ O ₈ ²⁻ and UV/HSO ₅ ⁻ processes or SR-AOPs) on the degree and mechanism of oxidative degradation of structurally different organic pollutants 1,2,3-trichlorobenzene (1,2,3-TCB) and alachlor in water. In addition, the influence of the AOPs reaction conditions, the influence of

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

5B – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

water matrix (e.g. natural organic matter (NOM) and inorganic ions), as well as the potential toxicity of the raw and AOPs treated water using *Vibrio fischeri* test were also investigated.

Application of direct UV-C photolysis led to a greater degree of alachlor degradation than 1,2,3-TCB, which can be attributed to its relatively high quantum yield and molar absorption coefficient. Compared to UV photolysis alone, degradation of both pollutants was significantly more efficient whilst applying the investigated AOPs, due to oxidative attack on the 1,2,3-TCB and alachlor molecules by highly reactive free radicals, HO[•] and SO₄^{•-}, formed during the UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ and UV/HSO₅⁻ processes. Overall, the UV/S₂O₈²⁻ process was the most effective for the degradation of both pollutants in synthetic water matrices enriched with humic acids and hydrogen-carbonates, which can be attributed to the higher selectivity of SO₄^{•-} relative to HO[•] radicals towards organic substrate. The degradation rates of 1,2,3-TCB and alachlor achieved by AOPs decreased with increasing initial concentration of humic acid (2-12 mg C/L DOC) and hydrogen carbonate (100-500 mg/L) in water, where the pseudo-first-order rate constants (*k* values) of the processes decreased in the following order: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂. In comparison with the results obtained in ultrapure deionized water, it is notable that both investigated species showed the scavenging effect of free radicals formed during the AOPs. In the synthetic water matrix, a higher inhibitory effect on the degradation of 1,2,3-TCB and alachlor by AOPs was observed for humic acids compared to hydrogen carbonates. Additionally, a good correlation was observed between the initial HA concentration and the degradation rate constants as well as for the hydrogencarbonate concentration and *k* values ($R^2 = 0.92-0.99$) for both pollutants. The most effective degradation of 1,2,3-TCB (up to 99%) by AOPs was achieved by applying the higher concentration of oxidants, hydrogen peroxide, PS or PMS (0.3 mM), while a high degree of alachlor degradation (>90%) was observed when a lower oxidant concentration (0.03 mM) and UV fluence of 1400 mJ/cm² was used, with the exception of the matrix with the highest HA concentration (maximum 75-85% degradation of the both pollutants).

The degradation of both pollutants in natural water matrices using the UV/H₂O₂ and the UV/S₂O₈²⁻ processes decreased with increasing pH (5-9.5), while the efficacy of the UV/HSO₅⁻ process increased over the investigated pH range. In the pH range of 5-7, the most efficient oxidative degradation of 1,2,3-TCB in natural waters (>95%) was achieved by applying the UV/H₂O₂ processes, while UV/S₂O₈²⁻ process was the most effective for alachlor degradation. In basic pH conditions, the most efficient degradation of both pollutants was observed using the UV/HSO₅⁻ process. In the case of groundwater treatment, with a higher content of hydrophobic NOM and

higher alkalinity, the inhibitory effect on the degradation of both pollutants by AOPs was more pronounced compared to the surface water. The 1,2,3-TCB degradation rate in natural waters decreased in the following order: $UV/H_2O_2 > UV/HSO_5^- > UV/S_2O_8^{2-}$ (pH 5-7), and: $UV/HSO_5^- > UV/H_2O_2 > UV/S_2O_8^{2-}$ in the basic medium (pH 9.5). On the other hand, the degradation rate of alachlor decreased by the following trend: $UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2 > UV/HSO_5^-$ at pH 5, and additionally: $UV/HSO_5^- > UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2$ at pH 8-9.5.

Evaluation of the experimental results using principal components analysis (PCA) revealed that the initial concentration of applied oxidants has a somewhat more significant effect on the degradation of 1,2,3-TCB in natural waters than the UV fluence and the initial pH value. The influence of process parameters on the alachlor oxidative degradation is more pronounced in groundwater compared to surface water, with pH having a higher impact on degradation efficacy. Predictive models for the degradation of 1,2,3-TCB and alachlor in natural waters were developed, allowing for the prediction of organic pollutants degradation efficiency (%), considering the range of variables (TOC, alkalinity, oxidant concentration, pH, UV fluence), process and water quality parameters investigated.

Mechanisms are proposed for the oxidative degradation of 1,2,3-TCB, alachlor and NOM in the waters, in the presence of different oxidation species generated during the AOPs. The oxidative degradation of 1,2,3-TCB takes place via 2,3,4-trichlorophenol as an intermediate, which is further degraded during treatment to carboxylic acids (acetic, oxalic, maleic and fumaric) as the final oxidation by-products. The oxidative degradation of alachlor includes the cleavage and removal of *N*-methoxymethyl and *N*-chloroacetyl groups, the oxidation of aryl ethyl groups, cyclization and benzene ring cleavage to carboxylic acids (acetic, propionic and oxalic) as the final by-products. The photodegradation of NOM led to the reduction of total organic carbon content by approximately 40% in surface water, and about 20% in groundwater (pH 9.5). The highest content of aldehydes was detected in water treated by UV/H_2O_2 process, in the presence of generated hydroxyl radicals and other reactive oxygen species. Using the *Vibrio fischeri* test, it was determined that the final by-products of the oxidative degradation of both pollutants do not show significant toxicity (<10%). However, an exception occurs in some of the intermediate phases of the UV/H_2O_2 and UV/HSO_5^- (400-600 mJ/cm^2 ; 0.3 mM) treatments in the matrix enriched with humic acids and natural waters, where a rapid increase in toxicity (up to a maximum of 70%) was initially observed after which toxicity decreased with increasing reaction time. This phenomenon might be a consequence of the oxidative degradation of NOM in water, and the formation of more polar

	intermediates that were not identified during this research. From a techno-economic aspect, evaluating the obtained results for the degradation efficiency of organic pollutants, it can be concluded that a more conventional UV/H ₂ O ₂ treatment has a slight advantage over the SR-AOPs. However, if the quality of the treated water from an ecotoxicological aspect and the energy consumption per m ³ of treated water are also considered, the UV/S ₂ O ₈ ²⁻ process can be an effective alternative oxidative treatment to the UV/H ₂ O ₂ process.
Accepted on Scientific Board on:	22.08.2019.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Jasmina Agbaba, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p> <p>Member (mentor): Dr. Jelena Molnar Jazić, Associate Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Srđan Rončević, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Miljana Prica, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences</p> <p>Member: Dr. Aleksandra Tubić, Associate Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p>
Note:	-

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija rezultat je istraživanja urađenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Istraživanja obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom sprovedena su u okviru projekta finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta“ (III 43005) i projekta finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučno-istraživačku delatnost pod nazivom „Ispitivanje mehanizma transporta zagađujućih materija i razvoj metoda in-situ i ex-situ remedijacije u zoni obalske filtracije, kao podloga implementaciji Strategije vodosnabdevanja i zaštite voda AP Vojvodine“ (142-451-2128/2019-01).

Zadovoljstvo mi je što mi se pruža prilika da se zahvalim svima koji su doprineli izradi ove doktorske disertacije i bili sa mnom na ovom putu.

Pre svih, posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Jeleni Molnar Jazić, koja me je uvela u naučne vode. Hvala na prenetom znanju, dragocenim savetima, izdvojenom vremenu, podršci i smernicama tokom mog naučnog razvoja. Hvala za bezgraničnu veru u mene, enormno strpljenje, pomoć i trud da ovaj rad ugleda svetlo dana.

Veliko hvala prof. dr Jasmini Agbaba na ukazanoj prilici da budem deo istraživačkog tima. Hvala na razumevanju i savetima od početka mojih doktorskih studija. Hvala na primeru pedantnosti i organizovanosti. Zahvaljujem se na iskazanom interesovanju za moju doktorsku disertaciju, kao i za sve korisne savete i sugestije da ova disertacija bude što kvalitetnija.

Najiskrenije se zahvaljujem prof. dr Aleksandri Tubić na svim korisnim savetima u radu sa našim studentima, ali i za sve profesionalne razgovore uz mnogo optimizma i vedrih reči tokom višegodišnje saradnje. Takođe, zahvaljujem se na interesovanju i sugestijama oko pisanja ovog rada.

Članovima komisije, prof. dr Srđanu Rončeviću i prof. dr Miljani Prica, se zahvaljujem za sve savete i sugestije prilikom pisanja ovog rada.

Prof. dr Bojanu Bašiću jedno veliko hvala za divnu saradnju i vrhunsku stručnu pomoć prilikom razvoja matematičkog modela, kao i za interesovanje tokom diskusije i tumačenja dobijenih rezultata. Nadam se da ćemo i nadalje imati priliku da sarađujemo.

Posebno se zahvaljujem svim kolegama iz Laboratorije br. 13 Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine na kolegijalnosti, lepom druženju i saradnji tokom svih ovih godina. Našim laborantkinjama najlepše hvala na pomoći, dostupnosti i brznoj intervenciji. Hvala biblioteka timu što mi je pisanje doktorske

disertacije bilo lakše i zanimljivije uz prijatnu atmosferu. Takođe, najlepše hvala studentima osnovnih i master studija na pomoći tokom izrade eksperimentalog dela doktorske disertacije.

Naravno, ogromnu zahvalnost dugujem i svim mojim prijateljima na razumevanju, strpljenju i podršci tokom pisanja doktorske disertacije.

Na kraju, ali ne i najmanje bitno, hvala mojim roditeljima što su me naučili da cenim prave vrednosti i nikad ne odustajem od svog cilja ma kako naporno bilo. Veliko hvala mojoj miloj sestri na ljubavi, podršci i brojnim satima čuvanja Vasilija, jer je mama morala učiti.

U životu je uspeh lep samo onda kada ima sa kim da se podeli, zato posebno hvala mojim momcima što su uvek pored mene, što mi pružaju neizmernu ljubav i predstavljaju moj najjači oslonac i podstrek za nove uspehe.

Tajana

LISTA SKRAĆENICA

- AOPs** – unapređeni oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation processes*)
- CBs** – hlorovani benzeni (eng. *chlorinated benzenes*)
- DOC** – rastvoreni organski ugljenik (eng. *dissolved organic carbon*)
- EE/O** – potrošnja električne energije (eng. *electrical energy per order, kWhm⁻³ order⁻¹*)
- EQS** – standardi kvaliteta životne sredine (eng. *environmental quality standard*)
- FAF** – frakcija fulvinske kiseline (eng. *fulvic acid fraction*)
- FTIR** – infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom
- GC/μECD** – gasna hromatografija sa detektorom sa zahvatom elektrona
- GC-MS** – gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom
- HA** – huminska kiselina (eng. *humic acid*)
- HPI-A** – hidrofilna kisela frakcija (eng. *hydrophilic acid fraction*)
- HPI-NA** – nekisela hidrofilna frakcija (eng. *hydrophilic non-acid fraction*)
- HR-AOP** – unapređeni oksidacioni procesi zasnovani na hidroksil radikalima
(eng. *hydroxyl radical based AOPs*)
- IC** – jonska hromatografija (eng. *ion chromatography*)
- LP-UV** – živina lampa niskog pritiska (eng. *low pressure mercury lamp*)
- MPs** – mikropolutanti (eng. *micropollutants*)
- PCA** – analiza glavnih komponenti (eng. *Principal Component Analysis*)
- POM** – prirodne organske materije
- RCs** – reaktivne vrste hlora (eng. *reactive chlorine radicals*)
- ROS** – reaktivne kiseonične vrste (eng. *reactive oxygen species*)
- SD** – standardna devijacija
- SR-AOPs** – unapređeni oksidacioni procesi zasnovani na sulfatnim radikalima
(eng. *sulfate radical based AOPs*)
- TCBs** – trihlorbenzeni (eng. *trichlorobenzenes*)
- 1,2,3-TCB** – 1,2,3-trihlorbenzen
- TOC** – ukupan organski ugljenik (eng. *total organic carbon*)

US EPA – Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država
(eng. *United States Environmental Protection Agency*)

UV – ultraljubičasto zračenje (eng. *ultraviolet radiation*)

WFD – Okvirna Direktiva o vodama (eng. *Water Framework Directive*)

PS – persulfat

PMS – peroksimonosulfat

SADRŽAJ

REZIME	XIX
ABSTRACT	XXI
1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	4
2.1. Organske zagađujuće materije u životnoj sredini	4
2.1.1. Hlorovani benzeni	6
2.1.2. Hloracetanilidi	8
2.2. Primena unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu voda	9
2.2.1. Fotohemijski unapređeni oksidacioni procesi	10
2.2.1.1. <i>UV fotoliza</i>	10
2.2.1.2. <i>UV/H₂O₂ proces</i>	13
2.2.1.3. <i>Nove grupe unapređenih oksidacionih procesa - SR-AOPs.</i> ..	18
2.2.1.4. <i>Primena fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa za uklanjanje hlorovanih benzena i alahloro iz vode</i>	24
2.3. Procena kvaliteta vode tretirane unapređenim oksidacionim procesima	27
2.3.2. Promena toksičnosti tokom unapređenih oksidacionih procesa..	28
3. EKSPERIMENTALNI DEO	30
3.1. Plan eksperimenta	30
3.2. Hemikalije i reagensi.....	32
3.3. Vodeni matriksi	33
3.4. Fotohemijski eksperimenti	34
3.5. Analitičke metode	35
3.5.1. Određivanje intenziteta UV zračenja	35
3.5.2. Gasno-hromatografska analiza organskih mikropolutanata	36
3.5.3. Identifikacija intermedijera oksidativne razgradnje organskih mikropolutanata i prirodnih organskih materija.....	37

3.5.4. Karakterizacija prirodnih organskih materija u vodi.....	38
3.5.5. Test toksičnosti sa bakterijama <i>Vibrio fisheri</i>	38
3.5.6. Određivanje ostalih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode	40
3.7. Modelovanje rezultata i statistička obrada podataka.....	40
3.7.1. Kinetički model pseudo-prvog reda	40
3.7.2. Analiza glavnih komponenti i razvoj prediktivnog modela	41
4. REZULTATI I DISKUSIJA	42
4.1. Karakterizacija sintetičkih i prirodnih vodenih matriksa	42
4.2. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena u vodi primenom unapređenih oksidacionih procesa	46
4.2.1. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena u sintetičkim vodenim matriksima primenom unapređenih oksidacionih procesa	46
4.2.1.1. Uticaj huminskih kiselina i alkaliteta na degradaciju 1,2,3- trihlorbenzena unapređenim oksidacionim procesima	50
4.2.2. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena u prirodnim vodama primenom unapređenih oksidacionih procesa	59
4.2.2.1. Uticaj pH vrednosti, početne koncentracije primenjenih oksidanata i doze UV zračenja.....	59
4.2.2.2. Uticaj vodenog matriksa	66
4.2.3. Primena PCA analize u interpretaciji rezultata razgradnje 1,2,3- TCB unapređenim oksidacionim procesima	68
4.2.4. Razvoj prediktivnog modela za razgradnju 1,2,3-TCB unapređenim oksidacionim procesima	69
4.2.5. Identifikacija nusprodukata razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena i prirodnih organskih materija	72
4.2.6. Ispitivanje kvaliteta vode sa aspekta potencijalne toksičnosti primenom biološkog testa sa bakterijama <i>Vibrio fischeri</i>	77
4.3. Degradacija alahloru u vodi primenom unapređenih oksidacionih proces.....	82

4.3.1. Degradacija alahloru u sintetičkim vodenim matriksima primenom unapređenih oksidacionih procesa	82
4.3.1.1. Uticaj huminskih kiselina i alkaliteta na degradaciju alahloru unapređenim oksidacionim procesima	86
4.3.2. Degradacija alahloru u prirodnim vodama primenom unapređenih oksidacionih procesa	92
4.3.2.1. Uticaj pH vrednosti, početne koncentracije primenjenih oksidanata i doze UV zračenja	93
4.3.2.2. Uticaj vodenog matriksa	98
4.3.3. Primena PCA analize u interpretaciji rezultata razgradnje alahloru unapređenim oksidacionim procesima	99
4.3.4. Razvoj prediktivnog modela za razgradnju alahloru unapređenim oksidacionim procesima	102
4.3.5. Identifikacija nusprodukata razgradnje alahloru i prirodnih organskih materija	104
4.3.6. Ispitivanje toksičnosti vodenih matriksa obogaćenih alahlorom primenom testa sa <i>Vibrio fischeri</i> bakterijama	110
4.4. Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih mikropolutanata na brzinu razgradnje unapređenim oksidacionim procesima	114
4.5. Procena ekonomske efikasnosti fotohemijskih AOPs za razgradnju 1,2,3-trihlorbenzena i alahloru	118
5. ZAKLJUČAK	123
6. LITERATURA	127
BIOGRAFIJA	143

REZIME

Cilj ovog rada bio je da se u laboratorijskim uslovima ispituju efekti unapređenih oksidacionih procesa (eng. *advanced oxidation processes*, AOPs) zasnovanih na generisanju hidroksil radikala (UV/H₂O₂ proces) i sulfatnih radikala (UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesi ili SR-AOPs) na stepen i mehanizam oksidativne degradacije strukturno različitih organskih polutanata 1,2,3-trihlorbenzena (eng. *1,2,3-trichlorobenzene*, 1,2,3-TCB) i alahlora u vodi. Dodatno, ispitan je uticaj reakcionih uslova unapređenih oksidacionih procesa, uticaj vodenog matriksa (npr. prirodne organske materije (POM) i neorganski joni), kao i potencijalna toksičnost sirove i tretirane vode pre i posle AOPs tretmana primenom *Vibrio fischeri* testa.

Primenom direktne UV (eng. *ultraviolet radiation*, UV) fotolize zabeležen je veći stepen degradacije alahlora u odnosu na 1,2,3-TCB, što se može pripisati njegovom relativno visokom kvantnom prinosu i molarnom apsorpcionom koeficijentu. U poređenju sa UV fotolizom, znatno efikasnija degradacija oba polutanta je postignuta primenom svih ispitivanih AOPs, usled oksidativnog napada visoko reaktivnih slobodnih radikala, HO[•] i SO₄^{•-}, formiranih tokom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa, na molekul 1,2,3-TCB i alahlora. Generalno, UV/S₂O₈²⁻ proces se pokazao kao najefikasniji za razgradnju oba polutanta u sintetičkim vodenim matriksima obogaćenim huminskim kiselinama (eng. *humic acids*, HA) i hidrogenkarbonatima, što se može pripisati većoj selektivnosti SO₄^{•-} u odnosu na HO[•] radikale prema organskom supstratu. Brzina razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora primenom AOPs opada sa porastom početne koncentracije huminske kiseline (2-12 mg C/l DOC) i hidrogenkarbonata (100-500 mg/l) u vodi, pri čemu konstanta brzine degradacije pseudo-prvog reda (*k* vrednost) opada u sledećem nizu u odnosu na proces: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂. Poređenjem sa dobijenim rezultatima u ultračistoj dejonizovanoj vodi, zapaža se da su obe ispitivane vrste ispoljile efekat „*hvatača*“ slobodnih radikala tokom ispitivanih AOPs. U sintetičkom vodenom matriksu, zabeležen je veći inhibicioni efekat huminskih kiselina u poređenju sa hidrogenkarbonatima na razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora primenom AOPs. Takođe, zabeležena je dobra korelacija između početne koncentracije HA i vrednosti za konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda i koncentracije hidrogenkarbonata i *k* vrednosti za ispitivane polutante (R²=0,92-0,99). Najefikasnija razgradnja 1,2,3-TCB (do 99%) unapređenim oksidacionim procesima postignuta je primenom veće koncentracije oksidanata vodonik-peroksida, persulfata (PS) ili peroksimonosulfata (PMS) (0,3 mM), dok je visok stepen razgradnje alahlora (>90%) zabeležen i u slučaju primene niže koncentracije oksidanata (0,03 mM) i doze UV zračenja od 1400 mJ/cm², sa izuzetkom matriksa sa najvećom koncentracijom HA (maksimalno 75-85% razgradnje ispitivanih polutanata).

Stepen razgradnje ispitivanih polutanata u prirodnim vodenim matriksima primenom UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesa opada sa porastom pH (5-9,5), dok primenom UV/HSO₅⁻ procesa raste u ispitivanom opsegu pH. U opsegu pH 5-7 najefikasnija oksidativna razgradnja 1,2,3-TCB u prirodnim vodama (>95%) postignuta je primenom UV/H₂O₂ procesa, odn. UV/S₂O₈²⁻ procesa u slučaju alahlora, dok je u baznoj sredini najefikasnija razgradnja oba polutanta zabeležena

primenom UV/HSO₅⁻ procesa. U slučaju tretmana podzemne vode, koju karakteriše veći sadržaj POM hidrofobnije prirode i veći alkalitet u odnosu na površinsku vodu uočen je izraženiji inhibitorski efekat na razgradnju oba polutanta primenom ispitivanih AOPs. Brzina razgradnje 1,2,3-TCB u prirodnim matriksima opada sledećim nizom: UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻ (pH 5-7), odnosno: UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂ > UV/S₂O₈²⁻ u baznoj sredini (pH 9,5). S druge strane, brzina razgradnje alahlora je opadala sledećim trendom: UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ na pH 5, odnosno: UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ na pH 8-9,5.

Evaluiranjem eksperimentalnih rezultata primenom analize glavnih komponenti utvrđeno je da na razgradnju 1,2,3-TCB u prirodnim vodama nešto značajniji uticaj ima početna koncentracija primenjenih oksidanata u odnosu na dozu UV zračenja i početnu pH vrednost. Uticaj procesnih parametara na oksidativnu razgradnju alahlora je nešto izraženiji u podzemnoj u odnosu na površinsku vodu, pri čemu pH vredost ima najveći uticaj na stepen razgradnje. Razvijeni su i predloženi prediktivni modeli za razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora u prirodnim vodama, koji omogućavaju predviđanje efikasnosti razgradnje organskih polutanata (%) uzimajući u obzir promenljive (TOC, alkalitet, koncentracija oksidanata, pH, doza UV zračenja) u ispitivanom opsegu procesnih i parametara kvaliteta voda.

Predložen je mehanizam razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora, kao i POM prisutnih u ispitivanim vodama, u prisustvu različitih oksidacionih vrsta generisanih tokom AOPs. Oksidativna razgradnja 1,2,3-TCB se odvija preko 2,3,4-trihlorfenola kao intermedijera, koji se tokom tretmana razgrađuje do karboksilnih kiselina (sirćetna, oksalna, maleinska i fumarna), kao krajnjih oksidacionih produkata. Oksidativna razgradnja alahlora obuhvata raskidanje i odvajanje *N*-metoksimetil i *N*-hloracetil grupa, oksidaciju arilne etil grupe, ciklizaciju i raskidanje veza u benzenovom prstenu do karboksilnih kiselina (sirćetna, propionska i oksalna), kao krajnjih produkata. Fotorazgradnjom POM smanjen je sadržaj ukupnog organskog ugljenika za oko 40% u površinskoj, odn. oko 20% u podzemnoj vodi (pH 9,5). Najveći sadržaj aldehida je zabeležen u vodi tretiranoj UV/H₂O₂ procesom, gde se mahom generišu hidroksil radikali i druge reaktivne kiseonične vrste. Primenom *Vibrio fischeri* testa utvrđeno je da krajnji nusprodukti oksidativne razgradnje oba polutanta ne ispoljavaju značajniju toksičnost (<10%). Međutim, izuzetak se javlja u pojedinim intermedijernim fazama UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ (400-600 mJ/cm²; 0,3 mM) tretmana sintetičkog matriksa obogaćenog huminskim kiselinama i prirodnim vodama, pri čemu dolazi do naglog skoka toksičnosti (maksimalno do 70%), koji sa produženjem reakcionog vremena opada. Razlog tome je verovatno oksidativna razgradnja POM u vodi, kao i moguće formiranje polarnijih intermedijera koji nisu identifikovani tokom istraživanja.

Evaluirajući dobijene rezultate na osnovu efikasnosti razgradnje organskih polutanata i tehnno-ekonomskog aspekta može se zaključiti da prednost ima nešto konvencionalniji UV/H₂O₂ tretman u odnosu na SR-AOPs. Međutim, ukoliko se uzme u obzir i kvalitet obrađene vode sa ekotoksikološkog aspekta, kao i potrošnja električne energije po m³ vode, zapaža se da UV/S₂O₈²⁻ proces može biti adekvatna alternativa oksidacionog tretmana UV/H₂O₂ procesu.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate under laboratory conditions the effects of advanced oxidation processes (AOPs) based on the generation of hydroxyl radicals (UV/H₂O₂ process) and sulfate radicals (UV/S₂O₈²⁻ and UV/HSO₅⁻ processes or SR-AOPs) on the degree and mechanism of oxidative degradation of structurally different organic pollutants 1,2,3-trichlorobenzene (1,2,3-TCB) and alachlor in water. In addition, the influence of the AOPs reaction conditions, the influence of water matrix (e.g. natural organic matter (NOM) and inorganic ions), as well as the potential toxicity of the raw and AOPs treated water using *Vibrio fischeri* test were also investigated.

Application of direct UV-C photolysis led to a greater degree of alachlor degradation than 1,2,3-TCB, which can be attributed to its relatively high quantum yield and molar absorption coefficient. Compared to UV photolysis alone, degradation of both pollutants was significantly more efficient whilst applying the investigated AOPs, due to oxidative attack on the 1,2,3-TCB and alachlor molecules by highly reactive free radicals, HO[•] and SO₄^{•-}, formed during the UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ and UV/HSO₅⁻ processes. Overall, the UV/S₂O₈²⁻ process was the most effective for the degradation of both pollutants in synthetic water matrices enriched with humic acids (HA) and hydrogencarbonates, which can be attributed to the higher selectivity of SO₄^{•-} relative to HO[•] radicals towards organic substrate. The degradation rates of 1,2,3-TCB and alachlor achieved by AOPs decreased with increasing initial concentration of humic acid (2-12 mg C/L DOC) and hydrogen carbonate (100-500 mg/L) in water, where the pseudo-first-order rate constants (*k* values) of the processes decreased in the following order: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂. In comparison with the results obtained in ultrapure deionized water, it is notable that both investigated species showed the scavenging effect of free radicals formed during the AOPs. In the synthetic water matrix, a higher inhibitory effect on the degradation of 1,2,3-TCB and alachlor by AOPs was observed for humic acids compared to hydrogencarbonates. Additionally, a good correlation was observed between the initial HA concentration and the degradation rate constants as well as for the hydrogencarbonate concentration and *k* values for both pollutants (R² = 0.92-0.99). The most effective degradation of 1,2,3-TCB (up to 99%) by AOPs was achieved by applying the higher concentration of oxidants, hydrogen peroxide, persulfate (PS) or peroxymonosulfate (PMS) (0.3 mM), while a high degree of alachlor degradation (>90%) was observed when a lower oxidant concentration (0.03 mM) and UV fluence of 1400 mJ/cm² was used, with the exception of the matrix with the highest HA concentration (maximum 75-85% degradation of the both pollutants).

The degradation of both pollutants in natural water matrices using the UV/H₂O₂ and the UV/S₂O₈²⁻ processes decreased with increasing pH (5-9.5), while the efficacy of the UV/HSO₅⁻ process increased over the investigated pH range. In the pH range of 5-7, the most efficient oxidative degradation of 1,2,3-TCB in natural waters (>95%) was achieved by applying the UV/H₂O₂ processes, while UV/S₂O₈²⁻ process was the most effective for alachlor degradation. In basic pH conditions, the most efficient degradation of both pollutants was observed using the UV/HSO₅⁻

process. In the case of groundwater treatment, with a higher content of hydrophobic NOM and higher alkalinity, the inhibitory effect on the degradation of both pollutants by AOPs was more pronounced compared to the surface water. The 1,2,3-TCB degradation rate in natural waters decreased in the following order: $UV/H_2O_2 > UV/HSO_5^- > UV/S_2O_8^{2-}$ (pH 5-7), and: $UV/HSO_5^- > UV/H_2O_2 > UV/S_2O_8^{2-}$ in the basic medium (pH 9.5). On the other hand, the degradation rate ofalachlor decreased by the following trend: $UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2 > UV/HSO_5^-$ at pH 5, and additionally: $UV/HSO_5^- > UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2$ at pH 8-9.5.

Evaluation of the experimental results using principal components analysis (PCA) revealed that the initial concentration of applied oxidants has a somewhat more significant effect on the degradation of 1,2,3-TCB in natural waters than the UV fluence and the initial pH value. The influence of process parameters on thealachlor oxidative degradation is more pronounced in groundwater compared to surface water, with pH having a higher impact on degradation efficacy. Predictive models for the degradation of 1,2,3-TCB andalachlor in natural waters were developed, allowing for the prediction of organic pollutants degradation efficiency (%), considering the range of variables (TOC, alkalinity, oxidant concentration, pH, UV fluence), process and water quality parameters investigated.

Mechanisms are proposed for the oxidative degradation of 1,2,3-TCB,alachlor and NOM in the waters, in the presence of different oxidation species generated during the AOPs. The oxidative degradation of 1,2,3-TCB takes place via 2,3,4-trichlorophenol as an intermediate, which is further degraded during treatment to carboxylic acids (acetic, oxalic, maleic and fumaric) as the final oxidation by-products. The oxidative degradation ofalachlor includes the cleavage and removal of *N*-methoxymethyl and *N*-chloroacetyl groups, the oxidation of aryl ethyl groups, cyclization and benzene ring cleavage to carboxylic acids (acetic, propionic and oxalic) as the final by-products. The photodegradation of NOM led to the reduction of total organic carbon content by approximately 40% in surface water, and about 20% in groundwater (pH 9.5). The highest content of aldehydes was detected in water treated by UV/H_2O_2 process, in the presence of generated hydroxyl radicals and other reactive oxygen species. Using the *Vibrio fischeri* test, it was determined that the final by-products of the oxidative degradation of both pollutants do not show significant toxicity (<10%). However, an exception occurs in some of the intermediate phases of the UV/H_2O_2 and UV/HSO_5^- (400-600 mJ/cm^2 ; 0.3 mM) treatments in the matrix enriched with humic acids and natural waters, where a rapid increase in toxicity (up to a maximum of 70%) was initially observed after which toxicity decreased with increasing reaction time. This phenomenon might be a consequence of the oxidative degradation of NOM in water, and the formation of more polar intermediates that were not identified during this research.

From a techno-economic aspect, evaluating the obtained results for the degradation efficiency of organic pollutants, it can be concluded that a more conventional UV/H_2O_2 treatment has a slight advantage over the SR-AOPs. However, if the quality of the treated water from an ecotoxicological aspect and the energy consumption per m^3 of treated water are also considered, the $UV/S_2O_8^{2-}$ process can be an effective alternative oxidative treatment to the UV/H_2O_2 process.

1. UVOD

Poslednjih nekoliko decenija veliki značaj se pridaje prisustvu zagađujućih materija u životnoj sredini usled značajnog rizika koji predstavljaju za kvalitet površinskih i podzemnih voda, kao potencijalnih resursa za vodosnabdevanje, ali i životnu sredinu generalno. Organske zagađujuće materije (u daljem tekstu polutanti) u životnu sredinu dospevaju na različite načine: ispuštanjem netretiranih ili nedovoljno prečišćenih otpadnih voda iz naselja i industrije, iz difuznih izvora zagađenja, među kojima se posebno ističu poljoprivredne aktivnosti. Problemi vezani za zagađivanje voda, ponovnu upotrebu voda i balansiranje raspoloživim resursima za vodosnabdevanje su od globalnog značaja i pogađaju kako razvijene tako i nerazvijene krajeve sveta.

Među zagađujućim materijama, posebna pažnja se posvećuje prioritetnim polutantima regulisanim na međunarodnom i nacionalnom nivou usled toksičnosti, perzistentnosti i bioakumulativnog potencijala, a samim tim i visokog rizika po ljudsko zdravlje i akvatičnu biotu. Uzimajući u obzir prioritetni status i široku primenu u prethodnom periodu, za istraživanja u okviru doktorske disertacije su odabrana hlorovana jedinjenja: 1,2,3-trihlorbenzen, iz grupe hlorovanih benzena, i alahlor, iz grupe hloroacetanilida. Navedene supstance nalaze se na listi prioritetnih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o vodama EU (2008/105/EC; 2013/39/EU) i značajne su kako za kvalitet akvatičnih ekosistema, tako i za kvalitet vode za piće ("Sl. List SRJ", br. 42/98, 44/99 i 28/2019).

Trihlorbenzeni (1,2,3-, 1,2,4- i 1,3,5- izomeri) zauzimaju značajno mesto u proizvodnji herbicida, pigmenta i boja, kao intermedijeri. Trihlorbenzeni u životnu sredinu dospevaju tokom proizvodnje, upotrebe ili završne obrade, odlaganja otpada, iz sekundarnih izvora poput sagorevanja plastike, ali i kao posledica transformacije organohlornih pesticida i reduktivne dehlorinacije heksahlorbenzena. Izomeri trihlorbenzena najčešće su detektovani intermedijeri degradacije lindana u životnoj sredini, ali mogu nastati i u tretmanu voda tokom procesa hlorisanja.

Alahlor (2-hlor-N-2,6-dietilfenil-N-(metoksimetil)acetamid) jedan je od najčešće korišćenih herbicida u poljoprivredi iz grupe hloroacetanilida. Alahlor i njegovi metaboliti detektovani su u površinskoj i podzemnoj vodi, zemljištu i biološkim uzorcima. Prema Agenciji za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država, alahlor je klasifikovan kao veoma toksičan endokrini disruptor i karcinogen grupe B2.

Kroz veliki broj istraživanja sprovedenih u proteklom periodu potvrđeno je da konvencionalni fizičko-hemijski i biološki procesi nisu dovoljno efikasni da omoguće uklanjanje prioritetnih polutanata iz vode. U cilju odgovora na izazove koje nameće zagađenje voda, u toku protekle dve decenije posebna pažnja je posvećena intenzivnom ispitivanju i primeni nove grupe procesa, poznatih kao unapređeni oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation processes*, AOPs).

Unapređeni oksidacioni procesi se zasnivaju na *in-situ* generisanju visoko reaktivnih oksidacionih vrsta, kao što su hidroksil radikali (HO^\bullet), koji su sposobni da putem neselektivnih lančanih reakcija vrše razgradnju gotovo svih organskih polutanata prisutnih u životnoj sredini. Ovi procesi obuhvataju veliki broj različitih tehnika, uključujući primenu ultraljubičastog (eng. *ultraviolet*, UV) zračenja sa pogodnim oksidacionim sredstvima ili katalizatorima (tzv. fotohemijski AOPs), što omogućava njihovo usklađivanje sa različitim potrebama u tretmanu vode.

Posebno mesto među AOPs, zauzima UV/ H_2O_2 proces, koji predstavlja jednostavnu i efikasnu tehniku kojom se putem direktne UV fotolize i oksidacije generisanim neselektivnim hidroksil radikalima može postići efikasna degradacija organskih polutanata do ugljen-dioksida, vode i neorganskih jona, kao krajnjih reakcionih proizvoda. Novije grupe AOPs obuhvataju procese kojima se pored HO^\bullet , mogu generisati i druge oksidacione vrste, kao što su sulfatni radikali, odn. sulfatni radikalni anjon ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (eng. *sulfate radical based AOPs*, SR-AOPs). Iz grupe SR-AOPs poslednjih godina intenzivirano je izučavanje procesa zasnovanih na kombinaciji UV zračenja sa persulfatom, odn. peroksidisulfatom (UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ili UV/PS proces) i peroksimonosulfatom (UV/ HSO_5^- ili UV/PMS proces) za degradaciju široke palete mikropolutanata u vodi, ali i drugim uzorcima iz životne sredine. Primena UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa ogleda se u generisanju $\text{SO}_4^{\bullet-}$, iz kojih se takođe putem lančanih reakcija mogu formirati i HO^\bullet radikali. Ukoliko se primene na odgovarajućem mestu u tretmanu, AOPs mogu da unaprede tehnologiju pripreme vode i omogućе adaptiranje na varijacije u kvalitetu sirove vode, npr. usled ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda, korišćenja zemljišta u poljoprivredne svrhe, klimatskih promena itd.

Efikasnost razgradnje, odnosno degradacije organskih polutanata u vodi primenom AOPs u velikoj meri zavisi od sastava vodenog matriksa, što dodatno otežava proces obrade vode. Shodno tome, prirodne organske materije (POM), hidrogenkarbonati/karbonati i druge neorganske materije mogu da se ponašaju kao „*hvatači*“ (eng. *scavengers*) slobodnih radikala formiranih tokom AOPs, umanjujući na taj način efikasnost procesa. Potrebo je napomenuti da je u dostupnoj literaturi još uvek limitiran broj podataka o razgradnji organskih mikropolutanata odabranim za istraživanja unapređenim oksidacionim procesima, naročito fotohemijskim tretmanima koji se zasnivaju na generisanju sulfatnih radikala. Stoga je u cilju postizanja maksimalne efikasnosti uklanjanja polutanata od interesa i razumevanja mehanizma razgradnje, neophodno ispitati uticaj različitih procesnih parametara, kao što su pH, doza oksidanta, vreme tretmana, doza UV zračenja, kako bi se u skladu sa specifičnostima vode optimizovao proces i postigle najbolje performanse tretmana.

Primenom AOPs može doći do formiranja različitih degradacionih nusprodukata, od kojih neki mogu biti toksičniji u odnosu na polazno jedinjenje. U kompleksnim vodenim matriksima veoma je teško detektovati sve moguće oksidacione intermedijere/nusprodukte koji mogu nastati primenom AOPs. Kako bi se procenio kvalitet obrađene vode sa aspekta toksičnosti često se primenjuju standardizovani ekotoksikološki testovi na različitim vrstama.

U skladu sa navedenom problematikom, opšti cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije je bio ispitivanje degradacije strukturno različitih organskih polutanata 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora primenom fotohemijjskih unapređenih oksidacionih procesa ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i UV/HSO_5^-) u različitim vodenim matriksima. Kako bi se što realnije procenila mogućnost primene navedenih procesa u tretmanu voda istraživanja su sprovedena u laboratorijskim uslovima koristeći prirodne vode različitih karakteristika, površinsku (rečnu) i podzemnu, kao i sintetičke vodene matrikse obogaćene huminskim kiselinama, kao model supstancom POM, i hirogenkarbonatima. U skladu sa navedenim, specifični ciljevi istraživanja bili su:

- Ispitivanje uticaja različitih reakcionih uslova unapređenih oksidacionih procesa (pH vrednost, koncentracija oksidacionih agenasa i doza UV zračenja) na stepen i kinetiku oksidativne degradacije ispitivanih polutanata primenom AOPs ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i UV/HSO_5^-);
- Bolje razumevanje uticaja vodenog matriksa, odn. kompetirajućih materija sa posebnim naglaskom na prirodne organske materije i neorganske jone (npr. hidrogenkarbonate/karbonate) na stepen i mehanizam oksidativne razgradnje organskih polutanata i prirodnih organskih materija u vodi;
- Identifikacija glavnih puteva degradacije i nusprodukata razgradnje organskih polutanata i POM u vodi, u prisustvu različitih oksidacionih vrsta generisanih tokom unapređenih oksidacionih procesa (npr. hidroksil i sulfatni radikali);
- Procena potencijalne toksičnosti intermedijera nusprodukata oksidacije organskih materija u različitim fazama tretmana primenom ekotoksikološkog testa sa bakterijama *Vibrio fischeri*.

Na osnovu rezultata dobijenih istraživanjima, evaluiran je i uticaj fizičko-hemijjskih karakteristika ispitivanih polutanata na efikasnost i brzinu razgradnje unapređenim oksidacionim procesima. U cilju boljeg razumevanja najznačajnijih procesnih parametara, koji utiču na efikasnost oksidativne razgradnje ispitivanih prioriternih supstanci u prirodnim vodama primenom $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i SR-AOPs sprovedena je i analiza glavnih komponenti (PCA analiza). Predložen je i prediktivni model za razgradnju ispitivanih prioriternih supstanci u vodi, u zavisnosti od procesnih parametara, sadržaja POM i alkaliteta.

2. OPŠTI DEO

2.1. Organske zagađujuće materije u životnoj sredini

Jedan od najvećih izazova XXI veka je prisustvo sve većeg broja strukturno različitih organskih zagađujućih materija (u daljem tekstu organski polutanti) u životnoj sredini. Organski polutanti prisutni su u svim segmentima životne sredine uključujući vodu, vazduh, zemljište i sediment. Među najznačajnijim polutantima, koji u najvećoj meri narušavaju kvalitet životne sredine, nalaze se pesticidi, herbicidi, kao i proizvodi njihove degradacije, industrijske hemikalije, farmaceutici, proizvodi za ličnu higijenu, usporivači gorenja i dr. (Rathi i sar., 2021). U životnu sredinu dospevaju mahom antropogenim putem, pri čemu su njihove koncentracije u vodenim ekosistemima obično u tragovima (tj. reda veličine između ng/l i µg/l, zbog čega su poznati i kao mikropolutanti (eng. *micropollutants*, MPs) (Kieja i sar., 2021). Organski mikropolutantni dodatno privlače pažnju naučne i stručne javnosti zbog svoje česte pojave u vodenoj sredini, čak i nakon primene konvencionalnih tehnologija za tretman vode i otpadnih voda.

Ponašanje i sudbina mikropolutanata u životnoj sredini zavise od njihovih fizičko-hemijskih osobina (npr. hidrofobnost, biodegradabilnost, isparljivost itd.), primenjenog tretmana i procesa u životnoj sredini (npr. adsorpcija, jonska izmena, biološka degradacija, oksidacija-redukcija itd.) i uslova okoline (npr. pH, temperatura itd.). Fizičko-hemijske osobine organskih mikropolutanata zavise od strukture molekula, što ukazuje na činjenicu da u životnu sredinu dospevaju jedinjenja koja nisu perzistentna i ispoljavaju nizak stepen toksičnosti, kao i jedinjenja sa visokim stepenom toksičnosti i perzistentnosti poznati kao perzistentni organski polutanti (Rogowska i sar., 2020).

Određeni mikropolutantni se neprekidno ispuštaju u akvatične ekosisteme ili formiraju toksične nusproizvode (bio)transformacijom u vodenoj sredini. Primećeno je da mnogi mikropolutantni mogu ispoljavati značajne toksične efekte, što je jedan od ključnih problema sa kojima se čovečanstvo suočava (Yang i sar., 2021). Prema tome, dugotrajni i nekontrolisan kontakt sa mikropolutantima može dovesti do nepovratnih promena u životnoj sredini i ekosistemima, izazivajući mutacije i ozbiljne poremećaje u funkcionisanju živih organizama (Zdarta i sar., 2022).

Iz grupe organskih MPs posebno se ističu jedinjenja koja se nalaze na listi prioriternih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o vodama EU (Direktiva 2013/39/EU) i predstavljaju značajan rizik za biljni i životinjski svet akvatične sredine, kao i rizik po ljudsko zdravlje (Gorito i sar., 2017; Rodriguez-Narvaez i sar., 2017; Teodosiu i sar., 2018).

U cilju zaštite i očuvanja prirodnih voda Okvirna Direktiva o vodama EU (eng. *Water Framework Directive (WFD)*, 2000/60/EC), kao deo legislative Evropske Unije, postavila je pravni okvir za poboljšanje kvaliteta svih vodnih resursa. Direktiva 2008/105/EC predstavlja dopunjenu verziju Direktive 2000/60/EC koja Aneksom X definiše listu od 33 prioritne i 8 drugih supstanci, koje su

značajne zbog visoke toksičnosti, perzistentnosti i visokog bioakumulacionog potencijala u životnoj sredini, a u skladu sa odredbama i ciljevima WFD. Standardi kvaliteta životne sredine (eng. *environmental quality standards*, EQS) definisani su za ove 33 prioritetne supstance/grupe supstanci i za ostalih 8 polutanata, na osnovu dostupnih podataka o akutnim i hroničnim uticajima na vodenu sredinu i zdravlje ljudi, koji se izražava kao godišnja prosečna vrednost (nivo koji obezbeđuje zaštitu od dugotrajne izloženosti) i/ili maksimalno dozvoljene koncentracije (nivo koji obezbeđuje zaštitu od kratkotrajnog izlaganja). Nedavno usvojenom Direktivom 2013/39/EU izvršene su izmene i dopune Direktiva 2000/60/EC i 2008/105/EC u odnosu na prioritetne supstance na području vodne politike. Direktiva 2013/39/EU promovira preventivno delovanje i princip zagađivač plaća, identifikaciju uzroka zagađenja, rešavanje problema emisije na izvoru i konačno razvoj inovativnih tehnologija za prečišćavanje voda/otpadnih voda, izbegavajući skupa tehnološka rešenja. Konkretno, značajno poboljšanje okvirne politike o vodama postignuto je izmenom liste prioritetnih supstanci prethodno definisanih Direktivom 2008/105/EC, pri čemu su: (i) identifikovane nove prioritetne supstance, (ii) definisani su EQS vrednosti za nove supstance koje bi trebalo ostvariti do kraja 2027. god., (iii) revidirane EQS vrednosti za postojeće prioritetne supstance koje bi trebalo ostvariti do kraja 2021. god. i (iv) definisane EQS vrednosti za biotu za neke postojeće i novoutvrđene supstance.

Direktiva 2013/39/EU obuhvata 45 prioritetnih supstanci ili grupa supstanci sa definisanim EQS vrednostima, uključujući pesticide (npr. aldrin, dihlordifeniltrihloretan, dikofol, dieldrin, endrin, endosulfan, izodrin, heptahlor, lindan, pentahlorfenol, hlorpirifos, hlorfenvinfos, dihlorvos, atrazin, simazin, terbutrin, diuron, izoproturon, trifluralin, cipermetrin, alahlor, aklonifen, bifenoks, cibutrin, kvinoksifen), rastvarače (dihlormetan, dihloretan, trihlormetan, ugljentetrahlorid), hlorovane benzene, perfluoroktan sulfonsku kiselinu i njene derivate (PFOS), polihlorovane bifenile (PCB), policiklične aromatične ugljovodonike (PAH), nonilfenol i oktilfenol, organokalajna jedinjenja, dioksine i jedinjenja slična dioksinu, bromovane difeniletire (BDE), heksabrom-ciklododekan, bis(2-etilheksil)ftalat.

Budući da je kroz brojna istraživanja izražena zabrinutost zbog kontaminacije životne sredine i drugim grupama polutanata, kao što je npr. kontaminacija zemljišta i vode farmaceuticima, pojačana je i procena rizika od medicinskih proizvoda za vodenu sredinu, u cilju zaštite akvatičnih ekosistema i zdravlja ljudi. Evropska komisija utvrđuje listu praćenja supstanci za koje je potrebno prikupiti podatke monitoringom, kao osnove za buduće određivanje prioriteta. Odabir supstanci koje treba uključiti na listu praćenja vrši se na osnovu dostupnih informacija koje ukazuju na značajan rizik za vodene ekosisteme ili rizik koji se putem njih prenosi. Ova lista obuhvata najviše 10 supstanci ili grupa supstanci sa navedenim informacijama o medijumu praćenja i odgovarajućim metodama analize. Na primer, postoji preporuka da se u prvu listu praćenja uvrste farmaceutski proizvodi diklofenak, sintetički hormon 17-alfa-etinilestradiol (EE2), kao i prirodni hormon 17-beta-estradiol (E2). Neke perzistentne, bioakumulativne i toksične supstance mogu da perzistiraju dug vremenski period u akvatičnoj sredini, čak i nakon preduzimanja

mera za smanjenje ili potpuno ukidanje emisije. Neke od njih se takođe mogu prenositi na velike udaljenosti, te su uglavnom sveprisutne u životnoj sredini, što ih svrstava na listu prioriternih hazardnih supstanci i to je veoma važno da se uzme u obzir. Velika pažnja se danas pridaje i praćenju takozvanih emergentnih polutanata (eng. *emerging pollutants*), koji nisu uključeni u redovan monitoring program i nisu regulisani na međunarodnom i nacionalnom nivou, ali postoji indikacija da mogu imati negativne (eko)toksikološke efekte po akvatične ekosisteme i biotu, te je za ovakve supstance neophodno dodatno praćenje i izučavanje ponašanja, sudbine i efekata u životnoj sredini (Ribeiro i sar., 2015; Teodosiu i sar., 2018).

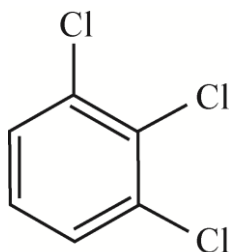
2.1.1. Hlorovani benzeni

Hlorovani benzeni (eng. *chlorinated benzenes*, CBs) su grupa cikličnih aromatičnih jedinjenja, gde su jedan ili više atoma vodonika na benzenovom prstenu supstituisani atomom hlora. U hlorovane benzene ubrajamo: monohlorbenzen (MCB), dihlorbenzen (DCB), trihlorbenzen (TCB), tetrahlorbenzen (TeCB), pentahlorbenzen (PCB) i heksahlorbenzen (HCB). Razlike u strukturi između predstavnika ove grupe polutanata uključuju broj atoma hlora koje poseduju, kao i njihov položaj na benzenovom prstenu, što uslovljava različite fizičko-hemijske karakteristike i pojavu izomera. Prema tome, hemijske osobine CBs variraju u zavisnosti od broja supstituisanih atoma hlora na benzenovom prstenu. Sa povećanjem broja supstituisanih atoma hlora na benzenovom prstenu raste i stepen hidrofobnosti CBs. Rastvorljivost u vodi se kreće od 0,005 mg/l za heksahlorbenzen do 484 mg/l za hlorbenzen, dok je koeficijent raspodele oktanol-voda ($\log K_{ow}$) u opsegu od 2,8 za hlorbenzen do 5,5 za heksahlorbenzen. Napon pare za hlorbenzen je visok (1,58 kPa) i opada sa povećanjem broja atoma hlora, odn. na 0,0003 kPa za HCB. Na osnovu navedenih osobina, niži hlorovani benzeni imaju tendenciju da isparavaju, dok benzeni sa većim brojem supstituisanih atoma hlora imaju tendenciju da se sorbuju na česticama zemljišta i sedimenta (Field i Sierra-Alvarez, 2007). CBs su hemijski neaktivni i generalno stabilni u životnoj sredini. Zbog visoke elektronegativnosti atoma hlora, CBs su otporni na različite reakcije razgradnje, uključujući oksidaciju, hidrolizu, dehlorinaciju itd. (Brahushi i sar., 2017).

Prema dostupnoj literaturi, CBs su detektovani u svim segmentima životne sredine, zemljištu, vodi, vazduhu i sedimentu. CBs se koriste u velikim količinama kao industrijski rastvarači, pesticidi, dielektrične tečnosti, hemijski intermedijeri itd. Zbog fizičko-hemijskih karakteristika, parcijalne isparljivosti i biorazgradljivosti, kao i intenzivne upotrebe u industriji i poljoprivredi, hlorovani benzeni su široko zastupljeni polutanti u životnoj sredini (Yuan i sar., 2020). Ova grupa jedinjenja se često detektuje u industrijskim oblastima, kao rezultat njihovog nepravilnog odlaganja ili slučajnog ispuštanja, i uključena su na listu prioriternih opasnih supstanci 2019. godine od strane Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (eng. *United States Environmental Protection Agency*, US EPA) (ATSDR, 2019). Neki od CBs koji se nalaze na ovoj listi su dihlorbenzeni (1,2-, 1,3- i 1,4-) i trihlorbenzeni (1,2,3- i 1,2,4-) (Liew i Lee, 2021).

Transport i sudbina ovih jedinjenja u vodenim ekosistemima izaziva zabrinutost i definisani su kao hazardne supstance, usled mogućnosti ispoljavanja toksičnih efekata po žive organizme (Liew i Lee, 2021). Pored toga, hlorovani benzeni su čak i pri niskim koncentracijama klasifikovani kao visoko toksična jedinjenja slična perzistentnim organskim polutantima i njihova toksičnost obično raste sa porastom broja supstituisanih atoma hlora (Yuan i sar., 2020).

Iz grupe CBs posebno se izdvajaju trihlorbenzeni (eng. *trichlorobenzenes*, TCBs), koji se prema položaju atoma hlora na benzenovom prstenu javljaju u vidu tri strukturno različita izomera (1,2,3-, 1,2,4- i 1,3,5-trihlorbenzen). Na slici 1 prikazana je strukturna formula 1,2,3-trihlorbenzena (1,2,3-TCB), dok su u tabeli 1 date osnovne fizičko-hemijske osobine ovog jedinjenja. 1,2,3-TCB je bela kristalna supstanca na sobnoj temperaturi. Karakteriše ga relativno mala rastvorljivost u vodi (18 mg/l na 25°C), kao i u etanolu, međutim, veoma je rastvorljiv u etru, benzenu, ugljen-disulfidu. Koeficijent raspodele oktanol-voda izražen kao $\log K_{ow}$ iznosi 4,04, a napon pare je umeren (17,3 Pa na 25°C) (Ramasahayam, 2014).



Slika 1. Strukturna formula 1,2,3-trihlorbenzena

Tabela 1. Fizičko-hemijske karakteristike 1,2,3-trihlorbenzena

Karakteristike	Merna jedinica	Vrednost
Molekulska formula	-	$C_6H_3Cl_3$
Molarna masa	g/mol	181,45
Izgled	-	bela kristalna supstanca
Tačka topljenja	°C	53-54
Tačka ključanja	°C	218
Rastvorljivost u vodi na 25°C	mg/l	18
$\log K_{ow}$	-	4,04
Napon pare na 25°C	Pa	17,3

TCBs se koriste kao intermedijeri u proizvodnji herbicida, pigmenta i boja (Ramasahayam, 2014). Detektovani su u različitim koncentracijama od ng/l do $\mu\text{g/l}$ u životnoj sredini (voda, zemljište, sediment) (Li i sar., 2018). U životnu sredinu TCBs dospevaju tokom njihove proizvodnje, upotrebe ili završne obrade, odn. tokom odlaganja otpada, ili iz sekundarnih izvora poput sagorevanja plastike. Ova jedinjenja se u životnoj sredini javljaju i kao posledica transformacije organohlornih pesticida i reduktivne dehlorinacije heksahlorbenzena (Brahushi i sar., 2007).

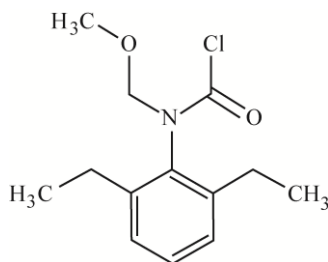
Predstavljaju jedan od najčešćih intermedijera nastalih tokom degradacije lindana, ali mogu nastati i u tretmanu voda, u procesu dezinfekcije hlorisanjem (Hou i sar., 2012; Khan i sar., 2017).

TCBs ispoljavaju perzistentnost, bioakumulativnost i toksičnost, što ih svrstava na listu prioritetnih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o vodama EU (Directive 2008, 2013). Takođe, TCBs su regulisani i na nacionalnom nivou, Uredom o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizane (Sl. Glasnik RS, 24/2014). Relevantni su polutanti i za kvalitet vode za piće, a njihova maksimalno dozvoljena koncentracija od 0,02 mg/l regulisana je Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. SRJ 42/1998-4, 44/1999-19 i RS 28/2019).

2.1.2. Hloracetanilidi

Hloracetanilidni herbicidi, kao što su alahlor, butahlor, metolahlor itd. predstavljaju široko korišćenu grupu pesticida. Često su detektovani u podzemnim i površinskim vodama i ispoljavaju toksičnost za širok spektar organizama. Izlaganje ovoj grupi herbicida, čak i pri veoma niskim koncentracijama, putem kontaminirane vode ili poljoprivrednih proizvoda predstavlja veliki rizik za ljudsko zdravlje i životnu sredinu (Gideon i sar., 2021).

U nastavku će biti stavljen akcenat na alahlor (2-hlor-*N*-(2,6-dietilfenil)-*N*-metoksimetilacetamid), iz razloga što je jedan od najčešće korišćenih herbicida u poljoprivredi. Na slici 2 prikazana je strukturna formula alahlora, a u tabeli 2 date su njegove fizičko-hemijske osobine.



Slika 2. Strukturna formula alahlora

Alahlor je kristalni prah žuto-smeđe boje, bez mirisa, veoma rastvorljiv u vodi (242 mg/l na 25°C), sa malim potencijalom za adsorbovanje na čvrste površine ($\log K_{ow}$ 3,52). Podležu parcijalnoj biorazgradnji i fotodegradaciji (Ghani i sar., 2021). Alahlor se koristi kao sredstvo za suzbijanje jednogodišnjih trava i širokolisnih korova u usevu kukuruza, šećerne trske, pamuka, uljane repice (Kabir i sar., 2018; Lou i sar., 2020; Pereira i sar., 2021).

Razne studije su utvrdile prisustvo alahlora u svim tipovima voda, uključujući i česmensku vodu i to u koncentracijama od 1,0 do 270 µg/l. Alahlor je detektovan i u podzemnim vodama u SAD-u u koncentracionom opsegu od 0,1-16,6 µg/l (WHO,

2017). Prema standardima EU i nacionalnim standardima Republike Srbije dozvoljena koncentracija alahlora u vodi za piće iznosi od 0,1 µg/l (*Sl. SRJ 42/1998-4, 44/1999-19 i RS 28/2019*). Alahlor se takođe nalazi i na listi prioritarnih supstanci Okvirne Direktive o vodama EU (*Directive 2008, 2013*) zbog svoje perzistentnosti, bioakumulativnosti i toksičnosti.

Tabela 3. Fizičko-hemijske karakteristike alahlora

Karakteristike	Merna jedinica	Vrednost
Molekulska formula	-	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
Molarna masa	g/mol	269,77
Izgled	-	kristalna supstanca žute (smeđe) boje
Tačka topljenja	°C	41
Tačka ključanja	°C	105
Rastvorljivost u vodi na 25°C	mg/l	242
logK _{ow}	-	3,52
Napon pare na 25°C	Pa	2,9 x 10 ⁻³
pKa na 25°C	-	0,62

Prisustvo alahlora u životnoj sredini je štetno, zbog toga što negativno utiče na život različitih organizama uključujući životinje, biljke, mikrobe, pa čak i ljudska bića (*Mendes i sar., 2017*).

Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država klasifikovala je alahlor kao karcinogen grupe B2, a prepoznat je i kao visoko toksični endokrini disruptor (*Wang i sar., 2020*). Ova supstanca ispoljava toksične i genotoksične efekte, što za posledicu ima razvoj karcinoma i mutagenosti na laboratorijskim životinjama, a postoje dokazi da doprinosi i neplodnosti (*Ballesteros Martín i sar., 2008*).

2.2. Primena unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu voda

U cilju odgovora na izazove koje nameće zagađenje voda, u toku protekle dve decenije posebna pažnja je posvećena intenzivnom ispitivanju i primeni nove grupe procesa, poznatih kao unapređeni oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation processes, AOPs*). AOPs se zasnivaju na generisanju visoko reaktivnih oksidativnih vrsta, kao što su hidroksil radikali, koji su sposobni da putem lančanih reakcija vrše razgradnju gotovo svih organskih polutanata prisutnih u životnoj sredini. Ukoliko se primene na odgovarajućem mestu u tretmanu, AOPs mogu da unaprede tehnologiju pripreme vode i omoguće adaptiranje na varijacije u kvalitetu sirove vode (npr. usled ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda, korišćenja zemljišta u poljoprivredne svrhe, klimatskih promena itd.). AOPs obuhvataju veliki broj različitih procesa, uključujući primenu ultraljubičastog (UV) zračenja sa pogodnim oksidacionim sredstvima ili katalizatorima, što omogućava njihovo usklađivanje sa različitim potrebama u tretmanu vode (*Giannakis i sar., 2021*).

Zahvaljujući svojoj superiornosti, AOPs su prepoznati kao efikasne i ekonomski često veoma isplative tehnologije za remedijaciju životne sredine. AOPs se mogu uspešno primeniti u tretmanu površinskih voda, podzemnih voda, vode za piće, komunalnih i industrijskih otpadnih voda, industrijskih i komunalnih muljeva, ocednih voda sa deponija, kao i u savremenim procesima remedijacije zagađenog zemljišta. Generalno, AOPs imaju nekoliko prednosti u odnosu na konvencionalne tretmane poput koagulacije/flokulacije, adsorpcije i membranske separacije, i veoma su efikasni u degradaciji i uklanjanju mikropolutanata iz medijuma koji se tretira. Efikasnost AOPs je rezultat neselektivnog radikalnog reakcionog puta, veće brzine reakcija i visokog oksidacionog potencijala koji dovodi do smanjenja toksičnosti i potpune mineralizacije organskih zagađujućih materija (Titchou i sar., 2021; Molnar Jazić i sar., 2020).

2.2.1. Fotohemijski unapređeni oksidacioni procesi

Za primenu fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa jedan od najvažnijih elemenata je izvor zračenja. Ultraljubičasto zračenje ili vidljiva svetlost mogu inicirati fotohemijske reakcije, rezultujući raskidanjem hemijskih veza u molekulu polutanta, što dovodi do formiranja manjih molekula veće biodegradabilnosti. Fotohemijski AOPs zasnovani na primeni UV zračenja obično se dele na UV-indukovanu oksidaciju i UV-katalizovanu oksidaciju (Zhang i sar., 2022).

Homogeni fotohemijski AOPs generalno obuhvataju kombinaciju UV zračenja sa vodonik-peroksidom, ozonom, hlorom, persulfatom (PS) i peroksimonosulfatom (PMS). Predstavljaju obećavajuće tehnike za degradaciju širokog spektra mikropolutanata usled formiranja radikalnih vrsta kao što su: hidroksil radikali (HO^\bullet) i druge reaktivne kiseonične vrste (eng. *reactive oxygen species*, ROS, kao što su superoksidni radikalni anjoni ($\text{O}_2^{\bullet-}$), hidroperoksil radikali ($\text{HO}_2^{\bullet-}$), triplet kiseonika ($^3\text{O}_2$), radikali hlora (Cl^\bullet) i sulfatni radikalni anjon ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (u daljem tekstu sulfatni radikali) (Gmurek i sar., 2017; Zhang i sar., 2022). U ovom poglavlju biće prikazani osnovni principi i mehanizam, kao i najvažniji faktori, koji utiču na efikasnost primene UV/ H_2O_2 procesa, kao AOPs koji se zasniva na generisanju hidroksil radikala (eng. *hydroxyl radical based AOP*, HR-AOP) i procesa kojima se pored hidroksil radikala generišu i sulfatni radikali (eng. *sulfate radical based AOPs*, SR-AOPs), uključujući UV aktivaciju persulfata (UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ proces) i peroksimonosulfata (UV/ HSO_5^- proces).

2.2.1.1. UV fotoliza

Fotohemijski procesi koji uključuju primenu UV zračenja mogu unaprediti degradaciju organskih polutanata putem direktne ili indirektno fotolize. Međutim, doze UV zračenja koje se koriste za dezinfekciju su relativno niske i retko mogu da obezbede efikasno uklanjanje mikropolutanata iz vode za piće ili otpadne vode. Ultraljubičasto zračenje se obično definiše kao elektromagnetno zračenje različitih

talasnih dužina (npr. od 10-400 nm) i može se podeliti u sledeće kategorije: UV-A, UV-B, UV-C i vakuum UV (*Papagiannaki i sar., 2020*). Za primenu UV fotolize u tretmanu voda najznačajniji je opseg UV zračenja od 200-280 nm (UV-C), jer u ovom delu spektra apsorbuju i organski polutanti i drugi konstituenti vode (rastvorene organske i neorganske materije). Generalno, primenom UV-C fotolize postiže se efikasnija degradacija polutanata u poređenju sa UV-A fotolizom zbog veće energije UV-C zračenja. Dostupan je značajno veći broj istraživanja primene UV-C fotolize ($\lambda=254$ nm) u tretmanu voda u odnosu na tretman UV-A zračenjem ($\lambda=365$ nm) (*Tufail i sar., 2021*).

Fotodegradacija može biti direktno izazvana apsorpcijom UV zračenja od strane molekula (M), pri čemu molekul dobija određenu količinu energije i prelazi u više energetske stanje (M^*) (pobuđeno ili ekcitivano stanje). Razlika energije između osnovnog i pobuđenog stanja zavisi od apsorbovane energije $h\nu$, gde ν označava frekvenciju apsorbovanog zračenja, a h je Plankova konstanta. Molekul se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko, nakon čega se vraća u osnovno stanje dajući različite proizvode. Da bi se vratio u osnovno energetske stanje, višak energije molekul može predati okolini u vidu toplote (neradijacioni procesi). Međutim, molekul može da pređe u osnovno stanje i emitovanjem odgovarajuće količine energije (radijacioni procesi) (*Molnar Jazić i sar., 2020*).

Dakle, direktna fotoliza podrazumeva direktnu apsorpciju fotona od strane molekula pri čemu dolazi do raskidanja veza ili reorganizacije u strukturi molekula. Indirektna fotoliza nastaje kao posledica apsorpcije fotona od strane fotoaktivnih jedinjenja (poznatih kao fotosenzibilizatori) koja proizvode ROS ili dolazi do ekscitacije rastvorenih organskih materija (eng. *dissolved organic matter*, DOM) prisutnih u vodenom medijumu (*Ferhi i sar., 2021*).

Direktna UV fotoliza polutanata zavisi uglavnom od dva glavna fotohemijiska parametra: kvantnog prinosa (Φ) i molarnog apsorpcionog koeficijenta (ϵ). Apsorpcioni spektar zavisi od molekulske strukture jedinjenja koja apsorbuju zračenje, kao i od interakcija između jedinjenja i rastvarača (vode). Jedinjenja koja apsorbuju UV zračenje obično sadrže dvostruke veze ili konjugovane dvostruke veze, uključujući atome ugljenika, azota i kiseonika i karakterišu se delokalizovanim π -elektronima. Ovakvi sistemi nazivaju se hromofore. Polutanti životne sredine sadrže hromoforne strukture, uključujući alkene, aromatična i heterociklična jedinjenja, aldehide, ketone, karboksilne kiseline, tekstilne boje, nitro i nitrozo-derivate itd. Za primenu direktnih fotohemijiskih procesa u zaštiti životne sredine potrebno je odrediti kvantni prinos reakcije koji obuhvata sve reakcije pri datim uslovima koje vode razgradnji polutanta, kao rezultat apsorpcije zračenja od strane polutanta u sistemu. Vrednost kvantnog prinosa se može definisati odnosom između ukupnog broja molova fotohemijiski razgrađenog polutanta i ukupnog broja molova fotona apsorbovanog od strane polutanta u sistemu za određenu talasnu dužinu. Direktna fotoliza se može efikasno primeniti samo za one polutante koji imaju visok molarni apsorpcioni koeficijent i kvantni prinos (*Ye i sar., 2021*).

Pored fizičko-hemijskih osobina samih polutanata i primenjene doze UV zračenja na efikasnost degradacije UV fotolizom mogu uticati sledeći faktori: izvor UV zračenja, pH vrednost i sastav vodenog matriksa.

Izvor UV zračenja. Za UV fotolizu najčešće korišćeni izvori UV zračenja su živina lampa niskog pritiska (eng. *low pressure mercury lamp*, LP-UV) i živina lampa srednjeg pritiska (eng. *medium pressure mercury lamp*, MP-UV). LP-UV obično se proizvode za germicidne, odn. dezinfekcione svrhe, rade pri ambijentalnoj temperaturi (obično do 40°C) i emituju monohromatsko zračenje najvećim delom na 253,7 nm (85-90%) i svega 7-10% na 185 nm. MP-UV su polihromatski izvori zračenja sa emisionim spektrom u širokom opsegu talasnih dužina, od VUV do IR oblasti. MP-UV se često primenjuju kao izvor zračenja u raznim fotohemijskim aplikacijama, uključujući tretman različitih polutanata (*Li i sar., 2019; Tran i sar., 2022*). Navedeni izvori UV zračenja imaju najširu primenu u unapređenim oksidacionim procesima.

pH vrednost. pH vode može u velikoj meri uticati na efikasnost direktne fotolize organskih polutanata u vodi. *pKa* vrednost utiče na distribuciju protonovanih i/ili deprotonovanih oblika ciljnog jedinjenja, koji mogu imati različita svojstva apsorpcije i kvantne prinose, ali i u vodi prisutnih prirodnih organskih materija (POM) (*Ye i sar., 2021*).

Sastav vodenog matriksa. Vodeni matriks može imati veliki uticaj na efikasnost fotodegradacije organskih polutanata, u zavisnosti od prisustva i karakteristika supstanci koje mogu biti promotori ili inhibitori procesa. Glavni inhibitorski efekti prirodnih organskih materija obuhvataju apsorpciju/rasipanje UV zračenja, pri čemu može doći do formiranja nusprodukata POM. Određeni konstituenti otpadnih voda mogu povećati brzinu degradacije određenih polutanata putem indirektno fotolize, odnosno posredstvom ROS, koji nastaju fotoaktivacijom organskih materija prisutnih u vodenom matriksu.

Nitrati takođe imaju važnu ulogu u tretmanu sa UV zračenjem. U prisustvu nitrata, pod dejstvom UV-C fotolize, može doći do generisanja HO[•] i azot-dioksid radikala (NO₂[•]) (reakcije 1-5), koji mogu ubrzati degradaciju nekih organskih polutanata (*Lado Ribeiro i sar., 2019; Tufail i sar., 2021*).



Promotivni efekat nitrata je primećen tokom degradacije nekoliko fenolnih jedinjenja (*Casto i sar., 2017*), citostatičkih lekova (*Zhang i sar., 2017*), farmaceutskih proizvoda (*Sun i sar., 2014*) i pesticida (*Wang i sar., 2017*). Studija autora *Wang i sar.* (2017) je ukazala na značajan promotivni efekat NO₃⁻ za

jedinjenja koja prate mehanizam indirektno degradacije, dok je uticaj nitrata bio znatno manji za jedinjenja koja su podložnija direktnoj fotolizi.

2.2.1.2. UV/H₂O₂ proces

Kombinacija UV zračenja i vodonik-peroksida (UV/H₂O₂) je jedan od najčešće primenjivanih homogenih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu voda uključujući vodu za piće, podzemne i otpadne vode. Smatra se jednim od najznačajnijih fotohemijskih HR-AOPs u tretmanu voda. Tokom ovog procesa dolazi do generisanja visoko reaktivnih hidroksil radikala i drugih ROS, koja nastaju homolitičkim cepanjem veza u molekulu H₂O₂ pod dejstvom UV zračenja (*Miklos i sar., 2018; Lado Ribeiro i sar., 2019; Zhao i sar., 2021*). Reakcije (6-10) opisuju inicijaciju, propagaciju i terminaciju radikalnih lančanih reakcija. UV/H₂O₂ proces predstavlja pogodno tehnološko rešenje za degradaciju organskih polutanata sa malom reaktivnošću prema ozonu, kao i za tretman otpadnih voda sa visokom koncentracijom bromida, s obzirom da tokom UV/H₂O₂ procesa ne dolazi do formiranja bromata (*Lado Ribeiro i sar., 2019*).



U skladu sa navedenim, reakcije oksidacije koje se odvijaju tokom UV/H₂O₂ procesa zasnivaju se na dva osnovna mehanizma koja obuhvataju direktnu fotolizu i oksidaciju hidroksil radikalima, koji se formiraju fotolitičkim razlaganjem vodonik-peroksida (*Cardoso i sar., 2021*).

Kvantni prinos generisanih HO[•] radikala i molarni apsorpcioni koeficijent H₂O₂ (λ=254 nm) iznose 1,0 mol/Einstein i 18,6 M⁻¹ cm⁻¹, redom (*He i sar., 2019*). Zbog niskog molarnog apsorpcionog koeficijenta H₂O₂ neophodno je da koncentracija vodonik-peroksida bude optimizovana kako bi se generisalo dovoljno slobodnih HO[•] radikala u rastvoru koji sadrži različite konstituentne i snažne apsorbere fotona. S obzirom da vodonik-peroksid slabo apsorbuje UV zračenje, mora se primeniti odgovarajuća koncentracija H₂O₂ i dovoljno velika doza UV zračenja kako bi se u sistemu generisala željena količina HO[•]. Međutim, H₂O₂ primenjen u koncentracijama većim od optimalne može da stupi u reakciju sa formiranim hidroksil radikalima, tj. da se ponaša kao „hvatač“ HO[•] (reakcije 7-10) umanjujući time efikasnost procesa degradacije ciljnih polutanata (*Lado Ribeiro i sar., 2019*). Molarni apsorpcioni koeficijent konjugovane baze vodonik-peroksida HO₂⁻ (pKa = 11,7) mnogo je veći (240 M⁻¹cm⁻¹) u poređenju sa molarnim apsorpcionim koeficijentom H₂O₂, što ukazuje da na efikasnost navedenog tretmana u velikoj meri utiče i pH vrednost rastvora.

Najznačajnije osobine hidroksil radikala koje su vezane za njihovu reaktivnost su: oksido-redukциони potencijal (E^0) HO \cdot koji u kiseloj sredini iznosi od 2,6-2,9 V i od 1,8-1,9 V u baznoj, zatim pK_a 11,9 i koeficijent difuzije ($2,3 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Zbog svoje visoke reaktivnosti i neselektivnosti, HO \cdot reaguju izuzetno brzo sa organskim polutantima (konstanta brzine reda veličine od $10^7 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Acero i sar., 2019; Fang i sar., 2020; Huang i sar., 2020). Pored hidroksil radikala, tokom UV/H $_2$ O $_2$ procesa mogu se formirati i neke druge oksidacione vrste uključujući ROS: O $_2^{\cdot-}$, HO $_2^{\cdot-}$, $^3\text{O}_2$ i organske peroksil radikale ROO \cdot . Navedeni ROS su znatno slabiji oksidacioni agensi u poređenju sa HO \cdot , ali takođe učestvuju u lančanom radikalskom mehanizmu oksidacije (Olak-Kucharczyk i Ledakowic, 2017).

Efikasnost procesa prvenstveno zavisi od brzine generisanja HO \cdot , na šta u velikoj meri utiče talasna dužina primenjenog UV zračenja, ali i fizičko-hemijske karakteristike vodenog matriksa koji je podvrgnut procesu oksidacije. Hidroksil radikali mogu da oksiduju polutante putem reakcija: apstrakcije vodonika, što je karakteristično za alifatična jedinjenja i fenole, elektrofilne adicije na dvostruke veze ili aromatičan prsten ili elektron transfera (Tufail i sar., 2020).

Neophodno je napomenuti da reakcije adicije dovode do nastajanja hidroksilovanih proizvoda u prisustvu kiseonika, što povećava hidrofилnost i razgradljivost polutanata, čime se favorizuje biotransformacija. Napad HO \cdot na aromatična jedinjenja takođe dovodi do nastajanja hidroksilovanih proizvoda, koji su podložni daljem otvaranju prstena i mineralizaciji. UV/H $_2$ O $_2$ se stoga najčešće primenjuje u tehnološkoj liniji obrade vode kao predtretman ili završni, odn. terciarni tretman u obradi voda (Zhao i sar., 2021).

UV/H $_2$ O $_2$ proces ima nekoliko prednosti u odnosu na druge unapređene procese oksidacije: H $_2$ O $_2$ je nakon razlaganja fotolizom bezbedan za životnu sredinu, rastvorljiv je u vodi, relativno stabilan i komercijalno dostupan, a po završetku tretmana ne dolazi do nastajanja sekundarnog otpada (npr. mulja). Na efikasnost UV/H $_2$ O $_2$ procesa utiču sledeći procesni parametri: vreme reakcije, doza UV zračenja, početna koncentracija H $_2$ O $_2$ i ciljnog polutanta, pH, prisustvo neorganskih anjona (karbonati ili hidrogenkarbonati, nitrati, hloridi, fosfati) i prirodnih organskih materija (u nastavku će biti dato detaljnije objašnjenje uticaja najznačajnijih parametara na efikasnost UV/H $_2$ O $_2$ procesa). Navedeni procesni parametri moraju biti optimizovani za svaku specifičnu aplikaciju, kako bi se postigla maksimalna efikasnost procesa. Optimizacija tretmana se generalno izvodi variranjem pojedinačnih procesnih parametara, dok ostali parametri ostaju konstanti (Paniagua i sar., 2019).

Uticaj doze UV zračenja. Doza UV zračenja zavisi od kombinovanih efekata kao što su intenzitet UV zračenja koje emituje lampa, vreme izlaganja zračenju i apsorbcija od strane vodenog matriksa, što zavisi od sadržaja organskih materija, koloidnih čestica i drugih konstituenata vodenog matriksa koji mogu da apsorbuju i rasipaju UV zračenje prilikom tretmana (Cibati i sar., 2022).

Uticaj početne koncentracije H $_2$ O $_2$. Poznato je da razgradnja organskih polutanata zavisi od primenjene koncentracije oksidanta. Sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida u UV/H $_2$ O $_2$ tretmanu raste i efikasnost i brzina

uklanjanja polutanata od interesa. Međutim, kada je H_2O_2 prisutan u višku, može da se ponaša kao „hvatač“ slobodnih radikala i da stupa u reakcije sa HO^\bullet pri čemu nastaju hidroperoksil radikali (HO_2^\bullet). Nastali HO_2^\bullet stupaju u reakcije sa hidroksil radikalima, što rezultuje terminacijom radikalskih reakcija (*Shad i sar., 2020*). Pored navedenog, efikasnost fotooksidacije se takođe smanjuje i sa porastom početne koncentracije polutanata, što je često posledica apsorpcije zračenja i sledstveno smanjene produkcije hidroksil radikala (*Deng i sar., 2013*).

Uticao pH vrednosti. pH ima važnu ulogu u degradaciji organskih polutanata UV/ H_2O_2 procesom jer može uticati kako na primenjeni oksidant, tako na polutant od interesa. Polutanti čije su pK_a vrednosti u opsegu ± 1 u odnosu na pH vrednost vode koja je podvrgnuta tretmanu mogu biti prisutni u jonizovanom ili nejjonizovanom obliku. Ovi oblici molekula se mogu značajno razlikovati u pogledu fotohemijskih (Φ i ϵ) i hemijskih parametara (k_{HO^\bullet}) koji su odgovori za efikasnost UV/ H_2O_2 procesa (*Ding i sar., 2020*). Niska ili visoka pH vrednost vode može omogućiti da organski polutanti postaju podložniji UV/ H_2O_2 degradaciji, pod uticajem kiselo/bazne hidrolize ili deprotonovanja molekula polutanta. S druge strane, jako kisela ili bazna sredina mogu smanjiti aktivnost HO^\bullet zbog povećanog inhibitornog efekta, dekompozicije vodonik-peroksida u fotohemijski neaktivne forme ili smanjenja redoks potencijala sa promenom pH (*Venkiteshwaran i sar., 2021*).

Tako na primer, u kiselim rastvorima, višak H^+ jona stupa u reakciju sa HO_2^\bullet produkujući H_2O_2 (reakcija 11), čime se količina generisanih HO^\bullet radikala može dodatno povećati pri nižim pH vrednostima (*Son i sar., 2020*).



U baznoj sredini, H_2O_2 se može proizvoditi rekombinacijom HO^\bullet (reakcija 12), međutim dolazi i do brze potrošnje HO^\bullet radikala u reakciji sa hidroksidnim jonima (reakcija 13) (*Son i sar., 2020*), što ima inhibitorni efekat na efikasnost UV/ H_2O_2 procesa.



Takođe, H_2O_2 može disosovati u hidroperoksidni anjon (HO_2^-) pri višim pH vrednostima (reakcija 14), koji može da se ponaša kao „hvatač“ HO^\bullet radikala (reakcija 15) i da reaguje sa viškom H_2O_2 (reakcija 16). Ove reakcije su odgovorne za smanjenje efikasnosti UV/ H_2O_2 procesa u baznoj sredini (*Son i sar., 2020*).



Pored toga, redoks potencijal HO[•] smanjuje se sa povećanjem pH vrednosti prema Nernstovoj jednačini (17) (Zhang i sar., 2016):

$$E_{\text{HO}^{\bullet}} = E_{\text{HO}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (17)$$

Uticaj neorganskih anjona. Hloridi, sulfati, hidrogenkarbonati/karbonati, nitrati i bromidi su najzastupljeniji anjoni u prirodnim vodama, koji značajno utiču na performanse AOPs zasnovanih na UV zračenju. Prisutni hloridi u vodi reaguju sa HO[•] pri čemu nastaju manje reaktivne vrste hlora (eng. *reactive chlorine radicals*, RCs) (HClO[•], Cl[•] i Cl₂[•]) (reakcije 18-20).



Generalno, gore prikazane reakcije smanjuju oksidativnu aktivnost i efikasnost celokupnog degradacionog sistema. U rastvorima sa niskom koncentracijom hlorida (50 mg/l) kompeticija između hlorida i organskog supstrata za HO[•] radikale je minimalna, tako da je i stepen inhibicije procesa degradacije u prisustvu hlorida relativno nizak. Pri većim koncentracijama hlorida (100-150 mg/l) inhibitorni efekat je veći i HClO[•] se generiše konstantom brzine reakcije drugog reda (4,3 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹) (Zhu i sar., 2019).

Sulfati reaguju znatno sporije sa HO[•] (reakcija 21) u poređenju sa hidrogenkarbonatima/karbonatima. Tokom reakcije (21) dolazi do nastajanja reaktivnog sulfatnog radikalnog anjona (SO₄^{•-}). Mnoge studije ukazuju na neznatan efekat SO₄²⁻ na efikasnost degradacije organskih polutanata primenom UV/H₂O₂ procesa usled malih brzina ovih reakcija (Lin i Wu, 2018; Paniagua i sar., 2019).



Među neorganskim jonima, hidrogenkarbonati i karbonati ispoljavaju najznačajniji efekat „hvatača“ slobodnih radikala, pri čemu u reakcijama sa HO[•] nastaju manje reaktivne vrste, odn. karbonatni radikali (CO₃^{•-}) (reakcije 22-23) (Paniagua i sar., 2019; Zhu i sar., 2019).



Nastali CO₃^{•-} radikali su mnogo selektivniji u reakcijama sa organskim polutantima u odnosu na reakcije HO[•] i brzine reakcija sa karbonatnim radikalima su znatno manje. Prema tome, prisustvo HCO₃⁻/CO₃²⁻ značajno utiče na smanjenje stepena degradacije organskih polutanata tokom AOPs. Pozivajući se na konstante brzine prikazane u reakcijama (22-23) uočava se da su CO₃²⁻ joni oko 45 puta reaktivniji sa HO[•] u odnosu na HCO₃⁻ jonima, te se iz tog razloga preporučuje

vođenje procesa pri nižim pH vrednostima (npr. pri $\text{pH} < 8,3$) gde je uticaj karbonata minimalan. Takođe, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ joni tokom nekih fotohemijskih AOPs mogu praviti interferencije, smanjujući dostupnu frakciju zračenja, što utiče i na smanjenje prinosa HO^\bullet radikala (Molnar Jazić i sar., 2018).

Uloga nitrata u $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesu može biti dvostruka. Nitrat može poboljšati fotodegradaciju polutanata produkujući HO^\bullet nakon izlaganja UV zračenju ili sunčevoj svetlosti. Pod dejstvom UV svetlosti, NO_3^- se konvertuje u NO_2^\bullet i O^\bullet , koji reaguje sa vodom dajući HO^\bullet , što je u skladu sa reakcijama (1-5) prikazanim u poglavlju 2.2.1.1. Blagi inhibitorni efekat NO_3^- na ukupnu efikasnost razgradnje različitih organskih polutanata primenom $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa može se pripisati reakciji NO_3^- sa HO^\bullet (reakcija (24) (Lin i Wu, 2018; Son i sar., 2020).



Međutim, količina generisanih HO^\bullet iz nitrata nije dovoljna za degradaciju polutanata od interesa, zbog niskog kvantnog prinosa NO_3^- (Φ 0,0017 mol/*Einstein*) i molarnog apsorpcionog koeficijenta ($\epsilon_{254\text{nm}} = 4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Acero i sar., 2019). Dodatno, konstanta brzine reakcije drugog reda nitrata sa hidroksil radikalima je relativno niska ($k_{\text{HO}^\bullet, \text{NO}_3^-} < 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), zbog čega je inhibitorni efekat NO_3^- ograničen (Acero i sar., 2019).

Ukoliko su u vodi prisutni bromidni joni, oni takođe mogu da reaguju sa HO^\bullet . Ove reakcije su limitirane difuzijom, pri čemu je inicirano formiranje bromata. Disproporcijom dibrom radikalskog anjona (Br_2^\bullet), formiranog u reakciji (25) nastaje molekularni brom, koji se rastvara u vodi dajući hipobromastu kiselinu. HOBr i njena konjugovana baza (OBr^-) predstavljaju intermedijere pri formiranju bromata s obzirom da su prekursori radikala BrO^\bullet , čije dalje reakcije vode formiranju bromata.

Iako tokom $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa dolazi do formiranja HOBr , reakcije koje rezultuju krajnjem formiranju bromata supresovane su veoma brzim reakcijama koje se odvijaju između H_2O_2 i HOBr , odn. konjugovane baze OBr^- , pri čemu dolazi do redukcije do Br^- (reakcije 25-27). Iz tog razloga bromati se ne formiraju tokom $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ čak i ukoliko sirova voda sadrži povišene koncentracije bromida, za razliku od procesa ozonizacije, gde ovi nepoželjni nusprodukti nastaju u reakciji između ozona i bromidnih jona (Zhang i sar., 2018; Molnar Jazić i sar., 2020; Ye i sar., 2022).



Uticaj prirodnih organskih materija. POM je složena heterogena smeša organskih materija koja se sastoji od aromatičnih i alifatičnih ugljovodoničnih

struktura različitih molekulskih masa i veličina, hidrofobnosti i funkcionalnih grupa. Poznato je da hromofore makromolekula POM (odn. kovalentne nezasićene veze C=C, C=O, π -veze) apsorbiraju UV zračenje, smanjujući dostupnu frakciju UV zračenja za interakciju sa H₂O₂, čime se primarno inicira generisanje reaktivnih hidroksil radikala (Zhao i sar., 2021). U strukturi POM zastupljene su karboksilne i fenolne funkcionalne grupe i hinoni, koje u neutralnoj i baznoj sredini bivaju deprotonovane i ispoljavaju veliki kapacitet kao „hvatači“ slobodnih radikala. U reakcijama sa HO[•], navedene funkcionalne grupe se ponašaju isto kao i karbonatni joni, tj. deluju kao „hvatači“ slobodnih radikala, pri čemu dolazi do terminacije radikalnih lančanih reakcija i smanjenja efikasnosti razgradnje polutanata od interesa. Hidrofobni konstituenti POM podležu oksidativnoj razgradnji tokom UV/H₂O₂ procesa i konvertuju se u hidrofilnije frakcije (npr. aldehide, ketone, karboksilne kiseline itd.) koje dalje ispoljavaju drugačiju reaktivnost prema HO[•] u odnosu na polaznu strukturu POM. U zavisnosti od doze H₂O₂ i intenziteta zračenja, dolazi do različitog stepena fragmentacije i oksidacije POM (Sillanpää i sar., 2018; Qian i sar., 2019, Molnar Jazić i sar., 2020). Inhibitorski efekat POM na UV/H₂O₂ proces može se objasniti na osnovu opšte reakcije (28) (Lee i sar., 2021):



Sve gore navede kompetitivne reakcije, uključujući reakcije neorganskih vrsta i POM sa visoko reaktivnim HO[•], imaju najčešće veoma značajan i negativan uticaj na efikasnost UV/H₂O₂ procesa primenjenog za degradaciju specifičnih organskih polutanata, što ukazuje na činjenicu o važnosti optimizacije procesnih parametara, kao neophodnog koraka u cilju postizanja maksimalne efikasnosti odabranog tretmana.

2.2.1.3. Nove grupe unapređenih oksidacionih procesa - SR-AOPs

Unapređeni oksidacioni procesi zasnovani na generisanju sulfatnih radikala privukli su sve veću pažnju zbog mogućnosti efikasne razgradnje široke palete organskih polutanata uključujući organske boje, surfaktante, ugljovodonike, fenole, farmaceutike i pesticide (Yang i sar., 2019). U prvoj fazi procesa, u cilju generisanja sulfatnih radikala (SO₄^{•-}), mora se izvršiti aktivacija odgovarajućeg oksidanta. U najčešće korišćene oksidante u SR-AOPs spadaju peroksidisulfat ili persulfat (S₂O₈²⁻, PS, ili PDS) i peroksimonosulfat (HSO₅⁻ ili PMS). Redoks potencijal za PS iznosi 2,01 V, odnosno 1,82 V za PMS, što ukazuje na pogodnost primene ovih oksidanata u unapređenim oksidacionim procesima (reakcije 29-30) (Giannakis i sar., 2021).



Najčešće metode koje se koriste za aktiviranje PS ili PMS su metalni ili nemetalni katalizatori, toplota, UV ili vidljiva svetlost, mikrotalasi, ultrazvuk, zatim

elektrohemijska, alkalna i fotokatalitička aktivacija (Giannakis i sar., 2021). Shodno tome, reaktivne vrste se mogu formirati u homogenim sistemima putem aktivacije oksidanata prelazim metalima, fotolizom oksidanata, termolizom oksidanata i sonolizom, ili u heterogenim sistemima (u prisustvu fotokatalizatora TiO_2).

Među različitim dostupnim metodama za generisanje slobodnih radikala, fotoliza neorganskih peroksida je dobila veliki značaj u poslednjih nekoliko godina, s obzirom da su ove metode pogodne i sa aspekta zaštite životne sredine i tehnno-ekonomski su prihvatljive. Primenom SR-AOPs, organski polutantni mogu biti oksidovani do CO_2 , H_2O i neorganskih jona posredstvom reaktivnih radikalskih vrsta kao što su HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, generisanih fotoaktivacijom oksidanata. Iako je redoks potencijal pojedinih ROS niži u odnosu na hidroksil i sulfatne radikale, ove vrste takođe mogu dovesti do razgradnje određenih organskih polutanata (Hou i sar., 2021). U ovom poglavlju akcenat će biti stavljen na aktivaciju PS i PMS primenom UV zračenja, tako da će u skladu sa tim biti dalje razmatrani osnovni principi i mehanizam procesa, kao i faktori koji utiču na efikasnost SR-AOPs.

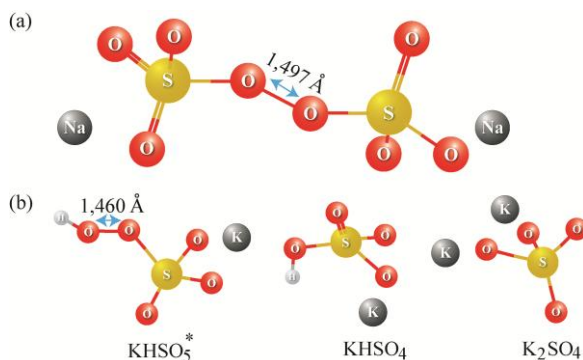
SR-AOPs imaju nekoliko prednosti u poređenju sa nešto tradicionalnijim AOP koji se zasnivaju isključivo na generisanju hidroksil radikala i drugih ROS: (i) oksidacioni potencijal $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E_0 = 2,5\text{-}3,1$ V) je veći od oksidacionog potencijala HO^\bullet ($E_0 = 1,8\text{-}2,7$ V), (ii) u poređenju sa HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali uglavnom stupaju u interakciju sa organskim polutantima koji sadrže nezasićene dvostruke veze ili aromatične π -elektrone putem reakcija prenosa elektrona, (iii) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mogu da reaguju sa organskim polutantima u širokom pH opsegu (pH od 2-8), a reakcije koje se odvijaju tokom SR-AOPs najčešće podrazumevaju reakcije ne samo sa $\text{SO}_4^{\bullet-}$, već i HO^\bullet , (iv) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ imaju duže vreme poluživota (30-40 μs) u odnosu na HO^\bullet (<1 μs) (Peng i sar., 2021).

Hemijska i fizička svojstva PS i PMS. Peroksidisumpornu kiselinu ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) je prvi otkrio francuski hemičar *Marcelin Berthelot*, u procesu elektrolize sulfatne soli. Njena so, peroksidisulfat ili persulfat je gotovo nehigroskopna i odlikuje se dugim rokom trajanja. Persulfat je bezbojan ili beo kristal, koji se dobro rastvara u vodi, pri čemu njegov vodeni rastvor reaguje kiselo. Dostupan je u vidu natrijumove ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), kalijumove ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ili amonijumove soli ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Među njima, kalijum-persulfat ima najmanju rastvorljivost u vodi, dok primenom amonijum-persulfata može doći do nastajanja reziduala amonijaka i do sekundarne kontaminacije. PS se može koristiti za *in situ* proizvodnju slobodnih radikalskih vrsta. Energija disocijacije veze i dužine veze ($\text{O}_3\text{SO-OSO}_3$) iznose 140 kJ/mol i 1,497 Å (*Waclawek i sar., 2017*). Poslednjih godina se sve više razmatra i ispituje mogućnost upotrebe PS kao efikasnog oksidanta u tehnologijama zaštite životne sredine, uključujući i tehnologije prečišćavanja vode (*Kiejza i sar., 2021*).

Peroksimonosulfatni anjon se dobija iz peroksimonosumporne kiseline poznatije kao Karova kiselina (H_2SO_5) (eng. *Caro's acid*), koju je prvi put opisao *Heinrich Caro*. Karova kiselina je veoma reaktivna kiselina koja brzo disosuje u neutralnoj sredini. Kalijum-peroksimonosulfat je stabilna so (eng. *triple salt*) ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), poznata pod nazivom *Oxone*[®]. *Oxone*[®] je bela kristalna

supstanca, koja je veoma stabilna, netoksična, jeftina i dobro rastvorljiva u vodi (>250 g/l na 20°C) (Ghanbari i Moradi, 2017).

U poređenju sa PS, PMS ima kraću dužinu veze (1,46 Å), zbog čega je potrebna veća energija za disocijaciju veze (377 kJ/mol). Drugim rečima, PMS teorijski zahteva veću energiju za proizvodnju slobodnih radikala, koji nastaju homolitičkim cepanjem peroksidne veze u molekulu (Waclawek i sar., 2017). Na slici 3 prikazane su 3D strukture natrijum-persulfata i tripletne soli Oxone®, koji zauzimaju značajno mesto u tehnologiji zaštite životne sredine.



Slika 3. Strukture a) natrijum-persulfata i b) kalijum-peroksimonosulfata - aktivni deo Oxone® (Waclawek i sar., 2017)

Iako PMS ima veliki potencijal za primenu u unapređenim oksidacionim procesima, što je ispitivano kroz brojne studije novijeg datuma, PS je znatno više korišćen kao prekursor sulfatnih radikala, s obzirom da su natrijumova, kalijumova ili amonijumova so PS veoma stabilne i rastvorljive u vodi, što je poželjno za mnoge praktične primene (Ike i sar., 2018).

Aktivacija PS i PMS UV zračenjem. Primena UV zračenja se smatra jednim od najefikasnijih pristupa za aktivaciju PS i PMS i generisanje reaktivnih sulfatnih radikala, zbog visoke energije ultraljubičastog zračenja. Aktivacija PS/PMS primenom UV zračenja je generalno povezana sa homolitičkim cepanjem peroksidne veze (O-O) u molekulu. Nakon aktiviranja PS UV zračenjem generišu se $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (reakcija 31), dok se aktivacijom PMS generišu HO^{\cdot} i $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikali, zbog asimetrične strukture PMS (reakcija 32). Slično toplotnoj aktivaciji, generisani $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mogu biti dalje transformisani u HO^{\cdot} kroz UV aktivaciju, u zavisnosti od pH vrednosti vodenog rastvora (reakcija 33) (Xia i sar., 2020).



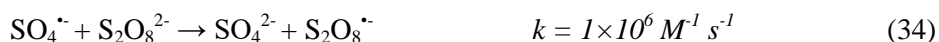
Molarni apsorpcioni koeficijent PS ili PMS u velikoj meri utiče na generisanje radikala pri istim reakcionim uslovima. Molarni apsorpcioni koeficijent PS za

talasnu dužinu od 254 nm (ϵ_{PS} 21,58 M⁻¹ cm⁻¹) je veći od PMS (ϵ_{PS} 13,6 M⁻¹ cm⁻¹), što jednim delom ukazuje da je brzina generisanja radikala u UV/S₂O₈²⁻ sistemu veća u odnosu na UV/HSO₅⁻ proces (Wang i sar., 2020). Takođe, teorijski veća efikasnost UV/S₂O₈²⁻ procesa se može pripisati većem kvantnom prinosu radikala ($\Phi (so_4^{\bullet-})=1,8$) u procesu sa aktiviranim PS u odnosu na UV/HSO₅⁻ sistem ($\Phi (so_4^{\bullet-}, HO^{\bullet}) = 1,04$).

U poređenu sa nešto konvencionalnijim UV/H₂O₂ procesom, upotreba PS ili PMS u kombinaciji sa UV zračenjem je poslednjih godina sve više favorizovana zbog lakog transporta i skladištenja oksidanata, visoke rastvorljivosti u vodi i većeg redoks potencijala. Takođe, SO₄^{•-} je selektivniji radikal od HO[•] i veoma efikasan za proces razgradnje organskih polutanata u širokom opsegu pH. Upotreba PS ili PMS u kombinaciji sa UV zračenjem za generisanje SO₄^{•-} se smatra ekološki prihvatljivom metodom tretmana voda i otpadnih voda (Wang i Wang, 2018).

Najvažniji faktori koji utiču na efikasnost UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ tretmana su: procesni parametri poput početne koncentracija oksidanata i pH vrednost, kao i parametri kvaliteta vode (POM i neorganski anjoni poput hlorida, bromida, hidrogenkarbonata/karbonata, nitrata itd.).

Uticao početne koncentracije PS i PMS. Početna koncentracija PS i PMS je važan parametar za razgradnju organskih polutanata primenom SR-AOPs. Generalno, sa povećanjem početne koncentracije oksidanata raste i stepen apsorpcije UV zračenja od strane ovih anjona, što rezultuje formiranjem veće količine reaktivnih radikala i posledično brže razgradnje organskih polutanata. Međutim, kada se PS primeni u višku, višak PS reaguje sa SO₄^{•-} (reakcije 34-37) generišući S₂O₈^{•-} i S₂O₈²⁻. Primena PMS u višku rezultuje reakcijama sa SO₄^{•-} i HO[•] (reakcije 36-37) gradeći SO₅^{•-} radikal, koji ima manji oksidacioni potencijal u odnosu na SO₄^{•-}. Stoga, slično kao i vodonik-peroksid (poglavlje 2.2.1.2.) višak PS ili PMS ispoljava efekat „hvatača“ visoko reaktivnih slobodnih radikala generisanih tokom SR-AOPs (Lu i sar., 2017; Shad i sar., 2020).



Uticao pH. Jedan od najvažnijih procesnih parametara koji utiče na distribuciju radikalskih vrsta tokom SR-AOPs je pH vrednost. PS i PMS su relativno stabilni oksidanti u širokom opsegu pH. PMS može da hidrolizuje u jako kiseloj sredini (pH ≤ 1). Razlikuje se specijacija disosovanih soli u zavisnosti od pH vrednosti vode. PMS ima pKa 9,4, tako da je u obliku anjona HSO₅⁻ u uslovima pH < 9,4, odnosno kao SO₅²⁻ kada je pH > 9,4. Jedna od najvećih razlika između PS i PMS je aktiviranje PMS pri različitim pH vrednostima. Naime, sulfatni radikali se dominantno formiraju u kiseljoj sredini, dok su hidroksil radikali favorizovani u baznoj sredini (Shad i sar., 2020).

Aktivacija PS isključivo rezultuje generisanjem $\text{SO}_4^{\cdot-}$, ali u vodenim rastvorima, naročito u baznoj sredini može da dođe do reakcije između sulfatnih radikala sa OH^- jonima, što dovodi do konverzije $\text{SO}_4^{\cdot-}$ u HO^{\cdot} . Uticaj pH na reakcije sulfatnih radikala može se opisati sledećim reakcijama (38-40) (Giannakis i sar., 2021).



Tokom UV/ HSO_5^- procesa, sulfatni radikali mogu da se konvertuju u hidroksil radikale u baznoj sredini, pri čemu generisani HO^{\cdot} ubrzavaju dekompoziciju PMS (reakcije 41-43). Zbog toga se brzina fotolize PMS u sulfatne i hidroksil radikale povećava sa porastom pH, što je glavni razlog za povećanje stepena degradacije polutanata tokom ovog tretmana uporedo sa porastom pH (Deng i sar., 2013).



U slučaju UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa, generalno najefikasnija degradacija organskih polutanata je primećena u kiseljoj sredini. Pri $\text{pH} < 7$ sulfatni radikali su dominantne vrste u oksidacionom sistemu i imaju najznačajniju ulogu u degradaciji organskih polutanata. U uslovima pH vrednosti: $7 < \text{pH} < 10,5$ i sulfatni i hidroksil radikali koegzistiraju u UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sistemu. Međusobna reakcija (44) između navedenih radikalnih vrsta smanjuje efikasnost degradacije polutanata od interesa. Kada je $\text{pH} > 10,5$ reakcija $\text{SO}_4^{\cdot-}$ sa hidroksidnim jonima je veoma značajna (reakcija 43) i vodi formiranju HO^{\cdot} koji su pri navedenim uslovima pH dominantno zastupljeni u UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sistemu (Deng i sar., 2013).



Kao što je već navedeno, sulfatni radikali uglavnom reaguju putem reakcija prenosa elektrona. Reakcije prenosa elektrona, s druge strane, mogu dovesti do generisanja ROS, kao što su hidroperoksil/superoksid radikali (kada je pH vrednost rastvora ispod ili iznad pKa 4,8, redom) (Wang i sar., 2020).

Generalno, PS i PMS nakon aktivacije mogu da generišu sulfatne, ili sulfatne i hidroksil radikale. Generisani visoko reaktivni slobodni radikali imaju tendenciju da stupaju u različite reakcije i podležu konverzijama u zavisnosti od pH vrednosti vodenog matriksa koji je podvrgnut tretmanu (Giannakis i sar., 2021).

Uticaj parametara kvaliteta vode na efikasnost SR-AOPs. Uobičajeni parametri kvaliteta vode, kao što su POM i neorganski anjoni, mogu stupati u reakcije kompeticije sa polutantima od interesa za visoko reaktivne slobodne radikale generisane tokom SR-AOPs, što dovodi do pozitivnih ili negativnih uticaja na

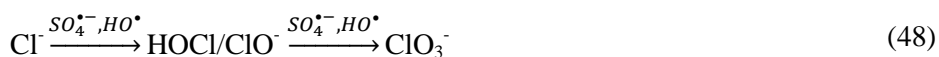
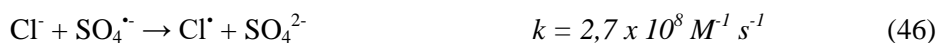
kinetiku degradacije. Stoga je važno razmotriti i proceniti uticaj ovih varijabli na efikasnost uklanjanja polutanata od interesa primenom SR-AOPs. U poglavlju 2.2.1.2. su prikazane reakcije između organskih i neorganskih materija prisutnih u vodi sa visoko reaktivnim HO[•], tako da će u nastavku biti prikazane samo reakcije sa sulfatnim radikalima.

Uticaj prirodnih organskih materija. Uticaj POM na efikasnost degradacije organskih polutanata primenom SR-AOPs može se opisati opštom reakcijom (45) (Lee i sar., 2021).



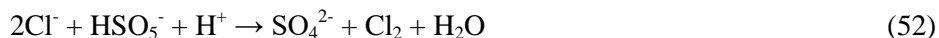
POM u vodi mogu da troše slobodne radikale za oksidaciju, odn. ponašaju se kao „hvatači“ slobodnih radikala što umanjuje efikasnost SR-AOPs za specifične aplikacije. Reakcije slobodnih radikala SO₄^{•-} ili HO[•] sa prirodnim organskim materijama (npr. aromatičnim, ketonskim, estarskim i alifatičnim funkcionalnim grupama POM) putem elektron transfera rezultuju formiranjem organskih radikala (ROO[•]), koji imaju manju reaktivnost nego SO₄^{•-} i HO[•] (Luo i sar., 2019).

Uticaj hlorida. Hloridi reaguju sa SO₄^{•-} generisanim primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa formirajući RCs, kao što su Cl[•] i Cl₂^{•-} (reakcija 46-50). Teorijski, može doći do formiranja ClO₃⁻, kao stabilnog oksidacionog nusproizvoda reaktivnih SO₄^{•-} i HO[•] (reakcija 48). Generalno, inhibitorni efekat hlorida na degradaciju organskih polutanata se može pripisati: (i) potrošnji SO₄^{•-} od strane hlorida kada je prisutan u visokim koncentracijama, (ii) formiranju RCs, sa nižim oksidacionim potencijalom u odnosu na SO₄^{•-} i (iii) uzajamnom „kvenčovanju“ (eng. *quenching*) generisanih RCs i HO[•] (reakcije 49-50) (Zhang i sar., 2020).



Generalno, istraživanjima je utvrđeno da hloridi mogu imati različit uticaj na efikasnost fotohemijske degradacije, što se pripisuje transformaciji SO₄^{•-} i HO[•] u reaktivne hlorne vrste Cl[•], Cl₂^{•-} i HClO[•], i konsekvantno promotivnom ili inhibitornom efektu na uklanjanje organskih polutanata (Khan i sar., 2017). Međutim, neophodno je napomenuti da direktna reakcija PMS sa hloridima rezultuje formiranjem HClO i Cl₂ (reakcije 51-52). HClO i HCO₄⁻ (formiran reakcijom 53 između hidrogenkarbonata i PMS) su sekundarni oksidanti koji mogu nastati u procesima sa PMS, u prisustvu hloridnih i hidrogenkarbonatnih jona (Giannakis i sar., 2021).

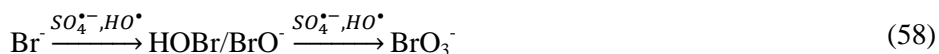
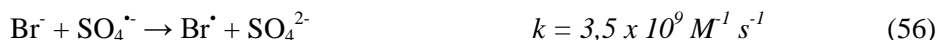




Uticao hidrogenkarbonata/karbonata. Hidrogenkarbonati i karbonati reaguju sa sulfatnim radikalima, pri čemu nastaju manje reaktivne karbonatne radikalske vrste ($\text{HCO}_3^{\cdot-}$ i $\text{CO}_3^{\cdot-}$) (reakcije 54-55) (Lu i sar., 2017; Wang i sar., 2020). Generalno sa porastom koncentracije HCO_3^- dolazi do opadanja brzine degradacije polutanata od interesa.



Uticao bromida. Rezultati su pokazali da je efektat bromida na degradaciju organskih materija UV/S₂O₈²⁻ procesom povezan ne samo sa transformacijom bromida, već i sa osobinama same organske materije. Generalno, slično reakciji hlorida sa sulfatnim radikalima, može doći do formiranja reaktivnih radikala broma, uključujući Br^{\cdot} i $\text{Br}_2^{\cdot-}$ (reakcije 56-58), i eventualno BrO_3^- kao krajnjeg proizvoda pri određenim uslovima tretmana (reakcija 58) (Zhang i sar., 2020).



Uticao nitrata. Nitrati reaguju sa $\text{SO}_4^{\cdot-}$ generišući NO_3^{\cdot} (reakcija 59), a daljom reakcijom propagacije može doći do generisanja sekundarnih radikala kao što su NO_2^{\cdot} . Reakcije nitrovanja u prisustvu formiranih NO_2^{\cdot} mogu ubrzati razgradnju nekih organskih polutanata (Lee i sar., 2020).



Na osnovu prikazanih reakcija između POM, neorganskih jona prisutnih u vodi i slobodnih radikala, može se zaključiti da navedeni konstituenti prirodnih voda imaju manje izražen inhibitorski efekat u reakcijama sa $\text{SO}_4^{\cdot-}$ u odnosu na hidroksil radikale (Giannakis i sar., 2021). Takođe, s obzirom da su sulfatni radikali mnogo selektivniji u odnosu na HO^{\cdot} , POM bi teorijski trebalo da imaju manji inhibitorski efekat na razgradnju organskih polutanata primenom SR-AOPs u odnosu na HR-AOP.

2.2.1.4. Primena fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa za uklanjanje hlorovanih benzena i alahloro iz vode

Uticao ispitivanih organskih mikropolutanata na životnu sredinu i zdravlje ljudi, kao i metode kojima se mogu degradirati još uvek nisu dovoljno istraženi. U tabeli

3 i 4 dat je pregled studija sprovedenih u cilju uklanjanja 1,2,3-TCB i alahlora iz različitih vodenih matriksa primenom fotohemijskih AOPs.

Tabela 3. Pregled literature o primeni fotohemijskih AOPs za uklanjanje hlorovanih benzena iz vode

Ciljno jedinjenje	Matriks	Primenjeni AOPs	Najznačajniji rezultati i literatura
1,3,5-trihlorbenzen	- dejonizovana voda, - rastvor sintetičke huminske kiseline i - hidrogenkarbonata	O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /UV/H ₂ O ₂	Najveća efikasnost uklanjanja 1,3,5-TCB je postignuta O ₃ /H ₂ O ₂ tretmanom ([H ₂ O ₂] ₀ =60 μM). Pri niskim pH (pH~2) O ₃ /UV je bio znatno efikasniji u odnosu na ozonizaciju ili O ₃ /H ₂ O ₂ . U prisustvu huminske kiseline (1,6 mg/l) postignuto je 92-95% uklanjanja 1,3,5-TCB, dok je u prisustvu hidrogenkarbonata (10 mM) uklonjeno približno 80% 1,3,5-TCB primenjenim AOPs (<i>Masten i sar., 1996</i>).
Hlorbenzen	dejonizovana voda	UV, UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ , i UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Degradacija CB UV-C fotolizom je najmanje efikasna u odnosu na ostale tehnologije. Više od 90% CB je degradirano kombinovanim procesima, pri reakcionom vremenu od 5 min. Smanjenje pH rastvora nakon UV fotolize pokazatelj je formiranja kiseline, kao krajnjih nusprodukata degradacije CB (<i>Dilmeghani i Zahir, 2001</i>).
Orto-dihlorbenzen	dejonizovana voda	UV/H ₂ O ₂	Primenom UV/H ₂ O ₂ postignuto je > 99% uklanjanja O-DBC pri reakcionom vremenu od 8 min., dok je smanjenje sadržaja TOC iznosilo 93% nakon 120 min. tretmana. Fotokatalitička degradacija je bila efikasnija u kiseloj nego u alkalnoj sredini. Brzina degradacije je značajno smanjena u prisustvu neorganskih jona HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ i Cl ⁻ (<i>Xu i sar., 2005</i>).
Benzen 1,4-dihlorbenzen 1,2,3-trihlorbenzen	ultračista voda	UV ₂₅₄ , O ₃ , UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂	Ispitivan je uticaj pH (3-9) i izvora zračenja (monohromatsko (λ=254 nm) i polihromatsko (λ=185-436 nm)) na fotodegradaciju benzena, DBC i 1,2,3-TCB. DBC se efikasnije degradira UV/H ₂ O ₂ procesom u odnosu na 1,2,3-TCB i benzen (0,2 mM H ₂ O ₂) (<i>Real i sar., 2007</i>).

Tabela 4. Pregled literature o primeni fotohemijskih AOPs za uklanjanje alahlora iz vode

Matriks	Primenjeni AOPs	Najznačajniji rezultati i literatura
- podzemna voda - sintetički matriks obogaćen sa POM	UV/H ₂ O ₂	Ispitivan je uticaj procesnih parametara (koncentracija H ₂ O ₂ i pH) na degradaciju alahlora i POM. Razgradnja alahlora UV/H ₂ O ₂ procesom je značajno otežana u prisustvu POM (<i>Song i sar., 2008</i>).
dejonizovana voda	O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂	Postignuto je 84% uklanjanja alahlora iz vode nakon 60 min. reakcije sa molekulskim ozonom. Kombinovanim O ₃ /H ₂ O ₂ procesom (2 mg/l O ₃ i 6,67 mg/l H ₂ O ₂) postignuto je znatno efikasnije uklanjanje alahlora od 94% (<i>Qiang i sar., 2010</i>).
dejonizovana voda	Sonoliza Fotokataliza Sonokataliza	Najefikasnija razgradnja alahlora u vodi postignuta je primenom fotokatalize u prisustvu TiO ₂ . Smanjenje sadržaja TOC od 50-60% je postignuto US/UV procesom (<i>Bagal i Gogate, 2013</i>).
ultračista voda	Aktiviranje PS primenom nula-valentnog gvožđa (eng. zerovalent iron, ZVI)	Razgradnja alahlora je bila efikasna u širem opsegu pH i pratila je kinetku pseudo prvog reda. Utvrđeno je da optimalni odnos ZVI:PS iznosi 2:1. Uklanjanje alahlora je inhibirano u prisustvu POM, Cl ⁻ i HCO ₃ ⁻ , dok je uticaj NO ₃ ⁻ i SO ₄ ²⁻ neznan (<i>Wang i sar., 2016</i>).
ultračista voda	UV/H ₂ O ₂ UV/S ₂ O ₈ ²⁻	Brzina degradacije alahlora primenom UV/S ₂ O ₈ ²⁻ procesa je bila veća u poređenju sa UV/H ₂ O ₂ (<i>Cvetnić i sar., 2017</i>).
- podzemna voda - sintetički matriks obogaćen POM	UV/H ₂ O ₂	U ovoj studiji je razvijen kinetički prediktivni model za razgradnju alahlora u sintetičkom i prirodnom vodenom matriksu primenom UV/H ₂ O ₂ procesa. Za validaciju modela korišćeni su eksperimentalni podaci iz studije <i>Song i sar. (2008)</i> , pri čemu je dobijeno dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa prediktivnim modelom (<i>Djadi i Kaabar, 2020</i>).
otpadna voda	UV-A/PMS	Optimalna koncentracija PMS za uklanjanje različitih mikropolutanata uključujući i alahlor (100 µg/l) bila je 0,1 mM, pri čemu je postignuto 80% degradacije nakon 60 min. tretmana (<i>Guerra-Rodríguez i sar., 2021</i>).

Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti da je dostupan mali broj studija koje se odnose na ispitivanje efikasnosti fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa za uklanjanje hlorbenzena, uključujući TCB iz vode, što zahteva sprovođenje intenzivnijih istraživanja. Takođe, nema dovoljno podataka u vezi sa ispitivanjem efikasnosti i kinetike razgradnje hlorovanih benzena primenom

novije grupe fotohemijskih AOPs, koji su bazirani na aktivaciji persulfata i peroksimonosulfata primenom UV zračenja.

Uvidom u dostupnu literaturu, takođe, ustanovljeno je da nema dovoljno podataka koji se odnose na uklanjanje alahlora iz vode primenom fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa. Uočeno je da nedostaju i relevantni podaci o ispitivanju uticaja vodenog matriksa (poput POM i neorganskih vrsta) na oksidativnu degradaciju alahlora primenom kako nešto konvencionalnijeg UV/H₂O₂ procesa, tako i novijih SR-AOPs uključujući UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ tretmane, što zahteva opsežnija istraživanja u ovoj oblasti.

2.3. Procena kvaliteta vode tretirane unapređenim oksidacionim procesima

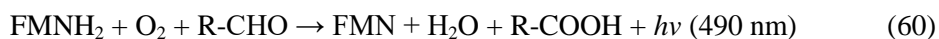
Primenom unapređenih oksidacionih procesa većina mikropolutanata se može efikasno ukloniti iz vode, međutim, razgradnja MPs tokom AOPs u tehnološkoj liniji obrade vode najčešće ne rezultuje potpunom mineralizacijom do vode i ugljen-dioksida. Prema tome, nakon primene unapređenih oksidacionih procesa mogu nastati različiti intermedijeri odn. nusprodukti veće polarnosti u odnosu na polazne komponente. Nastali intermedijeri se mogu detektovati primenom različitih instrumentalnih tehnika, kao što su tečna hromatografija visokih performansi (eng. *high-performance liquid chromatography*, HPLC) i gasna hromatografija kuplovana sa masenom spektrometrijom (eng. *gas chromatography–mass spectrometry*, GC-MS). Međutim, zbog određenih ograničenja navedenih analitičkih sistema u smislu visokih operativnih troškova, vremena trajanja analize i nemogućnosti identifikovanja svih intermedijera koji mogu nastati tokom AOPs, ove metode se često dopunjuju brzim ekotoksikološkim testovima, koji pronalaze sve veću primenu za procenu kvaliteta tretirane vode (Abbas i sar., 2018; Lashuk i Yargeau, 2021).

Testiranje toksičnosti otpadnih voda, vodenih tokova, kontaminiranih lokacija korišćenjem različitih tehnika napredovalo je kao efikasno sredstvo, odnosno pristup za procenu rizika po životnu sredinu. Biotestovi kvantifikuju fiziološke promene ili promene ponašanja koje manifestuju živi organizmi usled metaboličkog poremećaja izazvanog prisustvom toksikanata. Biološki testovi se generalno izvode korišćenjem i prokariotskih (bakterija) i eukariotskih ćelija, pored višćelijskih organizama kao što su alge, biljke, rakovi, ribe itd. Glavni nedostatak bioloških testova sa višećelijskim organizmima su visoki troškovi i relativno dug reproduktivni period. Zbog toga su često favorizovani i primenjivani biološki testovi, posebno bakterijski bioluminiscentni testovi, zasnovani na bakterijskim ćelijama jer su osetljiviji i lakši za primenu, ekonomski pristupačniji i vremenski kraći i jednostavniji za izvođenje (Abbas i sar., 2018).

Bioluminiscencija je vrsta hemiluminiscencije koja se pokreće enzimskom katalizom. Bakterijski bioluminiscentni test je uveden 1969. godine i kasnije modifikovan u enzimsku bioluminiscentnu tehniku. *In vitro* bioluminiscentna reakcija katalizovana enzimom je predložena kao test toksičnosti 1990. godine,

nakon čega je usledila imobilizacija na skrobnom gelu. Trenutno, biološki testovi koji koriste prirodne bioluminiscentne bakterije kao što su *Vibrio fischeri*, *Vibrio harvey*, *Pseudomonas fluorescens* i *Pseudomonas leiognathi* široko se koriste za ispitivanje toksičnosti. Bioluminiscentni testovi koriste ili tipične morske, svetleće bakterije ili organizme izolovane iz okoline ili genetski modifikovane u luminiscentne sojeve (Abbas i sar., 2018).

Vibrio fischeri (takođe poznata i kao *Photobacterium fisheri*) je gram negativna, štapićasta, nepatogena bakterija, sveprisutno rasprostranjena u subtropskim i morskim sredinama. *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*) poseduje dva supstrata uključujući redukovani flavin mononukleotid (FMNH₂) nazvan luciferin i masni aldehid dugog lanca. Egzogeni redukcionni agensi indukuju redukciju flavin mononukleotida (FMN) do FMNH₂ putem enzimskog dejstva luciferaze (flavin monooksigenaza oksidoreduktaze). Dobijeni FMNH₂ reaguje sa O₂ dajući intermedijer 4a-peroksi-flavin, koji oksiduje masni aldehid u odgovarajuću kiselinu i kompleks luciferaza-hidroksiflavin. Ovaj stabilni intermedijer se polako raspada dok emituje plavo-zelenu svetlost sa najvećim intenzitetom na talasnoj dužini od 490 nm (reakcija 60).



Bioluminiscencija je direktno povezana sa disanjem, preko lanca transporta elektrona, i na taj način odražava ćelijski metabolički status. Prisustvo toksičnih supstanci umanjuje rezultujuću luminiscenciju. Inhibicija metabolizma bakterija se manifestuje slabljenjem emisije svetlosti koja odgovara nivou toksičnosti ispitivane supstance (Abbas i sar., 2018).

2.3.2. Promena toksičnosti tokom unapređenih oksidacionih procesa

Potrebno je napomenuti da procena efikasnosti bilo kog tretmana zavisi i od prirode nastalih nusprodukata. Na osnovu fizičko-hemijskih osobina organskih polutanata, mogu nastati intermedijeri razgradnje koji imaju nižu, jednaku ili čak veću toksičnost od polaznog jedinjenja. Dakle, promene toksičnosti tokom AOPs su od velike važnosti za procenu performansi AOPs (Wang i Wang, 2021).

Pored toga, različiti mehanizmi mogu biti uključeni u razgradnju toksičnih organskih polutanata u zavisnosti od distribucije formiranih reaktivnih vrsta (Wang i Wang, 2020), što može rezultirati stvaranjem različitih intermedijarnih proizvoda razgradnje sa različitim karakteristikama u pogledu toksičnosti u zavisnosti od primenjenog AOPs i uslova procesa.

Za ispitivanje promene toksičnosti vodenih matriksa koji su podvrgnuti AOPs tretmanima često se koristi luminiscentni bakterijski test. Toksični organski polutantni mogu promeniti status luminiscentnih bakterija, što može smanjiti intenzitet svetlosti. Intenzitet svetlosti luminiscentnih bakterija i toksičnost organskog polutanta imaju dobru korelaciju u okviru određenog koncentracionog opsega polutanta. Naime, intenzitet svetlosti luminiscentnih bakterija opada sa

porastom toksičnosti. Primećeno je da stabilnost luminiscentnih bakterija među različitim serijama može biti različita. Zbog toga je preporučeno korišćenje luminiscentnih bakterija iz iste serije za ispitivanje varijacija akutne toksičnosti (Wang i Wang., 2021).

Na promenu toksičnosti vodenih matriksa mogu uticati sledeći faktori: reaktivne vrste generisane primenom AOPs i njihova koncentracija, struktura i koncentracija organskih polutanata, korišćena metoda procene toksičnosti, eksperimentalni parametri, eventualni rezidual primenjenih oksidanata i dr. (Wang i Wang, 2021). Uticaj navedenih faktora na toksičnost tokom primene AOPs je razmatrana u nastavku.

Visoko reaktivne radikalske vrste, koje su nastale tokom AOPs, stupaju u reakcije sa polutantima od interesa različitim reakcionim mehanizmima, što može rezultovati nastajanjem široke palete nusprodukata razgradnje sa posledičnom promenom toksičnosti. Na stepen toksičnosti veliki uticaj imaju fizičko-hemijske osobine polutanata, što može uticati na razlike u toksičnosti, čak i primenom istih AOPs tretmana (Wang i Wang, 2021).

Brojne studije su ukazale da primenom AOPs toksičnost npr. otpadnih voda može u početnim fazama tretmana da se poveća, a potom sa produženjem vremena tretmana opada (Le i sar., 2017; Yang i sar., 2019). Porast, a potom smanjenje toksičnosti ukazuju na formiranje toksičnih intermedijera razgradnje, koji se tokom tretmana dalje razgrađuju do manje toksičnih jedinjenja.

Eksperimentalni parametri kao što su pH, temperatura i koncentracija oksidanata imaju uticaj na varijacije reakcionog sistema, npr. tipove i distribuciju reaktivnih vrsta i stabilnost organskih polutanata.

Oksidanti kao što su vodonik-peroksid, PS i PMS se često koriste u unapređenim oksidacionim procesima. Da bi se toksičnost tretirane vode odredila na adekvatan način, potrebno je odrediti rezidual primenjenog oksidanta, a pre procene toksičnosti primeniti odgovarajuće metode za uklanjanje eventualnog reziduala oksidanata iz vodenog rastvora (Olmez-Hanci i sar., 2014).

Ispitivanje toksičnosti je važan parametar za evaluaciju performansi AOPs i procenu kvaliteta tretirane vode. Stoga je potrebno obratiti pažnju na promenu toksičnosti pre i nakon primene AOPs. Da bi se sveobuhvatno procenio kvalitet tretirane vode neopodno je koristiti hemijske metode analize uključujući i metode *skrininga* nusprodukata/intermedijera razgradnje u kombinaciji sa biološkim metodama procene toksičnosti, što bi u idealnom slučaju podrazumevalo primenu više različitih metoda i vrsta organizama (Wang i Wang, 2021).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

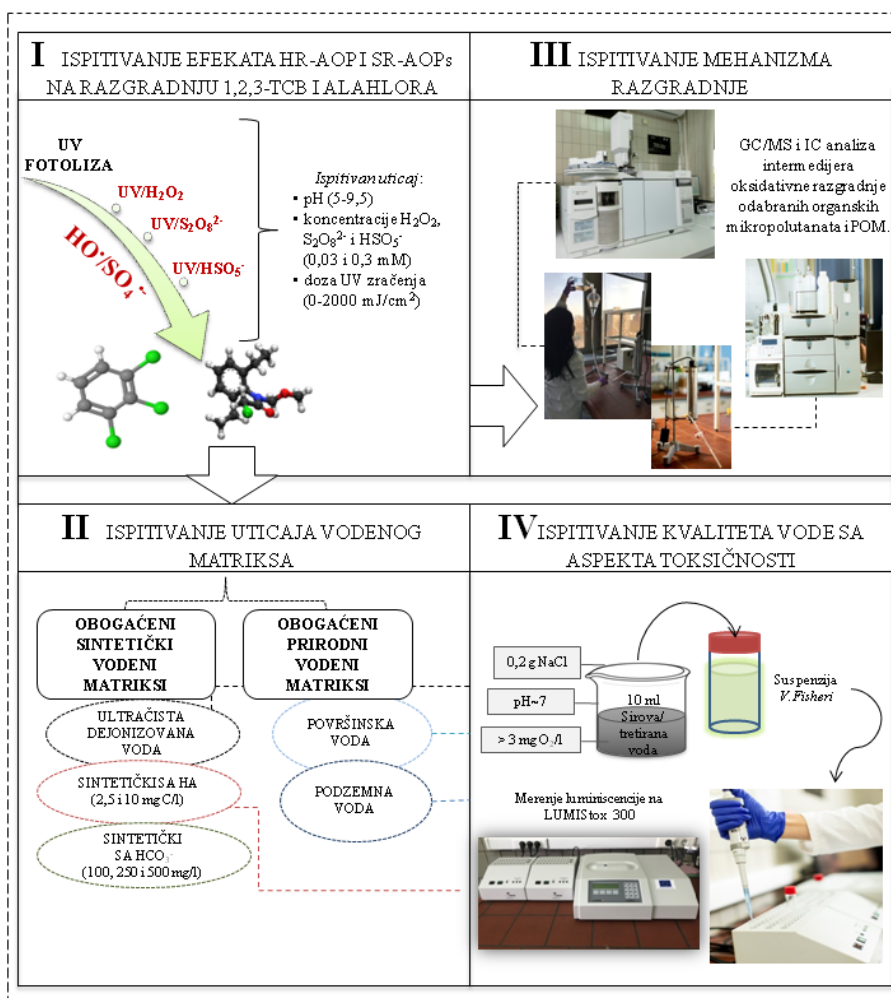
3.1. Plan eksperimenta

Istraživanja u okviru doktorske disertacije obuhvatila su ispitivanje efekata unapređenih oksidacionih procesa na degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora u vodi. U tu svrhu ispitani su efekti primene direktne UV fotolize, kao i kombinacije UV zračenja sa: (i) vodonik-peroksidom (UV/H₂O₂), (ii) persulfatom (UV/S₂O₈²⁻) i (iii) peroksimonosulfatom (UV/HSO₅⁻) u različitim vodenim matriksima, koji se međusobno razlikuju po sadržaju i karakteristikama prirodnih organskih materija i neorganskih jona. Istraživanja su sprovedena u laboratorijskim uslovima na prirodnim vodama različitih karakteristika i sintetičkim vodenim matriksima obogaćenim komercijalno dostupnom huminskom kiselinom, kao model supstancom POM, i/ili hidrogenkarbonatima/karbonatima, kako bi se što realnije sagledao reakcioni mehanizam i procenila mogućnost primene navedenih procesa u tretmanu voda. Plan eksperimenta je šematski prikazan na slici 4.

Istraživanja su sprovedena kroz nekoliko faza:

- **Ispitivanje efekata AOPs.** U ovoj fazi ispitivani su efekti direktne UV fotolize, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa na stepen i kinetiku oksidativne razgradnje 1,2,3-tihlorbenzena i alahlora u različitim vodenim matriksima. U tu svrhu tokom primenjenih HR-AOP (UV/H₂O₂) i SR-AOPs ispitani su efekti različitih reakcionih uslova:
 - pH vrednost (pH 5-9,5),
 - inicijalna koncentracija oksidanata vodonik-peroksida, PS i PMS (0,03 i 0,3 mM) i
 - doza UV zračenja (0-2000 mJ/cm²).
- **Ispitivanje uticaja vodenog matriksa.** U cilju ispitivanja uticaja vodenog matriksa na stepen i mehanizam oksidativne razgradnje organskih polutanata i prirodnih organskih materija u vodi sprovedena su istraživanja u:
 - sintetičkim vodenim matriksima, sa različitim sadržajem huminskih materija (2, 5 i 12 mg C/l DOC) i hidrogenkarbonata (100, 250 i 500 mg/l), kao najznačajnijih „hvatača“ slobodnih radikala i
 - prirodnim vodama, obuhvatajući jednu površinsku vodu i dve podzemne vode, koje se međusobno razlikuju u odnosu na sadržaj i karakteristike prirodnih organskih materija (3,14-6,88 mg C/l TOC; 2,10-5,90 l⁻¹mg⁻¹ SUVA), alkalitetu (181-540 mg CaCO₃/l) i drugim parametrima kvaliteta vode (poglavlje 4.1.).
- Karbonilna jedinjenja uključujući karboksilne kiseline i aldehide, analizirana pre i nakon tretmana, primenjena su kao markeri, odn. indikatori oksidativne razgradnje organskih polutanata i u vodi prisutnih POM.

- **Izučavanje mehanizma razgradnje.** U cilju izučavanja mehanizma degradacije organskih polutanata u vodi i identifikacije nusprodukata oksidativne razgradnje tokom ispitivanih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa, sprovedene su GC-MS *skrining* analiza i IC analiza. Kako bi se eliminisali efekti matriksa, identifikacija degradacionih intermedijera 1,2,3-tihlorbenzena i alahlora i sledstveno izučavanje glavnih degradacionih puteva i mehanizma razgradnje sprovedeno je u spajkovanim uzorcima ultračiste dejonizovane vode, u odsustvu interferirajućih materija.
- **Procena kvaliteta AOPs tretirane vode sa aspekta toksičnosti.** Ispitivanje kvaliteta sirove i tretirane vode (u različitim fazama tretmana) sa aspekta utvrđivanja potencijalne toksičnosti intermedijera/nusprodukata oksidativne razgradnje organskih materija izvršeno je primenom biološkog testa sa bakterijama *Vibrio fischeri*.



Slika 4. Šematski prikaz plana eksperimenta

Važno je napomenuti da su svi eksperimenti uključujući pripremu vodenih matriksa i tretman vode primenom AOPs izvođeni sa pojedinačnim komponentama, a ne u smeši, kako bi se eliminisao potencijalni uticaj kompeticije do koje može doći prilikom ispitivanja u smešama.

3.2. Hemikalije i reagensi

U laboratorijskim ispitivanjima korišćeni su sledeći standardi: 1,2,3-trihlorbenzen (*Pestanal*[®], *Sigma-Aldrich*, CAS No. 87-61-6); alahlor (*Pestanal*[®], *Sigma-Aldrich*, CAS No. 15972-60-8); pentahloronitrobenzen - PCNB (*Supelco*, 5000 µg/ml u metanolu, CAS No.82-68-8); formaldehid (*Fluka*, CAS No.15513); acetaldehid (*Msynth*[®]*plus*, CAS No. 75-07-0); glioksal (*ACROS Organics*TM, CAS No. 107-22-2) i metilglioksal (*ACROS Organics*TM, CAS No.78-98-8). Rastvarači heksan (CAS No. 110-54-3); metanol (CAS No. 67-56-1) i dihlormetan (CAS No. 75-09-2) proizvođača *J.T. Baker*[®] bili su visokog stepena čistoće za analizu organskih tragova (*ultra resi-analyzed*[®]).

Komercijalna huminska kiselina (HA) proizvođača *Fluka* (CAS No. 1415-93-6) je korišćena kao model supstance prirodnih organskih materija. Komercijalno dostupne smole *Supelite DAX-8* (*Supelico*), makroporozni metilmetakrilat kopolimer, i *Amberlite XAD-4* (*Fluka*), stabilan kopolimer od polistirena i divinilbenzena, korišćene su u cilju karakterizacije POM površinske vode i podzemnih voda.

Druge hemikalije koje su korišćene bile su: 30% rastvor H₂O₂ (*NRK, Inženjering Beograd*, CAS No. 7722-84-1); kalijum-persulfat (*Sigma-Aldrich*, CAS No. 7727-21-1, K₂S₂O₈); kalijum-peroksimonosulfat (*Sigma-Aldrich*, CAS No. 70693-62-8, 2KHSO₅·KHSO₅·K₂SO₄ dostupan kao *Oxone*); gvožđe(III)-sulfat heptahidrat (*POCH S.A.*, CAS No. 231-753-5, FeSO₄·7H₂O); amonijum-oksalat monohidrat (*Kemika d.d., Zagreb*, CAS No. 6009-70-7, (NH₄)₂C₂O₄·H₂O); anhidrovani natrijum-acetat (*POCH S.A.*, CAS 805640115, C₂H₃NaO₂); 1,10-fenantrolin monohidrat (*Lach-Ner*, CAS No. 5144-89-8, C₁₂H₈N₂·H₂O); *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil)-hidroksilamin (*Supelco*, CAS No. 57981-02-9); kalijum-hidrogenftalat (*Sigma Aldrich*, CAS No. 877-24-7); natrijum-karbonat (*Merck*, CAS No. 497-19-8, NaCO₃); natrijum-hidrogenkarbonat (*Centrohem*, CAS No. 144-55-8); natrijum-hlorid (*Centrohem*, CAS No. 7647-14-5, NaCl); natrijum-hidroksid (*Centrohem*, CAS No. 1310-73-2, NaOH); natrijum-sulfit (*Centrohem*, CAS No. 7757-83-7, Na₂SO₃); anhidrovani natrijum-sulfat (*Sigma Aldrich*, CAS No. 7757-82-6, Na₂SO₄); natrijum-tiosulfat pentahidrat (*Centrohem*, CAS No. 10102-17-7, Na₂S₂O₃·5H₂O); hlorovodonična kiselina (*Zorka Pharma, Šabac*, CAS No. HZ16543.1000, HCl); sumporna kiselina (*Lach-Ner*, CAS No. 7664-93-9, H₂SO₄); cink-sulfat pentahidrat (*Sigma-Aldrich*, CAS No. 7446-20-0, ZnSO₄·5H₂O); kalijum-dihromat (*Sigma-Aldrich*, CAS No. 7778-50-9, K₂Cr₂O₇).

Za pripremu radnih rastvora i sintetičkih vodenih matriksa korišćena je ultračista dejonizovana voda *ASTM* (*American Society for Testing and Materials*) tip I, dobijena pomoću sistema za prečišćavanje (*LABCONCO, WaterPro RO/PS Station*).

Sadržaj rastvorenog organskog ugljenika u ultračistoj dejonizovanoj vodi bio je <0,5 mg C/l, a elektroprovodljivost 0,055 µS/cm.

3.3. Vodeni matriksi

Sintetički i prirodni vodeni matriksi obogaćeni su 1,2,3-trihlorbenzenom i alahlorom, spajkovanjem vodenih rastvora ovih komponenti tako da se dobije početna koncentracija navedenih supstanci od ~100 µg/l. Za obogaćivanje matriksa korišćeni su vodeni rastvori 1,2,3-TCB i alahlora koncentracije 10 mg/l, koji su pripremani odmeravanjem odgovarajuće mase čvrstih supstanci i rastvaranjem u dejonizovanoj vodi, uz poboljšanje rastvaranja na ultrazvučnom kupatilu, nakon čega su rastvori profiltrirani kroz membranski celulozno-nitratni filter poroznosti 0,45 µm.

Obogaćeni vodeni matriksi su ostavljani da stoje 24 h u mraku pre izvođenja fotohemijskih eksperimenata radi homogenizacije uzoraka. Pre početka fotohemijskih eksperimenata određivana je početna koncentracija ispitivanih polutanata kako bi se kontrolisao bilo koji gubitak jedinjenja i odredila tačna koncentracija.

Kalibracioni standardi ispitivanih supstanci pripremani su u heksanu u koncentracionom opsegu od 1-150 ng/ml, a kao interni standard je korišćen pentahloronitrobenzen u koncentraciji od 50 ng/ml. Za pripremu kalibracionih rastvora korišćen je osnovni rastvor ispitivanih organskih polutanata koncentracije 1 mg/ml u metanolu, od kojeg su pripremana odgovarajuća razblaženja i radni rastvori (sekundarni rastvor koncentracije 100 µg/ml u metanolu i tercijarni rastvor koncentracije 1 µg/ml u heksanu). Svi rastvori su čuvani u frižideru na temperaturi od 2±1°C zaštićeni od svetlosti.

Priprema sintetičkih vodenih matriksa. U istraživanju su korišćena četiri sintetička vodena matriksa:

- i. ultračista dejonizovana voda, bez dodatka interferirajućih agenasa, koji bi mogli delovati kao „hvatači” slobodnih radikala i stupati u reakcije kompeticije (u daljem tekstu kontrolni matriks),
- ii. sintetički matriks obogaćen komercijalnom huminskom kiselinom (2, 5 i 12 mg C/l DOC),
- iii. sintetički matriks obogaćen rastvorom hidrogenkarbonata (100, 250 i 500 mg HCO₃⁻/l),
- iv. sintetički matriks obogaćen obema vrstama, komercijalnom huminskom kiselinom i hidrogenkarbonatima (5 mg C/l DOC i 250 mg HCO₃⁻/l), koji je korišćen prilikom validacije prediktivnih modela razgradnje organskih mikropolutanata (poglavlje 3.7.3.)

Koncentracioni opsezi huminskih kiselina i hidrogenkarbonata odabrani su tako da obuhvate širok raspon koncentracija navedenih materija u prirodnim vodama. pH svih sintetičkih vodenih matriksa korigovana je tako da bude u opsegu pH 7,2±0,2.

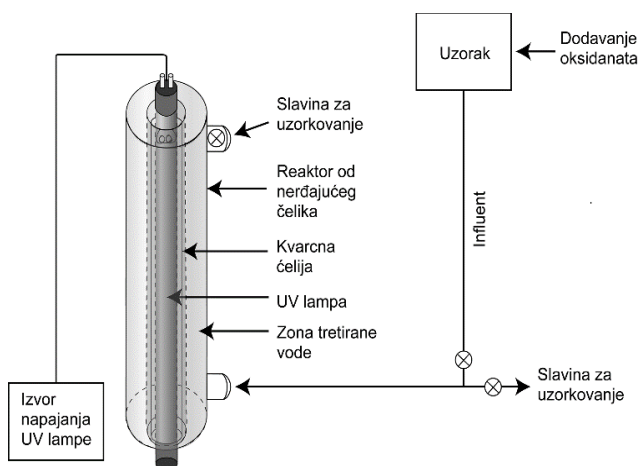
Sintetički vodeni matriksi sa komercijalnom HA su pripremljeni prema proceduri datoj u literaturi (*Mosteo i sar.*, 2009). Pre rastvaranja određene količine HA, podešena je pH vrednost vode (pH 10) primenom 0,1 M NaOH, što je u skladu sa uslovima sredine pri kojima se rastvaraju huminske kiseline. Nakon rastvaranja, rastvor HA je postavljen na magnetnu mešalicu radi intenziviranja mešanja tokom 24 h. Potom je rastvor profiltriran kroz 0,45 μm celulozno-nitratni membranski filter, čime je dobijen radni rastvor HA sa određenim sadržajem rastvorenog organskog ugljenika (~500 mg C/l DOC) koji je dalje korišćen za pripremu sintetičkih vodenih matriksa.

Za pripremu sintetičkog vodenog matriksa sa hidrogenkarbonatima korišćen je natrijum-hidrogenkarbonat, od kojeg je napravljen radni rastvor NaHCO_3 za obogaćivanje ultračiste deionizovane vode.

Prirodni vodeni matriksi. Za ispitivanje uticaja karakteristika prirodnih voda na fotorazgradnju 1,2,3-TCB i alahlora primenjeni su obogaćeni uzorci površinske (rečne) vode i dve podzemne vode, spajkovanjem vodenim rastvorima navedenih mikropolutanata. Fizičko-hemijski parametri kvaliteta ispitivanih prirodnih voda, kao i karakterizacija prirodnih organskih materija prisutnih u prirodnim vodama primenom tehnike frakcionisanja sa XAD smolama prikazani su u poglavlju 4.1.

3.4. Fotohemijski eksperimenti

Direktna UV-C fotoliza, kao kontrolni fotohemijski proces, i $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i UV/HSO_5^- unapređeni oksidacioni procesi ispitivani su u komercijalno dostupnom fotohemijskom reaktoru od nerđajućeg čelika, zapremine oko 0,7 l. Kao izvor zračenja korišćena je UV-C živina lampa niskog pritiska (proizvođača *Philips*) sa maksimumom emisije zračenja na talasnoj dužini od 253,7 nm. Na slici 5 je dat šematski prikaz fotoreaktora.



Slika 5. Šematski prikaz fotohemijskog reaktora

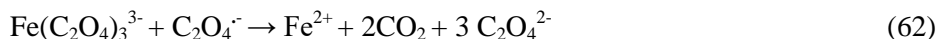
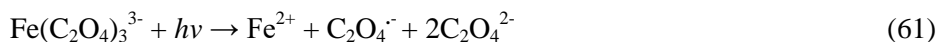
Živina lampa niskog pritiska pozicionirana je u centralnom delu fotoreaktora u ćeliji od kvarcnog stakla i povezana preko balasta sa izvorom napajanja. Pre početka svakog eksperimenta lampa je zagrevana 20 minuta u cilju stabilizovanja intenziteta UV zračenja.

Nakon zagrevanja lampe, u reaktor su uvođeni vodeni uzorci u koje je neposredno pre tretmana dodata odgovarajuća zapremina rastvora primenjenih oksidanata (vodonik-peroksida, persulfata i peroksimonosulfata). Vodeni uzorci su uvođeni u reaktor i uzorkovani nakon tretmana pomoću teflonske slavine smeštene pri dnu reaktora, koja povezuje fotoreaktor sa rezervoarom sirove vode. Primenjene doze UV zračenja bile su u opsegu 0-2000 mJ/cm², a koncentracija vodonik-peroksida, PS i/ili PMS, koji su dozirani u vodu neposredno pre fotohemijjskih eksperimenata iznosila je 0,03 i 0,3 mM. Svi fotohemijjski eksperimenti su izvođeni u duplikatu, a dobijeni rezultati (poglavlje 4.) su prikazani kao srednje vrednosti merenja sa standardnom devijacijom (SD).

3.5. Analitičke metode

3.5.1. Određivanje intenziteta UV zračenja

Primenom aktinometrijske metode sa ferioksalatom određen je broj fotona prema proceduri *Hatchard i Parker* (1956). U skladu sa datom procedurom, količina jona gvožđa (Fe²⁺) koja se formira tokom fotohemijjskog tretmana UV zračenjem potiče od crveno obojenog fenantrolinskog kompleksa (Fe(fenan)₃²⁺), pri čemu molarni apsorpcioni koeficijent kompleksa na 510 nm iznosi 11100 l mol⁻¹cm⁻¹. Ferioksalat se pod dejstvom zračenja razlaže prema sledećim reakcijama (61-62):



Broj molova nastalih Fe²⁺ jona u rastvoru nakon primene UV-C zračenja određuju se prema sledećoj formuli (63):

$$\text{molovi Fe}^{2+} = \frac{V_1 \times V_3 \times \Delta A (510 \text{ nm})}{10^3 \times V_2 \times l \times \varepsilon (510 \text{ nm})} \quad (63)$$

gde su:

- V₁ - zapremina ozračenog rastvora (ml);
- V₂ - alikvot ozračenog rastvora, koji je uzet za određivanje jona gvožđa (ml);
- V₃ - konačna zapremina uzorka nakon kompleksiranja sa fenantrolinom (ml);
- l - dužina optičkog puta ćelije (kivete);
- ΔA (510 nm) - razlika apsorbancije rastvora pre i nakon UV tretmana;
- ε (510 nm) - molarni apsorpcioni koeficijent kompleksa Fe(fenan)₃²⁺.

Na osnovu eksperimentalne procedure za aktinometrijsko merenje određen je foton fluks koji iznosi 2,33x10⁻⁶ Einsteins s⁻¹. Energija fotona na 253,7 nm određena

je pomoću Plankove jednačine i iznosi $7,82 \times 10^{-19}$ J/foton, dok intenzitet UV zračenja iznosi $1,5 \text{ mW/cm}^2$ (De la Cruz i sar., 2013). Doza UV zračenja (mJ/cm^2) računata je na osnovu intenziteta UV zračenja, vremena ekspozicije i karakteristika matriksa, prema protokolu Ali i sar. (2018).

3.5.2. Gasno-hromatografska analiza organskih mikropolutanata

Vodeni uzorci za analizu 1,2,3-trihlorbenzena pripremani su primenom tečno-tečne ekstrakcije sa heksanom. Sadržaj 1,2,3-TCB nakon ekstrakcije određivan je korišćenjem gasne hromatografije sa detektorom sa zahvatom elektrona (na instrumentu *Agilent Technologies 6890*, $^{63}\text{Ni } \mu\text{ECD}$, Santa Clara, California, USA), pri čemu je razdavanje vršeno primenom kapilarne gasno-hromatografske DB-XLB kolone (30 m x 0,25 mm, 0,25 μm) (*J&W Scientific, Santa Clara, California, USA*). Uslovi hromatografisanja bili su sledeći: početna temperatura GC rerne iznosila je 70°C (1 min.), nakon čega temperatura raste brzinom od 20°C/min do 270°C . Primenjen je *Splitless* mod injektiranja. Temperatura injektora iznosila je 250°C , a temperatura detektora 300°C . Za kvantifikaciju 1,2,3-TCB korišćena je metoda internog standard, gde je pentahloronitrobenzen korišćen kao interni standard. Tačnost metode (*recovery*, %) određena za koncentracioni nivo od 1-150 $\mu\text{g/l}$ iznosi 80-105%, a preciznost (izražena kao relativna standardna devijacija, RSD) 10-16%. Granica detekcije metode (eng. *method detection limit*, MDL) procenjena je na 10 ng/l.

Vodeni uzorci za analizu alahlora takođe su pripremani primenom tečno-tečne ekstrakcije sa heksanom. Za analizu alahlora korišćena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (na instrumentu *Agilent Technologies 7890B Gas chromatograph/5977A Mass spectrometer (GS-MS)*, Santa Clara, California, USA), a razdvajanje analita je vršeno na DB-5MS kapilarnoj koloni ((30 m x 25 μm x 0,25 μm) *J&W Scientific, Santa Clara, California, USA*). Uslovi hromatografisanja bili su sledeći: početna temperatura GC rerne je iznosila 70°C koja raste brzinom od 15°C/min do 280°C . Temperatura injektora iznosila je 250°C , temperatura jonskog izvora 230°C , a temperatura kvadrupola 150°C . Primenjen je *Splitless mod* injektiranja. Analiza je vršena u simultanom SIM (eng. *selected ion monitoring*)/SCAN modu, a injektovana zapremina iznosila je 2 μl . Alahlor je kvantifikovan pomoću metode internog standarda, pri čemu je pentahloronitrobenzen korišćen kao interni standard. Target jon (m/z) za alahlor je bio 160 sa kvalitativnim jonima (eng. *confirmation ions*) (m/z): 188 i 45, dok je za pentahloronitrobenzen target jon (m/z) 237, a kao kvalitativni joni (m/z) korišćeni su 295 i 265. Analitičke performanse metode su testirane u triplikatu, pri čemu je *recovery* vrednost za koncentracioni opseg 1-150 $\mu\text{g/l}$ iznosila od 103-114%, sa RSD <10%. Granica detekcije metode je bila 50 ng/l.

3.5.3. Identifikacija intermedijera oksidativne razgradnje organskih mikropolutanata i prirodnih organskih materija

Primenom GC-MS sistema izvršena je *skrining* analiza kako bi se identifikovali semipolarni i eventualno nepolarni intermedijeri razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora nakon primene fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa. Za gasnohromatografski skrining uz detekciju kvadrupolnom masenom spektrometrijom u intervalu m/z od 50-450 a.m.u. korišćen je gasni hromatograf serije *Agilent Technologies 7890A Gas chromatograph/5975C Mass spectrometer (Santa Clara, California, USA)* sa HP-5MS kapilarnom kolonom ((30 m x 25 μ m x 0,25 μ m) *J&W Scientific, Santa Clara, California, USA*). Hromatografsko razdvajanje na koloni vršeno je prema sledećem temperaturnom programu: početna temperatura GC rerne iznosila je 70°C (2 min.), zatim se temperatura povećava do 150°C sa gradijentom brzine od 25°C/min; potom se temperatura povećava do 200°C brzinom od 3°C/min i konačno brzinom od 8°C/min temperatura se povećava do 280°C (10 min). Temperatura MS jonskog izvora bila je 230°C, temperatura kvadrupola 150°C, a temperatura transfer linije 280°C. Rezultati GC-MS skrining analize evaluirani su primenom softvera *Agilent MSD Productivity ChemStation* i NIST-ove biblioteke (*NIST05 Mass Spectral Library*), kao i softvera za dekonvoluciju (*Deconvolution Reporting Software*).

Takođe je izvršena i identifikacija specifičnih karbonilnih jedinjenja, karboksilnih kiselina i aldehida, kao markera oksidativne razgradnje ispitivanih organskih polutanata, ali i u vodi prisutnih prirodnih organskih materija.

Sadržaj karboksilnih kiselina je analiziran na jonskom hromatografu (*Dionex IC3000, Santa Clara, California, USA*) sa konduktometrijskim detektorom. Korišćene su IonPac AS19 i AG19 kolona i pretkolona, anjonski supresor ASRS 300, 4 mm i EGC-KOH eluent kertridž. Uslovi jonske hromatografije bili su sledeći: zapremina injektiranja 100 μ l; brzina protoka 1 ml/min; temperatura 30°C. Kao eluent je korišćen kalijum-hidroksid 10 mM od 0-10 min i 10 do 58 mM od 10-40 min. Identifikacija anjona karboksilnih kiselina zasnivala se na specifičnim retencionim vremenima i poređenju sa standardnim rastvorima, a kvantifikacija je izvršena na osnovu izrade kalibracionih krivi (koncentracioni opseg od 5-100 ng/ml).

Sadržaj aldehida u vodi je analiziran u skladu sa protokolom US EPA 556 metode. U ispitivanim uzorcima vode prvo je podešena pH vrednost na 6, zatim je dodat fosfatni pufer i sredstvo za derivatizaciju (*O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil)-hidroksilamin). Tako pripremljeni uzorci vode su ostavljeni na 45°C tokom 2 h. Po isteku vremena dodata je koncentrovana sumporna kiselina radi zaustavljanja reakcije. Potom su uzorci temperirani do sobne temperature, dodat je interni standard 1-hlordodekan u heksanu i izvršena ekstrakcija. Uzorci su analizirani primenom GC-MS tehnike na instrumentu *Agilent Technologies 7890A Gas chromatograph/5975C Mass spectrometer (Santa Clara, California, USA)*. Uslovi hromatografisanja su bili sledeći: početna temperatura GC rerne je 40°C (5 min.), potom temperatura raste do 130°C sa gradijentom brzine od 4°C/min (2,2 min), zatim se temperature povećava do 180°C sa gradijentom brzine od

12°C/min (1,13 min), i na kraju do 280°C sa gradijentom brzine od 7°C/min (tokom 11,8 min). Temperatura injektora bila je 250°C, a temperatura detektora 280°C. Kvantifikacija je izvršena na osnovu kalibracionih krivi (koncentracioni opseg je bio od 5-50 ng/ml). Za analizu aldehida korišćen je SIM mod, pri čemu je jon za kvantifikaciju (m/z) bio 181.

3.5.4. Karakterizacija prirodnih organskih materija u vodi

Karakterizacija prirodnih organskih materija površinske vode i podzemnih voda vršena je metodom frakcionisanja, primenom XAD smola, prema proceduri datoj u *Goslan i sar.* (2002). Pre upotrebe smole DAX-8 i XAD-4 su pripremane primenom Soxletove ekstrakcije sa različitim rastvaračima. Primena ove tehnike omogućava izolovanje sledećih frakcija POM, i to hidrofobnih frakcija: frakcija fulvinskih kiselina (eng. *fulvic acid fraction*, FAF) i frakcija huminskih kiselina (*humic acid fraction*, HAF), kao i hidrofilnih frakcija: hidrofilna kiselna frakcija (eng. *hydrophilic acid fraction*, HPI-A) i nekiselna hidrofilna frakcija (eng. *hydrophilic non-acid fraction*, HPI-NA) (Tubić, 2010; Molnar, 2011). U svakoj izolovanoj frakciji prirodnih organskih materija određivan je sadržaj rastvorenog organskog ugljenika.

Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) korišćena je za karakterizaciju komercijalne huminske kiseline. U tu svrhu korišćena je transmisiona tehnika sa kalijum-bromidom, koja se zasnivala na homogenizaciji uzorka HA sa čvrstim KBr visoke čistoće i pripremi tablete koja je dalje snimana u transmisionom modu na instrumentu *Thermo-Nicolet Nexus 670* (u opsegu od 4000-400 cm^{-1} , rezolucija 4 cm^{-1} , sa brzinom od 60 skenova po analizi pri sobnoj temperaturi).

3.5.5. Test toksičnosti sa bakterijama *Vibrio fischeri*

Ispitivanje kvaliteta sirove i vode tretirane UV, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima sa aspekta utvrđivanja potencijalne toksičnosti intermedijera, odn. nusprodukata oksidativne razgradnje organskih materija izvršeno je primenom toksikološkog testa sa bakterijama *Vibrio fischeri*, u skladu sa protokolom standarda ISO 11348-1 (2008). Luminiscencija bakterija je merena na instrumentu LUMIStox 300 (*Dr. Bruno Lange, Düsseldorf, Nemačka*), dok su dobijeni rezultati obrađeni primenom softvera LUMISsoftIV (*HACH-Lange GmbH, Nemačka*).

Za određivanje potencijalne toksičnosti merenje luminiscencije *Vibrio fischeri* je sprovedeno u sirovoj vodi (bez dodatka oksidanata H₂O₂, PS i/ili PMS), nakon obogaćivanja vodenih uzoraka mikropolutantima, a potom pre i posle primene gore navedenih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa. Merenje luminiscencije bakterije *Vibrio fischeri* izvršeno je u početnom vremenu i nakon 30 minuta inkubacije, na osnovu čega je izračunata inhibicija toksičnosti.

Pre početka izvođenja testa toksičnosti pripremljen je rastvor za rekonstituciju bakterija (smeša D(+)-glukoze monohidrata, natrijum-hlorida, magnezijum-hlorida

heksahidrata, kalijum-hlorida i *N*-(2-hidroksietil)-piperazina-*N*-(2-etan sulfonske kiseline), referentni standardni rastvori ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) i NaCl kao kontrolni rastvor u testu. Nakon toga, u vodenim uzorcima podešena je koncentracija NaCl na 20 g/l, pH vrednost između 6,5-8 i koncentracija rastvorenog kiseonika $>3 \text{ mg O}_2/\text{l}$.

Priprema test suspenzije *Vibrio fischeri* bakterija. Ampula sa *Vibrio fischeri* bakterijama je temperirana u vodenom kupatilu na 20°C tokom 10 minuta. Potom je u ampulu sa bakterijama dodato 500 μl rastvora za rekonstituciju i izvršena homogenizacija, pri čemu je sadržaj prebačen u staklenu kivetu sa poklopcem u termoblok (15°C tokom 15 minuta). Nakon temperiranja, dodata je nova zapremina (4500 μl) rastvora za rekonstituciju bakterija i stavljena u termoblok na 15°C (tokom 15 minuta). Tako pripremljena suspenzija bakterija je korišćena za izvođenje testa toksičnosti, gde je dodato po 200 μl suspenzije u svaku test kivetu i merena je luminiscencija samih bakterija u nultom vremenu u odsustvu bilo kakvog toksičnog uticaja. Po završetku snimanja u iste test kivete odmah je dodato po 800 μl uzorka i smeša je homogenizovana, a luminiscencija merena nakon 30 minuta inkubacije.

Primenom softvera *LUMISsoftIV* je izvršena korekcija kontrolnog rastvora u testu kontrole i određen inhibitorski efekat luminiscencije bakterija za svaki ispitivani uzorak. Formule koje su korišćene za izračunavanje određenih parametara i efekta inhibicije uzoraka date su u nastavku.

$$f_{kt} = \frac{I_{kt}}{I_{k0}} \quad (64)$$

gde je:

f_{kt} - korekcionni factor, koji služi za korekciju inicijalnih vrednosti luminiscencije svih uzoraka.

I_{k0} - luminiscencija kontrole u nultom vremenu i

I_{kt} - luminiscencija kontrole nakon 30 min inkubacije.

Korekciona vrednost za luminiscenciju uzoraka u nultom vremenu (I_{ct}):

$$I_{ct} = I_0 \times \bar{f}_{kt} \quad (65)$$

gde je:

I_0 - luminiscencija uzorka u nultom vremenu i

\bar{f}_{kt} - srednja vrednost korekcionnog faktora.

Efekat inhibicije uzoraka (H_t):

$$H_t = \left[\frac{(I_{ct} - I_t)}{I_{ct}} \right] \times 100 \quad (66)$$

gde je I_t - luminiscencija uzorka nakon 30 min inkubacije.

3.5.6. Određivanje ostalih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode

pH vrednost je određivana na instrumentu pH/ION 735 (*Model 04520006; WTW, Weilheim, Nemačka*), prema metodi SRPS H.Z1.111:1987.

Elektroprovodljivost vode je merena pomoću elektrokonduktometra (Hanna Instruments, Model HI 933000; TX), prema metodi SRPS EN 27888:2009 pri čemu je granica detekcije metode 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ukupan alkalitet vodenih uzoraka je određen prema standardnoj metodi (APHA-AWWA-WEF, 2012), pri čemu je granica detekcije metode 0,4 mmol/l.

Sadržaj ukupnih organskih materija u sintetičkim i prirodnim vodenim matriksima određen je merenjem ukupnog organskog ugljenika (eng. *total organic carbon*, TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (eng. *dissolved organic carbon*, DOC) primenom TOC analizatora ElementarLiqui TOC II (*Model 35072028; Elementar, Langensfeld, Nemačka*) u skladu sa metodom SRPS ISO 8245:2007. Granica detekcije metode iznosi 0,3 mg C/l, a granica kvantitacije 0,5 mg C/l.

UV apsorbanacija na 254 nm određivana je merenjem na CINTRA 1010, GBC Scientific Equipment spektrofotometru.

Specifična UV apsorbanacija (SUVA) računata je na osnovu vrednosti UV_{254} i DOC, prema sledećem izrazu:

$$SUVA \text{ (l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}\text{)} = \frac{UV_{254}(\text{cm}^{-1}) \times 100}{DOC \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right)} \quad (67)$$

Sadržaj anjona (nitriti, nitrati, sulfati, hloridi i bromidi) analiziran je primenom jonske hromatografije na instrumentu Dionex IC3000 (*Santa Clara, California, USA*). Analiza je prilagođena u skladu sa EPA metodom 300.1. Korišćene su IonPac AS19 i AG19 kolona i pretkolona, anjonski supresor ASRS 300, 4 mm i EGC-KOH eluent kertridž. Identifikacija analiziranih anjona zasnivala se na specifičnim retencionim vremenima, a kvantifikacija je izvršena na osnovu izrade kalibracionih krivi.

3.7. Modelovanje rezultata i statistička obrada podataka

3.7.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Za opisivanje brzine degradacije odabranih organskih mikropolutanata u vodi tokom ispitivanih UV/H_2O_2 i SR-AOPs korišćen je kinetički model pseudo-prvog reda, prema jednačini (68):

$$\frac{-d[c]}{dt} = k[c] \quad (68)$$

gde je k - konstanta brzine pseudo-prvog reda. Konstanta k zasnovana na dozi zračenja (eng. *fluence based pseudo first-order rate constants*) dobijena je iz nagiba $\ln([c_0])/([c])$ u odnosu na primenjenu dozu UV zračenja, gde su $[c_0]$ i $[c]$ početna i finalna koncentracija mikropolutanta u vodi (Bolton i Stefan, 2002; Shu i sar., 2013). Svi eksperimenti su urađeni u duplikatu i prikazane su srednje vrednosti rezultata sa izračunatom standardnom devijacijom.

3.7.2. Analiza glavnih komponenti i razvoj prediktivnog modela

U cilju smanjenja dimenzionalnosti skupa podataka na manji broj novih promenljivih (glavnih komponenti) korišćena je analiza glavnih komponenti (eng. *Principal Component Analysis*, PCA). PCA je urađena primenom PAST softverskog programa (eng. *Paleontological Statistics version 3.2*). Pre početka izvođenja PCA, dobijeni eksperimentalni podaci su standardizovani primenom sledeće jednačine (69):

$$\frac{(\text{tačna vrednost} - \text{srednja vrednost})}{SD} \quad (69)$$

PCA analiza je primenjena na skupu eksperimenata sprovedenih u prirodnim vodenim matriksima, zbog kompleksnijeg sastava prirodnog vodenog matriksa u odnosu na sintetičke, a samim tim i boljeg razumevanja procesnih parametara poput početne koncentracije oksidanata, pH i doze UV zračenja na razgradnju odabranih organskih mikropolutanata tokom fotohemijskih procesa: UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻.

Korišćenjem eksperimentalnih podataka dobijenih nakon ispitivanja oksidativne degradacije 1,2,3-trihlobenzena i alahlora u prirodnim vodenim matriksima primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa, pristupljeno je razvoju matematičkog modela za predviđanje procenta degradacije u zavisnosti od ulaznih parametara, primenom softverskog paketa *Wolfram Mathematica*. Glavne varijable (nezavisne promenljive) su: sadržaj ukupnih organskih materija (X₁), ukupan alkalitet (X₂), inicijalna koncentracija primenjenih oksidanata (X₃), pH vrednost (X₄) i doza UV zračenja (X₅) (tabela 5). Efikasnost degradacije ispitivanih mikropolutanata (izražena u procentima) je predstavljena kao Y, tj. zavisna promenljiva ili odgovor (eng. *response*).

Tabela 5. Nezavisne promenljive korišćene za dizajn prediktivnog modela

Nezavisno promenljive	Kodirana vrednost	Jedinica mere	Opseg
Sadržaj ukupnih organskih materija	X ₁	mg C/l TOC	3,1-6,9
Ukupan alkalitet	X ₂	mg CaCO ₃ /l	180-540
Inicijalna koncentracija oksidanata H ₂ O ₂ , PS i PMS	X ₃	mM	0,03-0,3
pH vrednost	X ₄	-	5,0-9,5
Doza UV zračenja	X ₅	mJ/cm ²	30-2000

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija sintetičkih i prirodnih vodenih matriksa

U tabeli 6 prikazane su karakteristike sintetičkih vodenih matriksa pripremljenih u laboratoriji, koji su korišćeni za izučavanje efekata huminskih kiselina i hidrogenkarbonata na razgradnju 1,2,3-trihlorbenzena i alahloro primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs procesa. Sintetički vodeni matriksi obogaćeni su: (a) komercijalnom huminskom kiselinom (2-12 mg C/l DOC) i (b) hidrogenkarbonatima (100-500 mg HCO₃⁻/l).

Tabela 6. Opšte karakteristike sintetičkih vodenih matriksa primenjenih za izučavanje efekata fotohemijskih tretmana

Parametar	Merna jedinica	Srednja vrednost ± SD ¹		
<i>Sintetički vodeni matriks obogaćen huminskom kiselinom</i>				
		HA-2	HA-5	HA-12
pH	-	6,84±0,20	7,14±0,20	7,16±0,20
DOC	mg C/l	2,07±0,25	4,88±0,17	12,2±0,15
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,095±0,012	0,358±0,025	1,32±0,043
SUVA	l m ⁻¹ mg ⁻¹	4,59±1,52	7,33±0,28	10,8±0,33
<i>Sintetički vodeni matriks obogaćen hidrogenkarbonatima</i>				
pH	-	6,94±0,20	7,2±0,20	7,11±0,20
HCO ₃ ⁻	mg/l	100	250	500
Elektroprovodljivost	µS/cm	211±5	470±15	906±10
DOC	mg C/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5

SD¹ – standardna devijacija 24 merenja

Sintetički matriksi obogaćeni huminskim kiselinama. Opseg ispitivanih koncentracija HA je izabran tako da obuhvati različit sadržaj prirodnih organskih materija u kojem su obično zastupljene u površinskim i podzemnim vodama (Agbaba i sar., 2012; Molnar i sar., 2013; Tubić i sar., 2013; Agbaba i sar., 2015; Agbaba i sar., 2016; Xin i sar., 2020; Tufail i sar., 2021).

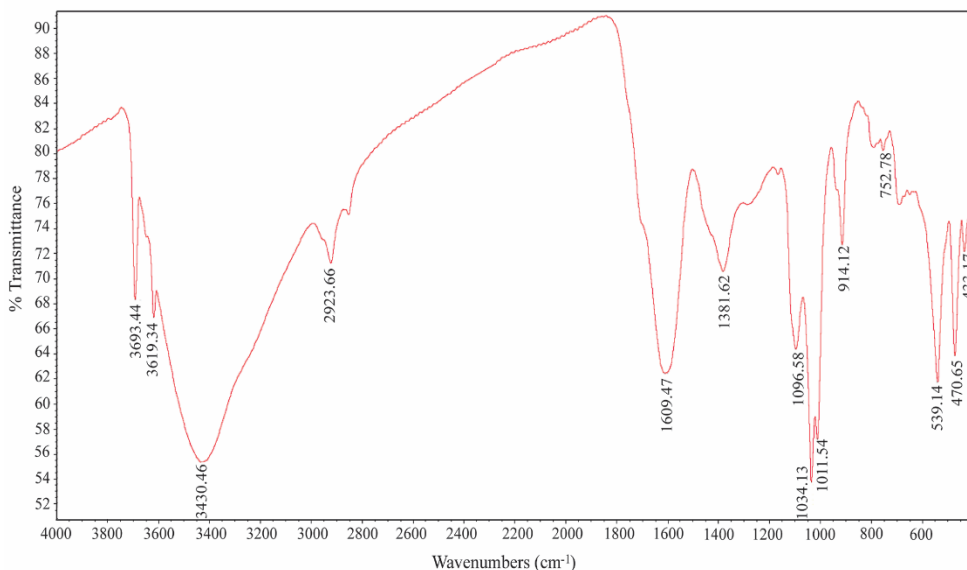
Analiza sintetičkih vodenih matriksa sa različitim sadržajem huminskih kiselina (2-12 mg C/l DOC) ukazuje na visoke vrednosti za UV₂₅₄ apsorbanciju (0,095-1,32 cm⁻¹) i SUVA (4,59-10,8 l m⁻¹mg⁻¹), što ukazuje na hidrofobni karakter HA i zastupljenost aromatičnih i konjugovanih struktura.

Za određivanje strukturnih karakteristika huminskih kiselina primenjena je i infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom. Na slici 6 prikazan je FTIR spektar komercijalnog standarda HA. Traka na 3430 cm⁻¹ je najšira u celom spektru i može se pripisati valencionim vibracijama O-H veze funkcionalne grupe fenola i/ili alkohola, kao i N-H valencionim vibracijama amina i/ili amida, a i

mogućim karboksilnim kiselinama (Rodrigues i sar., 2008). Stepem zasićenja HA može se posmatrati na osnovu dve slabe trake koje se pojavljuju u regionu 2923 cm^{-1} i oko 2850 cm^{-1} . Ove trake se pripisuju asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama metil i metilenske grupe ($-\text{CH}_2-$), koje su karakteristične za alifatične i ciklične ugljovodonike (Giovanela i sar., 2010). Talasnoj dužini od 1609 cm^{-1} odgovara aromatična $\text{C}=\text{C}$ valencionia vibracija i COO^- simetrična valencionia vibracija. Traka na 1381 cm^{-1} može biti od O-H deformacione i C-O valencionie vibracije fenolne OH, i COO^- asimetrične valencionie vibracije, što je u skladu sa literaturnim podacima (Samios i sar., 2007; Karpukhina i sar., 2019). U području od $1011\text{--}1096\text{ cm}^{-1}$ primećene su trake koje identifikuju C-O valencionie vibracije $\text{C}=\text{O}$ i C-O grupa ili supstanci nalik polisaharidima i Si-O silikatne nečistoće (Karpukhina i sar., 2018). Apsorpcione trake na talasnoj dužini od 914 cm^{-1} i 752 cm^{-1} mogu se pripisati deformacionim vibracijama van ravni aromatične C-H veze.

Uopšteno gledano, dobijeni spektar pokazuje visok intenzitet za tri trake: 3430 , 1609 i 1034 cm^{-1} . Prva odgovara vodoničnoj vezi H-OH, i/ili intermolekulskoj i/ili intramolekulskoj OH vezi, tipa OH...OH...OH, dok se za drugu traku pretpostavlja da potiče uglavnom od $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ veza u primarnim amidima, ketonskim i hinonskim grupama, i treća je proizvod etarskih veza (C-O-C).

Rezultati FTIR analize ukazuju da identifikovane funkcionalne grupe, poput fenolne i karboksilne, kao i prisutne dvostruke veze, pripadaju hidrofobnim stukturama huminskih kiselina, kao integralnih jedinica kompleksnih POM.



Slika 6. FTIR spektar komercijalnog standarda huminske kiseline

Sintetički matriksi obogaćeni hidrogenkarbonatnim jonima. Pored sintetičkog matriksa obogaćenog huminskim kiselinama pripremljen je i sintetički vodeni

matriks obogaćen hidrogenkarbonatima, kao najznačajnijim neorganskim „hvatačima“ slobodnih radikala, tako da obuhvati koncentracioni opseg ovih jona koji se može naći u prirodnim vodama.

Prirodni vodeni matriksi. U tabeli 7 prikazane su fizičko-hemijske karakteristike prirodnih vodenih matriksa primenjenih za izučavanje efekata fotohemijskih tretmana.

Tabela 7. Fizičko-hemijski parametri kvaliteta ispitivanih prirodnih voda

Parametar	Merna jedinica	Srednja vrednost ± SD		
		Površinska (rečna) voda (RV)	Podzemna voda (PV-1)	Podzemna voda (PV-2)
pH	/	7,83±0,12	8,20±0,10	8,04±0,13
Elektroprovodljivost	μS/cm	369±35	729±49	952±43
Ukupan alkalitet	mg CaCO ₃ /l	181±14	440±18	540±38
TOC	mg C/l	3,14±0,24	5,68±0,37	6,88±1,04
DOC	mg C/l	2,83±0,12	5,23±0,31	6,74±0,65
SUVA	l m ⁻¹ mg ⁻¹	2,10±0,10	5,90±0,03	5,05±0,75
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,059±0,01	0,309±0,02	0,331±0,04
Ukupni aldehidi	μg/l	1,31±0,50	2,42±0,30	2,79±0,20
Nitrati	mg/l	3,86±0,53	1,56±0,13	2,36±0,002
Nitriti	mg/l	0,01±0,005	0,01±0,005	0,016±0,002
Sulfati	mg/l	33,1±2,49	18,1±3,21	22,1±0,03
Orto-fosfati	mg P/l	0,20±0,03	0,051±0,02	1,54±0,34
Hloridi	mg/l	41,3±2,19	4,51±0,24	12±0,002
Bromidi	μg/l	45,5±4,11	64,5±8,14	77,8±1,1

PV-1- podzemna voda korišćena za ispitivanje fotodegradacije 1,2,3-TCB

PV-2- podzemna voda korišćena za ispitivanje fotodegradacije alahlora

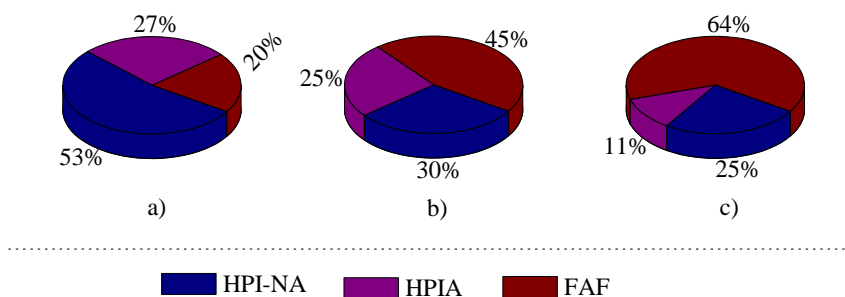
SD - standardna devijacija na osnovu 5 merenja

Ispitivane vode se razlikuju prema sadržaju ukupnog i rastvorenog organskog ugljenika (3,14-6,88 mg C/l TOC; 2,83-6,74 mg C/l DOC), UV₂₅₄ apsorbujućih organskih materija (0,059-0,331 cm⁻¹) i SUVA vrednosti (5,05-5,90 l m⁻¹ mg⁻¹). Vrednost za specifičnu UV apsorbciju ukazuje da ispitivanu površinsku vodu karakteriše prisustvo alifatičnih i aromatičnih komponenti u strukturi POM, dok su u podzemnim vodama prisutne POM uglavnom hidrofobnog karaktera, velikih molekulskih masa i većeg stepena aromatičnosti.

Takođe, ispitivane vode se razlikuju i po vrednosti ukupnog alkaliteta (181-540 mg CaCO₃/l) i neorganskih jona poput nitrata (1,56-3,86 mg/l), sulfata (18,1-33,1 mg/l), hlorida (4,51-41,3 mg/l) i bromida (45,5-77,8 mg/l). Prisutni neorganski joni u vodi mogu ispoljavati efekat „hvatača“ prema visoko reaktivnim slobodnim radikalima tokom fotohemijskih oksidacionih procesa, pri čemu dolazi do inhibicije

odn. smanjenja efikasnosti primenjenih procesa i opadanja vrednosti konstante brzine degradacije organskih zagađujućih materija u vodi (Shad i sar., 2020).

Detaljnija karakterizacija prirodnih organskih materija u prirodnim vodama je sprovedena tehnikom frakcionisanja POM primenom DAX-8 i XAD-4 smola. Rezultati frakcionisanja su prikazani na slici 7. Na osnovu dobijenih rezultata uočavamo da su u svim ispitivanim prirodnim vodenim matriksima izolovane frakcije fulvinskih kiselina, hidrofilna kiselina i nekiselna frakcija, dok frakcija huminskih kiselina nije detektovana u ispitivanim vodama.



Slika 7. Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u frakcijama POM:
(a) RV, (b) PV-1 i (c) PV-2

U površinskoj vodi pretežno preovladava hidrofilni karakter POM (53% HPI-NA i 27% HPIA), dok hidrofobna frakcija fulvinskih kiselina čini svega 20% od ukupnog sadržaja DOC. U slučaju obe ispitivane podzemne vode (PV-1 i PV-2) uočena je dominantna zastupljenost organskih materija hidrofobnog karaktera (slika 7). Najzastupljenija je frakcija fulvinskih kiselina (45 i 64% za PV-1 i PV-2, redom), koja čini gotovo polovinu ili više od ukupne vrednosti DOC u zavisnosti od vode. Od hidrofilnih organskih materija kod obe ispitivane vode dominantnija je HPI-NA frakcija (25-30%) u odnosu na HPIA frakciju (11-25%). Karakteristike podzemnih voda su u skladu sa karakteristikama podzemnih voda sa teritorije AP Vojvodine, Republika Srbija, kod kojih se beleži umeren do visok sadržaj POM (Sl. List APV, 1/2010; Molnar i sar., 2013; Molnar Jazić i sar., 2018).

Rezultati frakcionisanja POM u skladu su sa opštom karakterizacijom prirodnih organskih materija u ispitivanim vodama na osnovu surogat parametara za POM, odn. vrednosti ukupnog i rastvorenog organskog ugljenika, UV_{254} apsorbancije i SUVA vrednosti. U narednim poglavljima detaljnije će biti obrađivani efekti različitih vodenih matriksa na fotorazgradnju organskih mikropolutanata 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora fotohemijskim unapređenim oksidacionim procesima.

4.2. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena u vodi primenom unapređenih oksidacionih procesa

U okviru ovog poglavlja prikazani su rezultati ispitivanja uticaja direktne UV fotolize i fotohemijskih unapređenih oksidacionih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ procesa na degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena u vodi. Imajući u vidu da efikasnost degradacije organskih mikropolutanata u vodi primenom unapređenih oksidacionih procesa zavisi od sastava vodenog matriksa (sadržaja i karakteristika POM, alkaliteta i drugih neorganskih vrsta), eksperimentalna istraživanja fotorazgradnje 1,2,3-trihlorbenzena su sprovedena u različitim sintetičkim i prirodnim vodama (poglavlje 4.2.1. i 4.2.2). U cilju boljeg razumevanja ponašanja 1,2,3-trihlorbenzena tokom fotohemijskog tretmana i uticaja pojedinih procesnih parametara (poput početne koncentracija primenjenih oksidanata, pH vrednosti, doze UV zračenja) primenjena je PCA analiza i predložen je prediktivni model koji opisuje razgradnju 1,2,3-trihlorbenzena u ispitivanim prirodnim vodenim matriksima (poglavlje 4.2.3. i 4.2.4). Detaljnija analiza mehanizma razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena i u vodi prisutnih POM, kao i procena kvaliteta sirove i tretirane vode sa aspekta toksičnosti primenom testa sa luminiscentim *Vibrio fischeri* bakterijama je data u poglavljima 4.2.5. i 4.2.6.

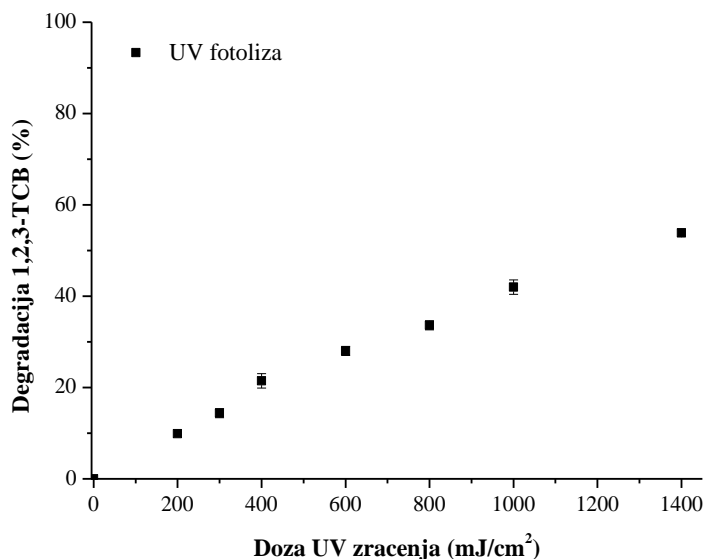
4.2.1. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena u sintetičkim vodenim matriksima primenom unapređenih oksidacionih procesa

Poglavlje 4.2.1. obuhvata prikaz dobijenih rezultata nakon ispitivanja efikasnosti degradacije 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu, bez dodatka interferirajućih agenasa, primenom direktne UV fotolize i različitih fotohemijskih AOPs. Detaljnije ispitivanje uticaja huminskih kiselina i alkaliteta na degradaciju 1,2,3-TCB u sintetičkim vodenim matriksima primenom navedenih procesa je prikazano u poglavlju 4.2.1.1.

UV fotoliza. Rezultati ispitivanja uticaja direktne UV fotolize na degradaciju 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu su prikazani na slici 8. Primenom direktne UV fotolize stepen razgradnje 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu iznosi od 10-54%. Stepem razgradnje raste sa povećanjem primenjene doze UV zračenja, tako da je maksimalna efikasnost fotodegradacije 1,2,3-TCB UV fotolizom postignuta primenom doze zračenja od 1400 mJ/cm².

Poznato je da efikasnost fotohemijskih procesa u velikoj meri zavisi od kvantnog prinosa, molarnog apsorpcionog koeficijenta, kao i sastava vodenog matriksa. Navedeni parametri mogu se koristiti za predviđanje uklanjanja organskih mikropolutanata primenom AOPs zasnovanih na primeni UV zračenja (*Wols i Hofman-Caris, 2012*). Nizak stepen degradacije se može pripisati relativno niskom molarnom apsorpcionom koeficijentu 1,2,3-trihlorbenzena ($0,308 \times 10^3$ l/mol/cm) na talasnoj dužini od 253,7 nm. I pored relativno visokog kvantnog prinosa 1,2,3-TCB ($\Phi_{254} 19,0 \times 10^{-2}$ mol/Einstein) u poređenju sa drugim organskim jedinjenjima prema literaturi *Wols i Hofman-Caris (2012)*, emitovana energija UV-C zračenja na

talasnoj dužini od 253,7 nm nije dovoljno efikasna da indukuje potpunu fotodegradaciju 1,2,3-TCB, pri čemu dolazi do parcijalne razgradnje ispitivanog hlorovanog jedinjenja.



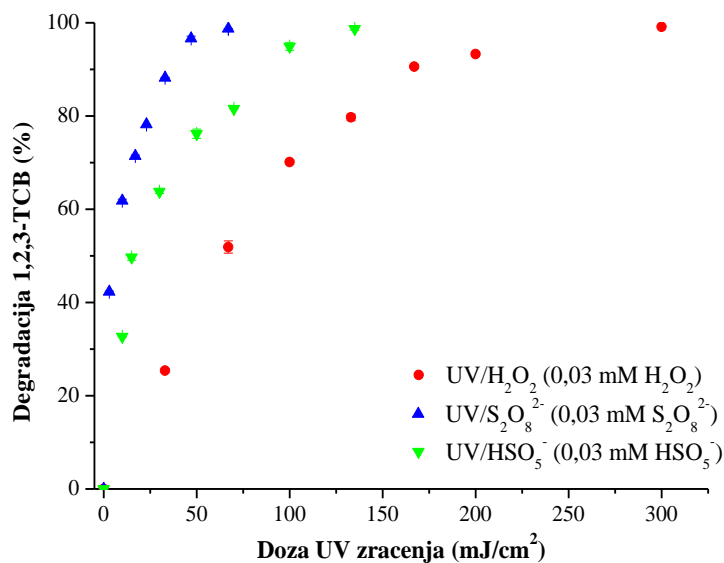
Slika 8. Degradacija 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu primenom direktne UV fotolize

UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesi. Efekat fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa na degradaciju 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu ispitivan je pri početnoj koncentraciji vodonik-peroksida, persulfata i peroksimonosulfata od 0,03 mM i dozi UV zračenja od 3-300 mJ/cm², u zavisnosti od primenjenog tretmana (slika 9).

Značajno efikasnija fotodegradacija 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu je postignuta kombinacijom UV zračenja i vodonik-peroksida, persulfata i/ili peroksimonosulfata u odnosu na UV fotolizu. Stepenn oksidativne degradacije 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu opada sledećim nizom: UV/S₂O₈²⁻ (43-99%) > UV/HSO₅⁻ (33-99%) > UV/H₂O₂ (25-99%). Maksimalan stepenn oksidativne degradacije 1,2,3-TCB tokom UV/H₂O₂ procesa postignut je pri dozi UV zračenja od 300 mJ/cm², dok je primenom SR-AOPs procesa gotovo potpuna degradacija 1,2,3-TCB zabeležena pri nižim dozama UV-C zračenja i to 140 mJ/cm² za UV/HSO₅⁻, odn. 70 mJ/cm² za UV/S₂O₈²⁻ proces. Visoka efikasnost unapređenih oksidacionih procesa može se pripisati oksidativnom napadu visoko reaktivnih slobodnih radikala, HO[•] i SO₄^{-•}, formiranih tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs, na molekul 1,2,3-trihlorbenzena.

Dobijeni rezultati ukazuju da se najefikasnija oksidativna degradacija 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu postiže tokom UV/S₂O₈²⁻ procesa (0,03 mM S₂O₈²⁻ i 70 mJ/cm²). Pri istim reakcionim uslovima, u smislu doze UV-C zračenja i početne

koncentracije oksidanta, razgradnja 1,2,3-TCB UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ procesima iznosi 52 i 82%, redom, dok je doprinos direktne UV fotolize bio neznatan. Da bi se postiglo >95% degradacije 1,2,3-TCB potrebno je primeniti oko 4 puta veću dozu UV-C zračenja tokom UV/H₂O₂ procesa, odn. 2 puta veću dozu za UV/HSO₅⁻ proces u odnosu na najefikasniji UV/S₂O₈²⁻ tretman.



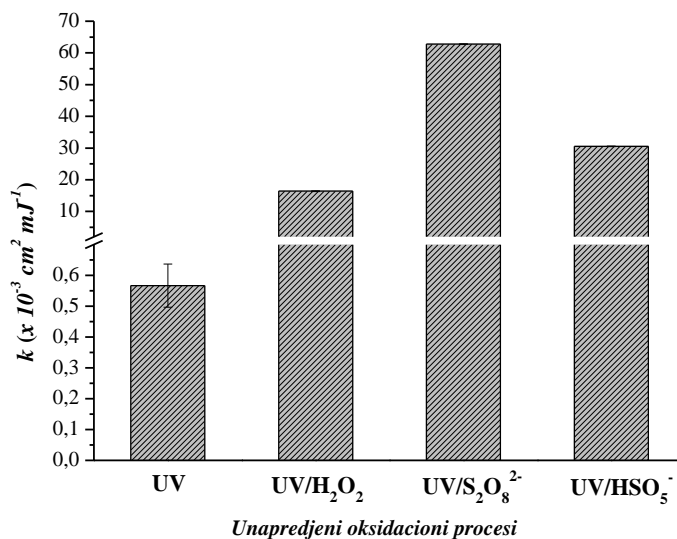
Slika 9. Degradacija 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa

Konstanta brzine degradacije 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu primenom UV fotolize iznosi $0,567 \pm 0,07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ($R^2 = 0,996$). Dobijene konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda takođe potvrđuju da dodatak različitih oksidanata vodi povećanju k vrednosti primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs u poređenju sa UV fotolizom, što se može pripisati fotolitičkoj dekompoziciji vodonik-peroksida, PS i/ili PMS (slika 10).

Tokom ispitivanih unapređenih oksidacionih procesa uočavamo da se k vrednost kretala u rasponu od $16,4 \times 10^{-3}$ do $62,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (R^2 0,984-0,999). Brzina razgradnje 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu, na osnovu konstanti brzine degradacije pseudo-prvog reda opada sledećim nizom: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂.

Uočeni trendovi efikasnosti ispitivanih procesa mogu se tumačiti na osnovu strukture primenjenih oksidanata. Energija peroksidne (O-O) veze PS iznosi $33,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Shah i sar., 2013), odnosno 51 kcal mol^{-1} za vodonik-peroksid (Reints i sar., 2000), dok za PMS vrednost nije dostupna u literaturi, ali je predloženo da se kreće u opsegu između S₂O₈²⁻ i H₂O₂ na osnovu dužine O-O veze (Yang i sar., 2010). Rastući redosled energije O-O veze prati i redosled, odnosno rastući niz molarnog apsorpcionog koeficijenta primenjenih oksidanata na 254 nm:

ϵ (HSO_5^-) $13,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} < \epsilon$ (H_2O_2) $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} < \epsilon$ ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) $21,58 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Anipsitakis i Dionysiou, 2004). Prikazani podaci ukazuju da se peroksidna veza u PS i PMS može lakše raskinuti pod uticajem UV-C zračenja u odnosu na vezu u H_2O_2 , jer su fotosenzibilniji nego vodonik-peroksid.



Slika 10. Konstanta brzine degradacije 1,2,3-TCB pseudo-prvog reda u kontrolnom matriksu

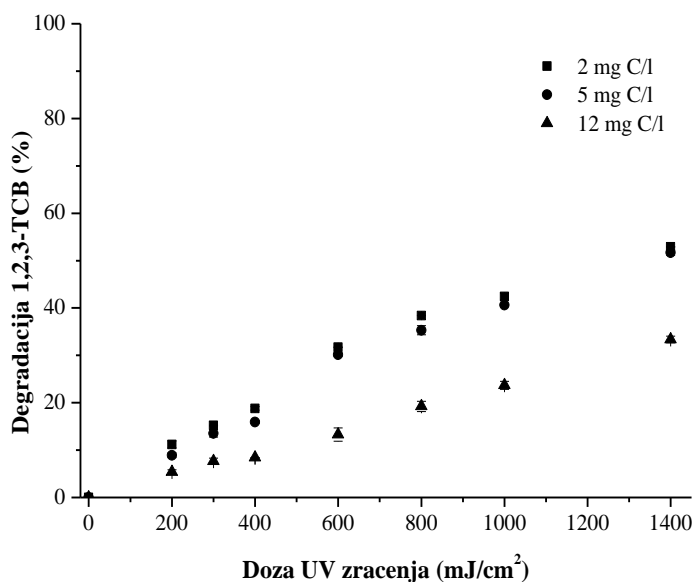
Prema dostupnim literaturnim podacima, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E^\circ = 2,5\text{-}3,1 \text{ V}$) su nešto jači i selektivniji oksidanti u poređenju sa HO^\bullet ($E^\circ = 1,89\text{-}2,72 \text{ V}$), što može delom objasniti i veći procenat degradacije 1,2,3-TCB tokom SR-AOPs u poređenju sa UV/ H_2O_2 tretmanom (Anipsitakis i Dionysiou, 2004, Lian i sar., 2017). Takođe, u prilog većoj brzini degradacije 1,2,3-TCB primenom UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa ide i činjenica da su eksperimenti u kontrolnom matriksu izvedeni u neutralnoj pH sredini, u kojoj $\text{SO}_4^{\bullet-}$ imaju veći redoks potencijal od hidrosil radikala (Sharma i sar., 2016).

Nekoliko studija je sprovedeno u proteklom periodu u cilju ispitivanja razgradnje hlorovanih benzena, uključujući TCB izomere i lindan, primenom kombinacije UV zračenja sa ozonom i vodonik-peroksidom, fotolize, foto-Fenton procesa i elektro-Fenton procesa (Real i sar., 2007; Nienow i sar., 2008; Senthilnathan i Philip, 2010; Nitoi i sar., 2013; Dominguez i sar., 2018). Pored toga, nedavno je grupa autora Khan i sar. (2017) istraživala kinetiku i mehanizam razgradnje lindana, organohlornog pesticida, primenom UV/ HSO_5^- procesa, gde je 1,2,4-trihlorbenzen detektovan kao jedan od glavnih intermedijera oksidativne razgradnje polaznog polutanta. Pregledom literature utvrđeno je da ne postoji dovoljno podataka koji se odnose na degradaciju 1,2,3-TCB primenom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs, tako da će dobijeni rezultati u narednim poglavljima biti upoređivani sa srodnim jedinjenjima iz iste ili strukturno srodnih grupa.

4.2.1.1. Uticaj huminskih kiselina i alkaliteta na degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena unapređenim oksidacionim procesima

Poznato je da uobičajeni konstituenti prirodnih voda, uključujući neorganske anjone i prirodne organske materije, mogu stupati u reakcije sa HO^\bullet i $\text{SO}_4^{\bullet-}$, dominantnim radikalskim vrstama koje se formiraju tokom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs, pri čemu dolazi do kompeticije sa organskim mikropolutantima (Criquelet i Vel Leitner, 2009). Detaljniji uticaj vodenog matriksa, huminskih kiselina i hidrogenkarbonata, ispitan je na efikasnost i brzinu degradacije 1,2,3-TCB (karakterizacija matriksa data u poglavlju 4.1., tabela 6). Deo dobijenih rezultata (ispitivanje efekata UV/ H_2O_2 procesa na degradaciju 1,2,3-TCB u sintetičkim vodenim matriksima usled prisustva huminskih kiselina i hidrogenkarbonata) je publikovan u radu autora Đurkić i sar. (2019).

Uticaj huminskih materija. Rezultati ispitivanja degradacije 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama (2-12 mg C/l DOC) primenom direktne UV fotolize (200-1400 mJ/cm^2) prikazani su na slici 11.

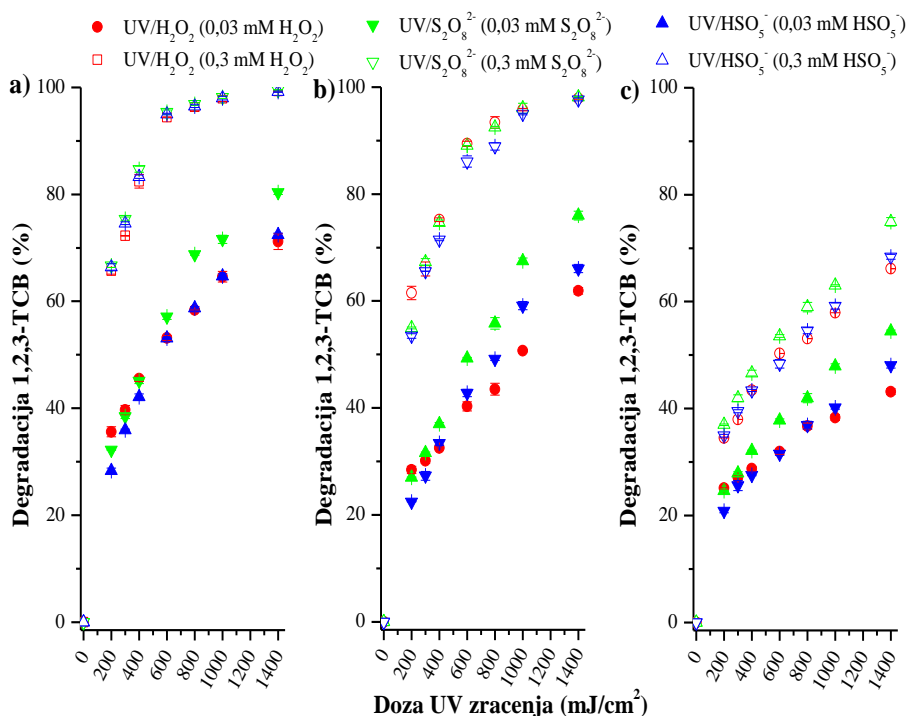


Slika 11. Uticaj huminskih kiselina na degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena u sintetičkoj vodi direktnom UV fotolizom

Kao što je prikazano na slici 11, tokom direktne UV fotolize stepen degradacije 1,2,3-TCB u prisustvu huminskih kiselina (2 i 5 mg C/l DOC) se nije značajnije razlikovao i kretao se u opsegu od 9-53%. Sa porastom koncentracije HA na 12 mg C/l DOC uočen je značajan pad efikasnosti razgradnje 1,2,3-TCB na maksimalnih 33%.

Brzina degradacije 1,2,3-TCB u sintetičkim vodenim matriksima obogaćenim huminskim kiselinama od 2 i 5 mg/l DOC je slična kao u kontrolnom matriksu i iznosi oko $0,53 \pm 0,07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ($R^2 = 0,988-0,996$). Međutim, pri koncentraciji HA od 12 mg C/l DOC konstanta brzine pseudo-prvog reda direktne fotolitičke razgradnje 1,2,3-TCB opada i iznosi $0,29 \pm 0,003 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ($R^2 = 0,992$). Dobijeni rezultati upućuju da je u prisustvu veće koncentracije HA verovatno došlo do apsorpcije značajnije frakcije UV-C zračenja od strane konjugovanih dvostrukih veza molekula HA čime je smanjena efikasnost fotolitičke razgradnje 1,2,3-TCB u odnosu na kontrolni matriks i matriks sa nižim sadržajem HA.

Na slici 12, predstavljeni su rezultati ispitivanja uticaja prisustva huminskih kiselina (2-12 mg C/l DOC) na oksidativnu degradaciju 1,2,3-TCB u vodi primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa, pri početnim koncentracijama oksidanata od 0,03 i 0,3 mM i doze UV zračenja od 200-1400 mJ/cm².



Slika 12. Uticaj huminskih kiselina pri različitim koncentracijama: (a) 2 mg C/l DOC; (b) 5 mg C/l DOC i (c) 12 mg C/l DOC na degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena u sintetičkoj vodi fotohemijskim UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima

Dobijeni rezultati jasno ukazuju da na stepen razgradnje 1,2,3-TCB u prisustvu HA dodatno utiče početna koncentracija primenjenih oksidanata tokom sva tri ispitivana fotohemijska procesa. Uticaj početnih koncentracija H₂O₂, PS i/ili PMS u ispitivanom opsegu (0,03-0,3 mM) je posebno izražen pri nižem sadržaju HA, dok su pri visokom sadržaju HA (12 mg C/l DOC) ove razlike manje izražene.

Primenom UV/H₂O₂ procesa (0,03 mM H₂O₂) stepen degradacije 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskom kiselinom opada sledećim nizom: HA - 2 mg C/l DOC (36-71%) > HA - 5 mg C/l DOC (28-62%) > HA - 12 mg C/l DOC (22-43%). Sa porastom početne koncentracije H₂O₂ uočava se porast stepena degradacije 1,2,3-TCB, koji je u prisustvu nižeg sadržaja HA (2 i 5 mg C/l DOC) iznosio od 62-99%, odnosno od 31-66% u prisustvu 12 mg C/l DOC.

Sličan trend je zapažen i tokom SR-AOPs, ali sa nešto efikasnijom razgradnjom 1,2,3-TCB u UV/S₂O₈²⁻ sistemu, kada je primenjena niža početna koncentracija oksidanata od 0,03 mM. U skladu sa tim, stepen degradacije 1,2,3-TCB u matriksu sa nižim sadržajem HA (2 i 5 mg C/l DOC) je iznosio od 22-80% tokom SR-AOPs. Pri istim reakcionim uslovima u smislu početne koncentracije oksidanata i doze UV zračenja stepen degradacije 1,2,3-TCB u prisustvu HA (12 mg C/l) se kretao od 21-55%.

Sa porastom početne koncentracije PS i PMS na 0,3 mM uočavamo da je postignuta skoro identična efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB (54-99%) u matriksu sa HA 2 i 5 mg C/l DOC, dok je pri početnoj koncentraciji HA od 12 mg C/l DOC nešto značajniji inhibicioni efekat huminskih kiselina primećen tokom UV/HSO₅⁻ (35-68%) u odnosu na UV/S₂O₈²⁻ (37-75%) (slika 12).

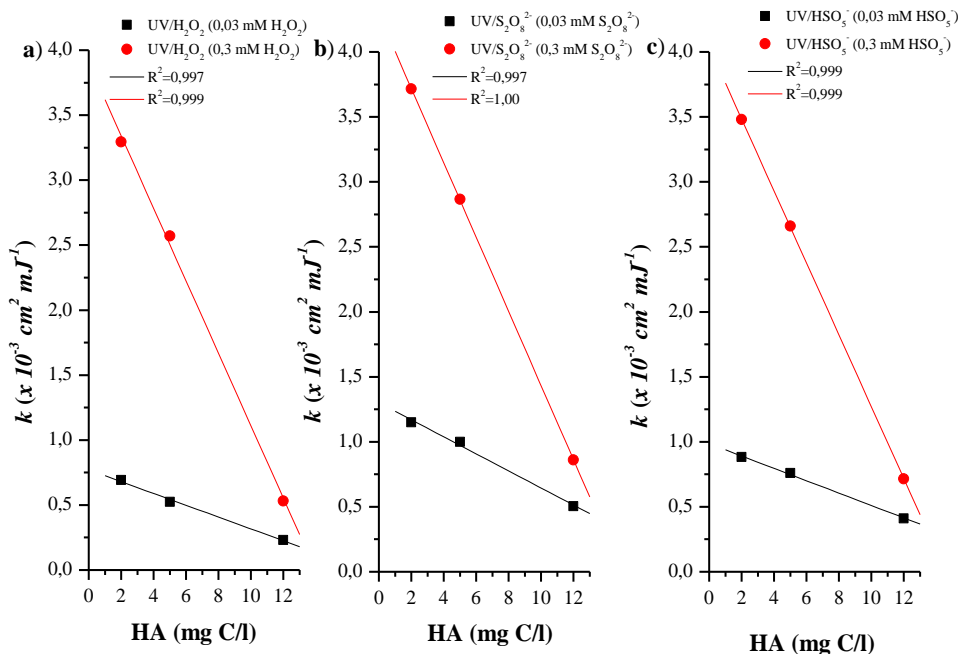
UV/H₂O₂ i SR-AOPs procesima je postignuta gotovo potpuna oksidativna razgradnja 1,2,3-TCB (~99%) u prisustvu HA pri relativno niskim koncentracijama (2 i 5 mg C/l DOC) primenom veće početne koncentracije oksidanata H₂O₂, PS i PMS od 0,3 mM i doze UV zračenja od 1400 mJ/cm². U slučaju matriksa sa višim sadržajem HA od 12 mg C/l DOC, pri istim reakcionim uslovima, maksimalna razgradnja 1,2,3-TCB je iznosila oko 75% (slika 12). Prikazani rezultati ukazuju da je prisustvo huminskih kiselina rezultovalo značajnom inhibicijom razgradnje 1,2,3-TCB u odnosu na kontrolni matriks, što je posebno evidentno pri visokoj koncentraciji HA od 12 mg C/l DOC.

Izraženiji inhibicioni efekat HA u UV/H₂O₂ sistemu može se teorijski pripisati većoj brzini reakcija POM sa HO[•] ($k_{HO^{\bullet},POM} 2,23 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) u poređenju sa SO₄^{-•} radikalima ($k_{SO_4^{\bullet-},POM} 6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Takođe, veća selektivnost SO₄^{-•} u odnosu na HO[•] može objasniti manji inhibicioni efekat huminskih kiselina tokom razgradnje 1,2,3-TCB primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa u odnosu na UV/H₂O₂ (Zhang i sar., 2019).

Dobijeni rezultati razgradnje 1,2,3-TCB tokom primene ispitivanih UV/H₂O₂ i SR-AOPs su interpretirani na osnovu kinetike razgradnje (slika 13), gde je jasno uočena dobra korelacija između početne koncentracije HA (2-12 mg C/l DOC) i vrednosti za konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda (R² > 0,99). Brzina razgradnje 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama, na osnovu konstanti brzine degradacije pseudo-prvog reda, opada sledećim redosledom: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂.

Pri nižem sadržaju HA (2 i 5 mg C/l DOC), primenom UV/H₂O₂ (0,03 mM H₂O₂) procesa k vrednost je bila u rasponu od $0,525 \times 10^{-3}$ - $0,693 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$,

dok je tokom SR-AOPs iznosila od $0,76 \times 10^{-3}$ - $1,15 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$. Sa porastom početne koncentracije HA na 12 mg C/l DOC, pri istim eksperimentalnim uslovima, k vrednost za UV/H₂O₂ i SR-AOPs bila je značajno niža ($0,231 \times 10^{-3}$ - $0,505 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$).



Slika 13. Korelacija između konstanti brzine degradacije 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu i koncentracije huminskih kiselina tokom: (a) UV/H₂O₂, (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ procesa

Povećanjem početne koncentracije oksidanata H₂O₂, PS i PMS na 0,3 mM u fotohemijskim oksidacionim procesima dolazi do značajnog povećanja k vrednosti u matriksu sa nižim sadržajem HA od 2 i 5 mg C/l ($2,57 \times 10^{-3}$ - $3,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$). Međutim, u matriksu sa HA od 12 mg C/l nije primećeno značajnije povećanje k vrednosti ($0,53 \times 10^{-3}$ - $0,86 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) u odnosu na nižu početnu koncentraciju primenjenih oksidanata kod svih ispitivanih tretmana (slika 13).

Poredeći dobijene konstante brzine degradacije sa kontrolnim matriksom (poglavlje 4.2.1., slika 10) uočava se značajan uticaj huminskih kiselina kao interferirajućih agenasa. Pored toga, za postizanje potpune razgradnje 1,2,3-TCB u vodi u prisustvu huminskih kiselina potrebno je primeniti znatno veću dozu UV-C zračenja u zavisnosti od procesa, kao i veću početnu koncentraciju oksidanata u poređenju sa kontrolnim matriksom.

Poznato je da sastav HA može da varira u zavisnosti od funkcionalnih grupa prisutnih u njihovim strukturama. Strukture poput karboksilnih kiselina, fenola i hinona često čine integralni deo HA, a čije je prisustvo indukovano u komercijalnom standardu HA na osnovu analize FTIR spektra (poglavlje 4.1., slika 6). Navedene

strukture se ponašaju kao „hvatači” slobodnih radikala (*de Melo i sar., 2016*), čime se može objasniti inhibitorski efekat HA. Dodatno, prisutne funkcionalne grupe u strukturi HA su pri ispitivanoj neutralnoj sredini mahom deprotonovane i zato ispoljavaju veliki „scavenger” efekat prema nastalim slobodnim radikalima. Takođe, huminske kiseline mogu reagovati i sa organskim mikropolutantima preko katalitičkih i sorpcionih reakcija, kao i putem fotosenzibilizacije i reakcija kompeticije (*Tan i sar., 2013*).

Povećanje početne koncentracije huminskih kiselina u sintetičkim vodenim matriksima dovodi do izraženijeg inhibitorskog efekta. Brojne studije su ukazale na inhibitorski efekat HA tokom oksidacije strukturno različitih mikropolutanata u vodi, gde pri visokoj koncentraciji huminske kiseline stupaju u reakcije kompeticije sa polutantima od interesa za supstrat, odnosno HO[•] i SO₄^{•-} radikale, čime se smanjuje dostupnost slobodnih radikala za oksidaciju mikropolutanata. Pored toga, visoke koncentracije HA smanjuju intenzitet prodiranja UV zračenja kroz reakcionu smešu, što takođe vodi smanjenoj efikasnosti fotohemijskih procesa (*Kwon i sar., 2015; Sharma i sar., 2015; Luo i sar., 2016; Chen i sar., 2019; Fu i sar., 2019*). Autori brojnih studija su ukazali da razlike u karakteristikama prirodnih organskih materija imaju značajan uticaj na razgradnju organskih mikropolutanata u vodi (*Chen i sar., 2013*). *Khan i sar.* (2017, 2021) su ukazali da čak i niske koncentracije HA od 1 mg/l takođe imaju značajan uticaj na razgradnju organohlornog pesticida lindana tokom UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa, gde stepen razgradnje iznosi 31% i 61%, redom. Negativan uticaj POM na degradaciju široke palete organskih mikropolutanata primenom SR-AOPs takođe je naveden u brojnim studijama (*Luo i sar., 2016; Jiang i sar., 2018; Angkaew i sar., 2019; Fu i sar., 2019; Gu i sar., 2019; Zhang i sar., 2019; Chen i sar., 2020; Gao i sar., 2020*).

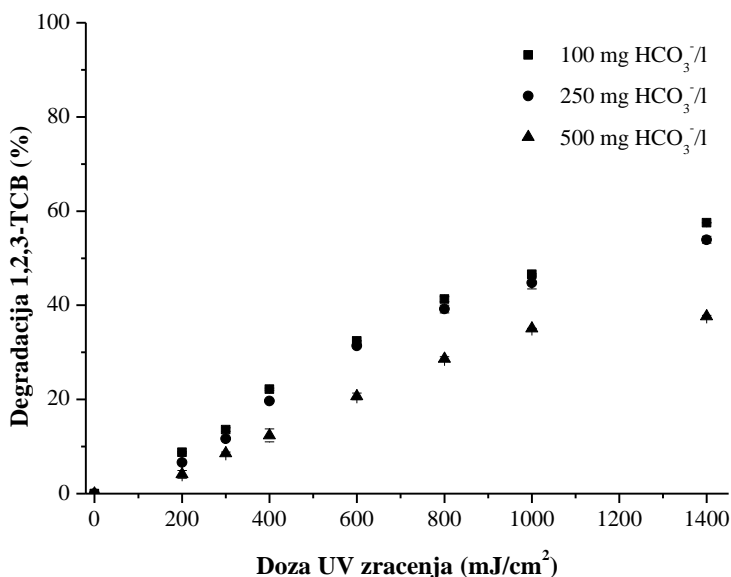
Uticaj alkaliteta. Među neorganskim jonima, prisustvo i uticaj hidrogenkarbonata/karbonata je važan za procenu efikasnosti AOPs, prvenstveno zbog visokog afiniteta prema nastalim slobodnim radikalima tokom procesa. Ovi joni obično deluju kao „hvatači“ SO₄^{•-} i HO[•], pri čemu mogu nastati manje reaktivne radikalske vrste HCO₃[•] i CO₃^{•-} (detaljniji mehanizam ovih reaktivnih vrsta sa slobodnim radikalima dat je u opštem delu, poglavlja 2.2.1.2. i 2.2.1.3).

Rezultati ispitivanja uticaja alkaliteta na efikasnost degradacije 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom hidrogenkarbonatima (100-500 mg/l) primenom UV fotolize, kao kontrolnog procesa, prikazani su na slici 14. Potrebno je napomenuti da veliki uticaj na ravnotežu, odn. distribuciju H₂CO₃, HCO₃⁻ i CO₃²⁻ ima pH vrednost. Stoga, na osnovu *pKa* vrednostima za H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻ (tj. *pKa*₁=6,3 i *pKa*₂=10,3) (*Zhou i sar., 2018*), dominantne vrste pri ispitivanoj neutralnoj pH vrednosti su hidrogenkarbonati, pa će u skladu sa tim biti i tumačeni dobijeni rezultati.

Stepen degradacije 1,2,3-TCB tokom UV fotolize raste sa porastom doze UV zračenja, a opada sa povećanjem početne koncentracije HCO₃⁻ u sintetičkoj vodi. Razgradnja 1,2,3-TCB UV fotolizom u prisustvu HCO₃⁻ od 100 i 250 mg/l prati potpuno isti trend, pri čemu efikasnost uklanjanja iznosi od 7-58%. Stepen

razgradnje 1,2,3-TCB opada sa porastom koncentraciji HCO_3^- na 500 mg/l i kreće se u rasponu od 4-38%.

Primenom UV fotolize zapažamo da je najveći uticaj na efikasnost degradacije 1,2,3-TCB primećen pri koncentraciji od 500 mg HCO_3^- /l, gde konstanta brzine fotorazgradnje k iznosi $0,387 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$, dok je pri nižim koncentracijama HCO_3^- (100 i 250 mg/l), k vrednost nešto viša i iznosi oko $0,60 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$.

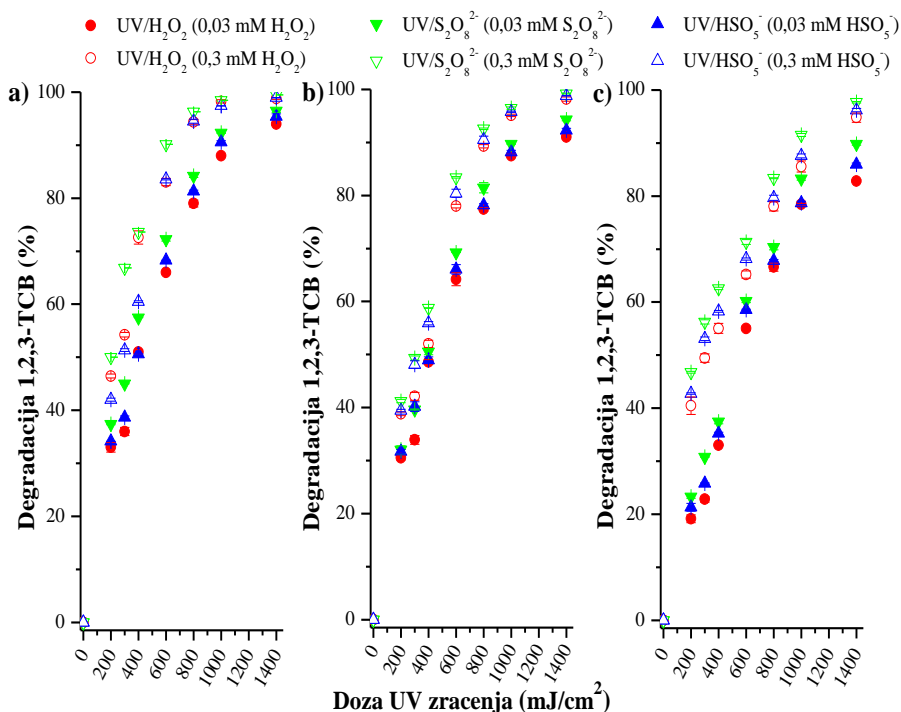


Slika 14. Uticaj hidrogenkarbonata na degradaciju 1,2,3-TCB u sintetičkoj vodi direktnom UV fotolizom

Na slici 15 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja početne koncentracije hidrogenkarbonata (100-500 mg/l) na oksidativnu degradaciju 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu primenom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs pri početnoj koncentraciji oksidanata od 0,03-0,3 mM i dozi UV zračenja od 200-1400 mJ/cm^2 . Generalno posmatrano, dobijeni rezultati ukazuju da se razgradnja 1,2,3-TCB u prisustvu hidrogenkarbonata odvija gotovo identično primenom sva tri fotohemijaska oksidaciona procesa. Pored toga, uticaj početne koncentracije primenjenih oksidanata na efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB u prisustvu hidrogenkarbonata je neznan, što nije bio slučaj sa fotorazgradnjom 1,2,3-TCB u vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama (slika 12).

U sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom hidrogenkarbonatima (100-250 mg/l) stepen degradacije 1,2,3-TCB, pri početnoj koncentraciji oksidanata od 0,03 mM, kretao se u međusobno veoma sličnom opsegu tokom svih ispitivanih AOPs (~20-95%). U vodenom matriksu obogaćenom većom koncentracijom hidrogenkarbonata (500 mg/l), pri istim reakcionim uslovima, maksimalan stepen razgradnje 1,2,3-TCB kretao se oko 85% za UV/ H_2O_2 i UV/ HSO_5^- procese do maksimalnih 90% postignutih primenom UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa. Primena veće početne

koncentracije oksidanata H_2O_2 , PS i/ili PMS od 0,3 mM tokom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs procesa rezultovala je takođe međusobno veoma sličnom efikasnošću procesa i visokim stepenom razgradnje 1,2,3-TCB (do 99%, kada se primeni doza UV zračenja od 1400 mJ/cm^2).



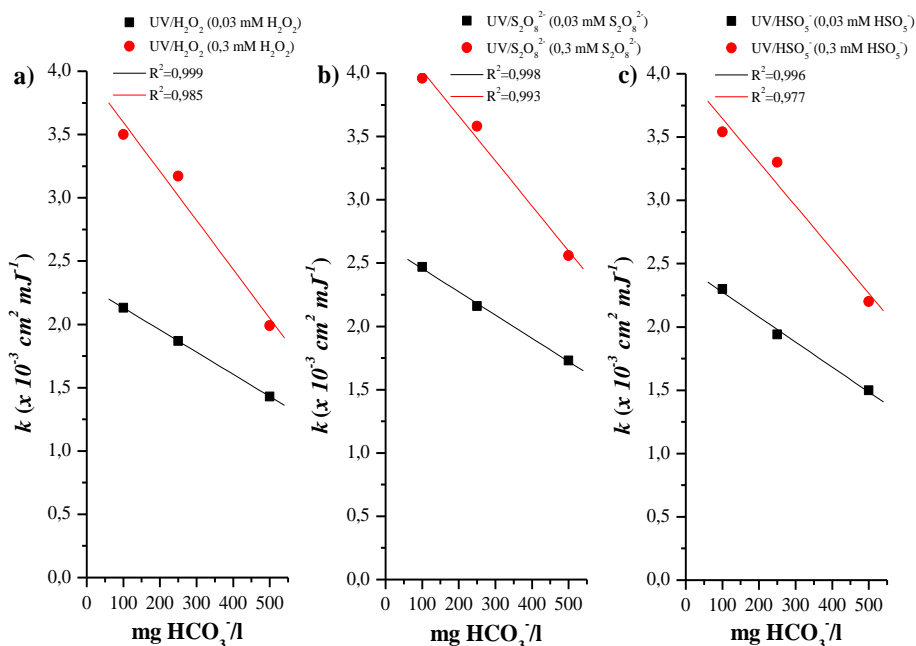
Slika 15. Uticaj hidrogenkarbonata pri različitim koncentracijama: (a) 100 mg/l, (b) 250 mg/l i (c) 500 mg/l na degradaciju 1,2,3-TCB u sintetičkoj vodi fotohemijskim UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i UV/ HSO_5^- procesima

Dobijeni rezultati koji su takođe i kinetički interpretirani ukazuju da u uslovima bliskim neutralnim ($\text{pH } 7,2 \pm 0,2$), u matriksu obogaćenom hidrogenkarbonatima, UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ima blagu prednost u odnosu na UV/ HSO_5^- i UV/ H_2O_2 procese u pogledu razgradnje 1,2,3-TCB. Razlog tome može biti brzina reakcije HCO_3^- sa slobodnim radikalima. Brzina reakcije hidrogenkarbonata sa HO^\bullet dominantno formiranim tokom UV/ H_2O_2 procesa je i do tri puta veća u poređenju sa SO_4^\bullet (poglavlje 2.2.1.2. (reakcija 22) i 2.2.1.3. (reakcija 54), što za rezultat ima manje izražen uticaj HCO_3^- na razgradnju 1,2,3-TCB u UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sistemu.

Na slici 16 prikazani su rezultati korelacije između vrednosti za konstantu brzine degradacije pseudo-prvog reda i ispitivanih početnih koncentracija hidrogenkarbonata (100-500 mg/l) u sintetičkom vodenom matriksu. Dobijeni rezultati ukazuju da se kinetika razgradnje 1,2,3-TCB može uspešno opisati primenom modela pseudo-prvog reda ($R^2 > 0,97$). Konstanta brzine degradacije pseudo-prvog reda u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom

hidrogenkarbonatima pratila je sledeći redosled: $UV/S_2O_8^{2-} > UV/HSO_5^- \geq UV/H_2O_2$.

Primenom niže početne koncentracije oksidanata (0,03 mM) k vrednost tokom ispitivanih AOPs primenjenih na vodeni matriks obogaćen hidrogenkarbonatima (100-500 mg/l) kretala se od $\sim 1,50 \times 10^{-3} - 2,47 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$. Uporedo sa porastom početne koncentracije oksidanata na 0,3 mM beleži se i porast k vrednosti u rasponu od $2,2 \times 10^{-3} - 3,96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (SR-AOPs), odn. $1,99 \times 10^{-3} - 3,51 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za UV/H_2O_2 proces.



Slika 16. Korelacija između konstanti brzine degradacije 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu u prisustvu hidrogenkarbonata tokom (a) UV/H_2O_2 , (b) $UV/S_2O_8^{2-}$ i (c) UV/HSO_5^- procesa

Povećanje početne koncentracije HCO_3^- u sintetičkom vodenom matriksu rezultovalo je smanjenjem konstante brzine degradacije 1,2,3-TCB, što se može pripisati njihovom inhibicionom efektu usled jakog afiniteta prema visoko reaktivnim HO^\bullet i SO_4^\bullet radikalima. Takođe, povećanje početne koncentracije primenjenih oksidanata u fotohemijским procesima dovodi do porasta k vrednosti i to do oko 6 puta u odnosu na samu UV fotolizu (slika 14). U poređenju sa sintetičkim vodenim matriksom obogaćenim huminskim kiselinama (slika 12) uočava se veći inhibicioni efekat HA u odnosu na efekat hidrogenkarbonata na razgradnju 1,2,3-TCB (slika 15). Izraženiji inhibicioni efekat huminskih kiselina nego hidrogenkarbonata posebno je uočljiv u slučaju primene niže početne koncentracije H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ ili HSO_5^- od 0,03 mM (vrednosti k su i do 3 puta niže u

matriksu obogaćenom HA), dok su pri većoj početnoj koncentraciji oksidanata ove razlike mnogo manje izražene.

Publikovane studije navode da se dodavanjem karbonata u UV/S₂O₈²⁻ sistem generišu reaktivne karbonatne vrste sposobne da katalizuju reakcije propagacije, što rezultira većom produkcijom SO₄^{•-} radikala (Lu i sar., 2017). Međutim, kada su hidrogenkarbonatni joni prisutni u visokim koncentracijama u UV/S₂O₈²⁻ sistemu, značajna količina SO₄^{•-} se transformiše u karbonatne radikale kao rezultat „scavenger“ efekta HCO₃⁻. Generisani CO₃^{•-} su manje reaktivni prema 1,2,3-TCB u poređenju sa SO₄^{•-}, što dovodi do inhibitornog efekta ovih neorganskih vrsta na degradaciju UV/S₂O₈²⁻ procesom.

Kada je u pitanju UV/HSO₅⁻ proces, postoje literaturni podaci koji ukazuju da se HSO₅⁻ zbog svog svoje asimetrične strukture može aktivirati u prisustvu veće koncentracije HCO₃⁻/CO₃²⁻ jona, pri čemu dolazi do formiranja aktivnih vrsta SO₄^{•-} (Yang i sar., 2010; Wang i sar., 2020). Teorijski posmatrano, peroksimonosulfat je podložan nukleofilnom napadu, tako da jedan nukleofilni atom O⁻ prisutan kod hidrogenkarbonata može raskinuti O-O vezu HSO₅⁻ rezultujući takođe formiranjem veće koncentracije SO₄^{•-} (Ao i Liu, 2017; Dhaka i sar., 2018). Uzimajući u obzir navedene činjenice i dobijene rezultate može se uočiti da pri ispitivanom koncentracionom opsegu HCO₃⁻, kao i procesnim parametara nije postignuta aktivacija HSO₅⁻ hidrogenkarbonatima, a brzina razgradnje 1,2,3-TCB značajno opada u odnosu na kontrolni matriks.

Khan i sar. (2017, 2021) su ukazali da CO₃⁻/HCO₃⁻ prisutni u vodi ispoljavaju inhibitorni efekat, pri čemu stepen degradacije lindana iznosi oko 45 i 60% u prisustvu CO₃²⁻, odn. HCO₃⁻, tokom primene UV/HSO₅⁻ i UV/S₂O₈²⁻ procesa. Veća reaktivnost CO₃²⁻ sa SO₄^{•-} i HO[•] u odnosu na HCO₃⁻ rezultuje jačim inhibitornim efektom karbonata. Ova grupa autora takođe je ukazala da je inhibitorni efekat na uklanjanje lindana u sistemu CO₃²⁻/HCO₃⁻ u skladu sa studijama drugih istraživača, koji su ukazali da stepen razgradnje drugih mikropolutanata poput 1,1,1-trihloretana i 1,4-dioksana opada u prisustvu ovih anjona (Shah i sar., 2013; Li i Zhu, 2016). Brojne studije su ukazale na značajan inhibitorni efekat koji karbonati/hidrogenkarbonati ispoljavaju tokom procesa degradacije različitih organskih mikropolutanata, usled jakog afiniteta prema hidroksil i sulfat radikalima (Luo i sar., 2015; Xie i sar., 2015; Liu i sar., 2016; Lu i sar., 2017; Wang i sar., 2017; Chen i sar., 2018; Ma i sar., 2018; Luo i sar., 2019; Zhu i sar., 2019; Al Hakim i sar., 2020; Wang i sar., 2020; Xin i sar., 2020; Yang i sar., 2020).

Dobijeni rezultati ukazuju da na razgradnju 1,2,3-TCB u vodi primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs procesa negativno utiče prisustvo interferirajućih agenasa poput HA i HCO₃⁻. Generalno, UV/S₂O₈²⁻ proces se pokazao kao najefikasniji za razgradnju 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu i sintetičkim vodenim matriksima obogaćenim kako huminskim kiselinama (2-12 mg C/l DOC) tako i hidrogenkarbonatima (100-500 mg/l). Razlog tome može biti lakša aktivacija S₂O₈²⁻ primenom UV zračenja usled niže energije peroksidne veze persulfata. Brzina razgradnje 1,2,3-TCB u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama i hidrogenkarbonatima, na osnovu konstanti brzine degradacije pseudo-

prvog reda, opada sledećim redosledom: $UV/S_2O_8^{2-} > UV/H_2O_2 > UV/H_2O_2$. Dodatak huminskih kiselina u poređenju sa hidrogenkarbonatima rezultuje značajnijom inhibicijom razgradnje 1,2,3-TCB pogotovo pri nižoj početnoj koncentraciji oksidanata vodonik-peroksida, persulfata i/ili peroksimonosulfata od 0,03 mM.

4.2.2. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena u prirodnim vodama primenom unapređenih oksidacionih procesa

Ispitivanja degradacije 1,2,3-trihlorbenzena su sprovedena i u prirodnim vodenim matriksima, površinskoj i podzemnoj vodi, u cilju dobijanja što realnije slike o mogućnostima, odnosno prednostima i ograničenjima primene direktne UV fotolize, UV/H_2O_2 , $UV/S_2O_8^{2-}$ i UV/H_2O_2 procesa.

Varirani su različiti procesni parametri (primenjeni oksidanti i početne koncentracije, pH vrednost, doze UV zračenja) kako bi se procenio njihov uticaj, kao i značaj prirodno prisutnih „hvatača“ u vodi, uključujući POM i neorganske jone (hidrogenkarbonati/karbonati, nitrati, sulfati, hloridi) na ukupnu degradaciju 1,2,3-TCB. Dobijeni rezultati (prikazani u poglavljima 4.2.2.1. i 4.2.2.2) publikovani su u radu *Durkić i sar.* (2020).

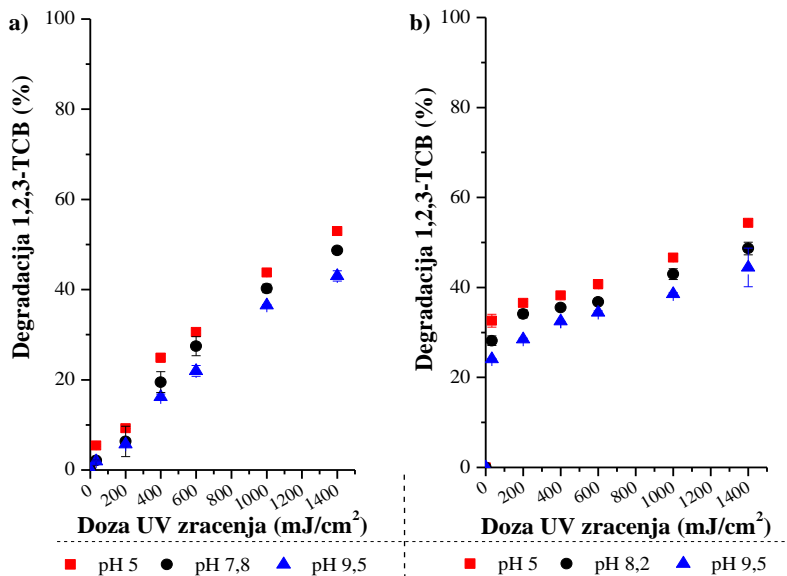
4.2.2.1. Uticaj pH vrednosti, početne koncentracije primenjenih oksidanata i doze UV zračenja

pH vrednost rastvora ima kompleksnu ulogu u procesu razgradnje organskih mikropolutanata. pH utiče na reakcioni mehanizam primenjenog oksidanta i konsekvntno na distribuciju dominantnih radikalnih vrsta koje nastaju tokom AOPs zasnovanih na UV zračenju. Pored toga, pH vrednost ima uticaj i na oblike u kojima su mikropolutanti zastupljeni u skladu sa njihovim pK_a vrednostima, prevashodno u smislu disocijacije pojedinih funkcionalnih grupa, što se odražava na reaktivnost prema radikalnim vrstama (*Chen i sar.*, 2018). U sličaju trihlorbenzena, koji nemaju ni elektron-akceptorske ni elektron-donorske osobine (*Niederer i sar.*, 2007; *Kragulj*, 2013), pH će imati uticaj samo sa aspekta distribucije radikalnih vrsta i naelektrisanje POM tokom različitih UV/H_2O_2 i SR-AOPs.

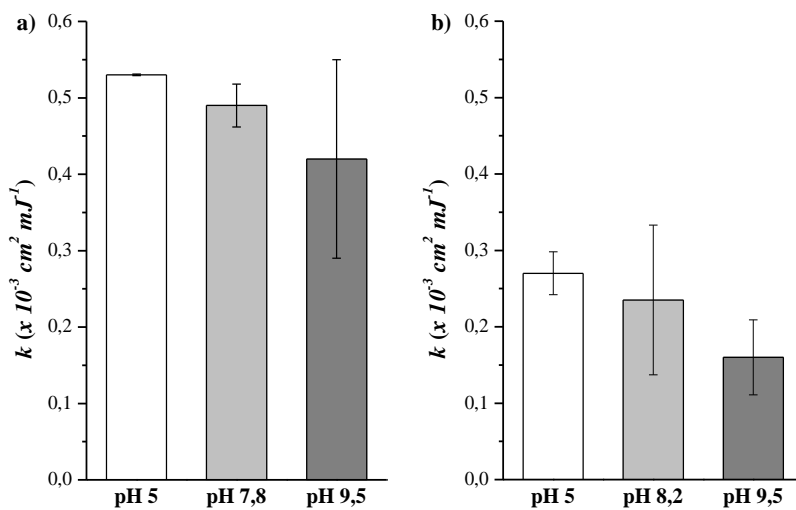
Na slici 17, prikazani su rezultati ispitivanja uticaja direktne UV fotolize na degradaciju 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi pri različitim pH vrednostima (5-9,5) i dozi UV zračenja od 33-1400 mJ/cm^2 .

Primenom direktne UV fotolize zapažamo da je maksimalna degradacija 1,2,3-TCB (~54%) u oba ispitivana vodena matriksa postignuta pri dozi UV zračenja od 1400 mJ/cm^2 i pH 5. Sa porastom pH vrednosti na 9,5 stepen degradacije 1,2,3-TCB blago opada na maksimalnih 43% kako u površinskoj tako i u podzemnoj vodi. Nešto veća efikasnost uklanjanja 1,2,3-TCB tokom direktne UV fotolize (primenom doza UV zračenja do 600 mJ/cm^2) je zabeležena u podzemnoj vodi pri svim ispitivanim pH vrednostima (detaljnije objašnjenje dato u poglavlju 4.2.2.2).

Konstanta brzine degradacije 1,2,3-trihlorbenzena UV fotolizom kretala se u opsegu od $0,42 \times 10^{-3} - 0,53 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ u površinskoj vodi, odn. od $0,16 \times 10^{-3} - 0,27 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ u podzemnoj vodi, sa malim razlikama u odnosu na pH vrednost vode tokom tretmana (slika 18).



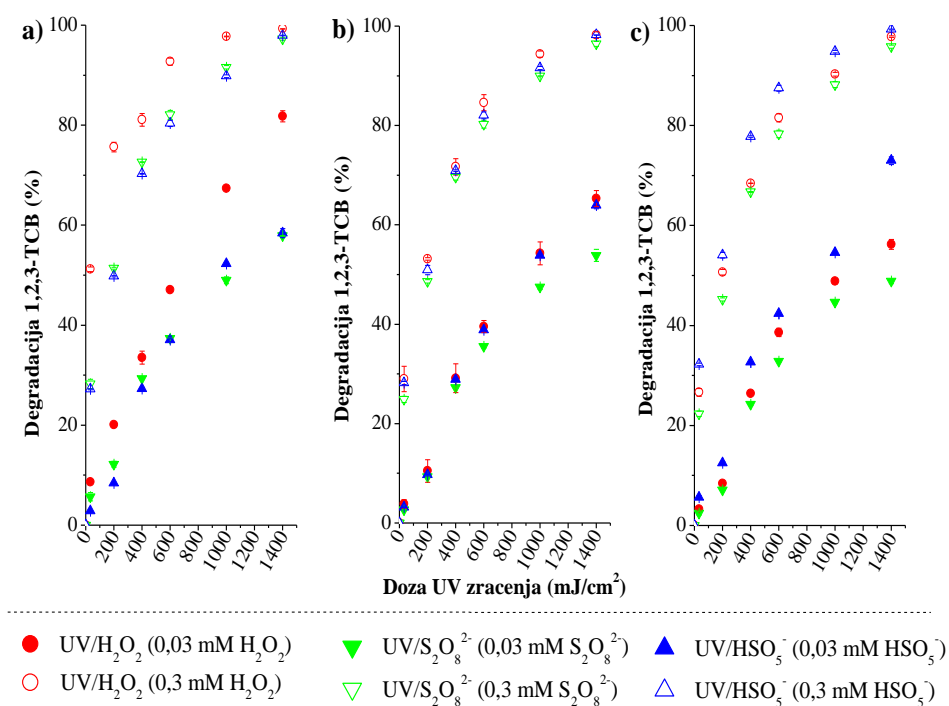
Slika 17. Degradacija 1,2,3-trihlorbenzena UV fotolizom u: (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi



Slika 18. Konstanta brzine degradacije 1,2,3-TCB u (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi primenom direktne UV fotolize

Dobijeni rezultati ukazuju da je nešto veća k vrednost tokom direktne UV fotolize u oba prirodna vodena matriksa postignuta u kiseloj sredini (pH 5). Konstanta brzine degradacije pseudo-prvog reda za fotolizu 1,2,3-TCB u površinskoj vodi nije se značajnije menjala u odnosu na kontrolni matriks (k $0,567 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$, poglavlje 4.2.1). Međutim, u podzemnoj vodi k vrednost se smanjila za oko 3 puta tokom direktne UV fotolize u poređenju sa kontrolnim matriksom (detaljnije objašnjenje dato u poglavlju 4.2.2.2).

Na slikama 19 i 20, prikazan je uticaj pH vrednosti (5-9,5) na degradaciju 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi tokom fotohemijskih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa, pri početnoj koncentraciji oksidanata od 0,03-0,3 mM i dozi UV zračenja od 33-1400 mJ/cm².

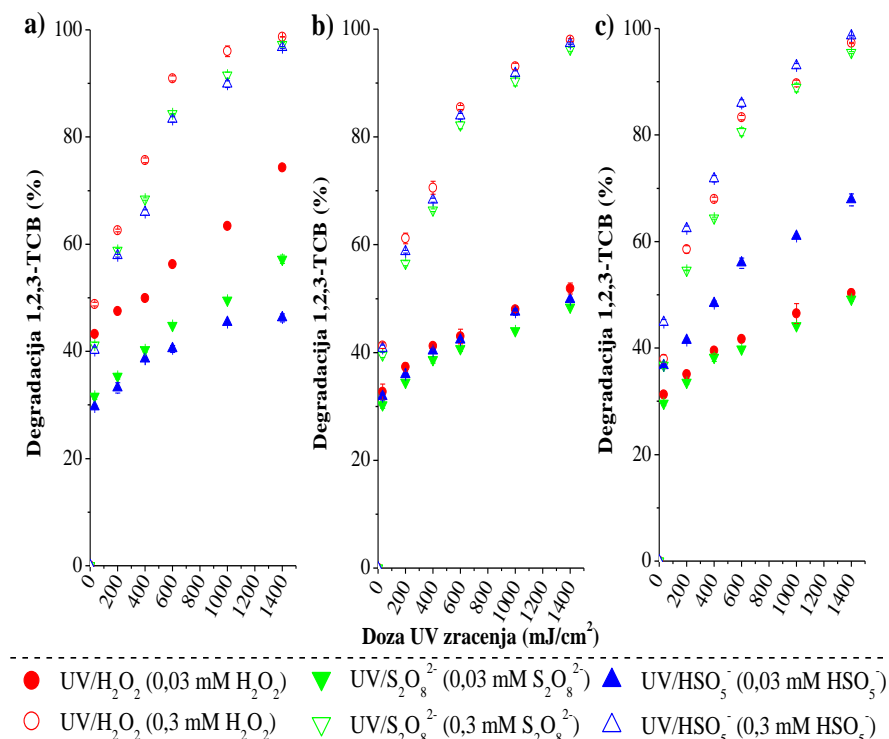


Slika 19. Uticaj pH vrednosti na degradaciju 1,2,3-TCB u površinskoj vodi primenom fotohemijskih AOPs: (a) pH 5, (b) pH 7,8 i (c) pH 9,5

U površinskoj vodi, tokom UV/H₂O₂ procesa (0,03 mM H₂O₂; od 33-1400 mJ/cm²) stepen degradacije 1,2,3-TCB se kretao u opsegu od 9-82% (pH 5), 4-65% (pH 7,8) i 3-56% (pH 9,5). Primenom SR-AOPs stepen degradacije 1,2,3-TCB je bio nešto niži i iznosio od 3-64% (pH 5 i 7,8), dok je u baznoj sredini bio u opsegu od 3-49% u UV/S₂O₈²⁻, odn. od 6-73% u UV/HSO₅⁻ sistemu.

Tokom tretmana podzemne vode primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa niža koncentracija oksidanata od 0,03 mM nije imala značajniji pozitivan uticaj na efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB u poređenju sa UV fotolizom. Step

degradacije 1,2,3-TCB se kretao u rasponu od 43-74% (pH 5) primenom UV/H₂O₂, a u SR-AOPs od 30-57%. Identičan stepen degradacije 1,2,3-TCB od ~30-50% (pH 8,2) zabeležen je tokom sva tri AOPs. Primenom UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesa stepen degradacije 1,2,3-TCB u baznoj sredini (pH 9,5) je takođe bio gotovo identičan (od ~30-50%), dok je UV/HSO₅⁻ proces bio nešto efikasniji (38-68%). Mala razlika između direktne UV fotolize i primenjenih fotohemijskih procesa pri nižoj početnoj koncentraciji H₂O₂, PS ili PMS može se objasniti prisustvom većeg sadržaja POM i alkaliteta u podzemnoj vodi u odnosu na površinsku, što može biti odgovorno za ispoljavanje „scavenger“ efekta prema slobodnim radikalima, čime se smanjuje efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB.



Slika 20. Uticaj pH vrednosti na degradaciju 1,2,3-TCB u podzemnoj vodi primenom fotohemijskih AOPs: (a) pH 5, (b) pH 8,2 i (c) pH 9,5

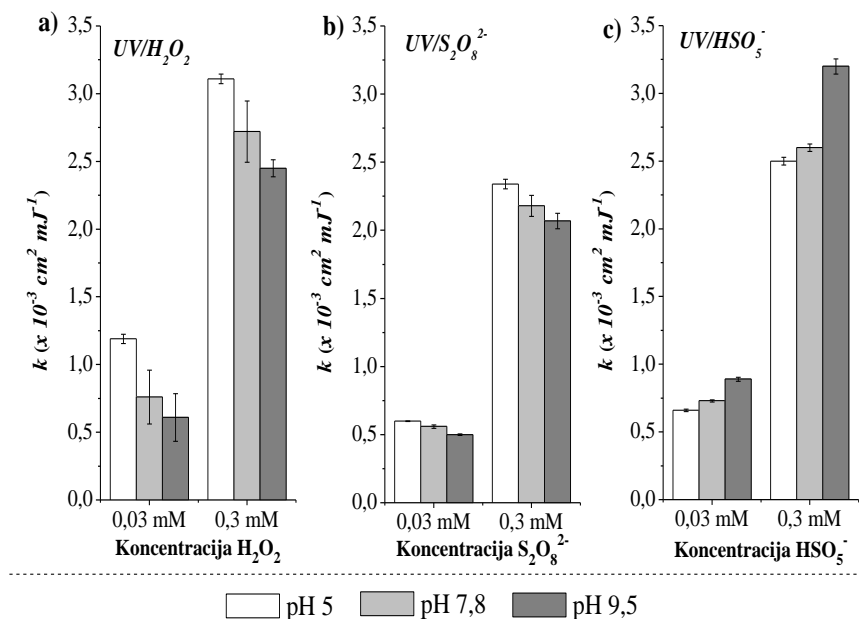
Sa porastom početne koncentracije primenjenih oksidanata H₂O₂, S₂O₈²⁻ i HSO₅⁻ (0,3 mM) u fotohemijskim oksidacionim procesima uočavamo porast stepena degradacije 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi. Primenom UV/H₂O₂ procesa stepen degradacije 1,2,3-TCB u površinskoj vodi je iznosio od 51-99% (pH 5) i od 27-98% (pH 7,8 i 9,5). U slučaju SR-AOPs zapažen je sličan stepen razgradnje 1,2,3-TCB (22-99%) pri svim ispitivanim pH vrednostima. Dobijeni rezultati ukazuju da su uočene minimalne razlike u maksimalnom stepenu degradacije 1,2,3-TCB u površinskoj vodi tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs kada je

primenjena veća početna koncentracija oksidanata, kao i da je postignuta izuzetno visoka efikasnost razgradnje ciljnog polutanta.

Kada je u pitanju razgradnja 1,2,3-TCB u podzemnoj vodi, sa povećanjem početne koncentracije primenjenih oksidanata uočavamo da se stepen degradacije nije značajnije razlikovao u odnosu na primenjeni tretman i pH vrednost, pri čemu se kretao u opsegu od ~40-99%.

Na osnovu dobijenih rezultata za obe ispitivane vode zapažamo da se gotovo potpuna degradacija 1,2,3-TCB postiže pri višoj početnoj koncentraciji primenjenih oksidanata i dozi UV zračenja od 1400 mJ/cm². Stepenn degradacije 1,2,3-TCB >90% u površinskoj i podzemnoj vodi se može postići primenom doze UV zračenja od 1000 mJ/cm² i koncentraciji oksidanata H₂O₂, PS ili PMS od 0,3 mM.

Na slikama 21 i 22, prikazane su dobijene konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda u površinskoj i podzemnoj vodi tokom primene različitih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa. Konstanta brzine pseudo-prvog reda fotodegradacije 1,2,3-TCB pri kiselim (pH 5) i neutralnim (pH~7) uslovima prati sledeći niz: UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻, odnosno u baznoj sredini: UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂ > UV/S₂O₈²⁻.

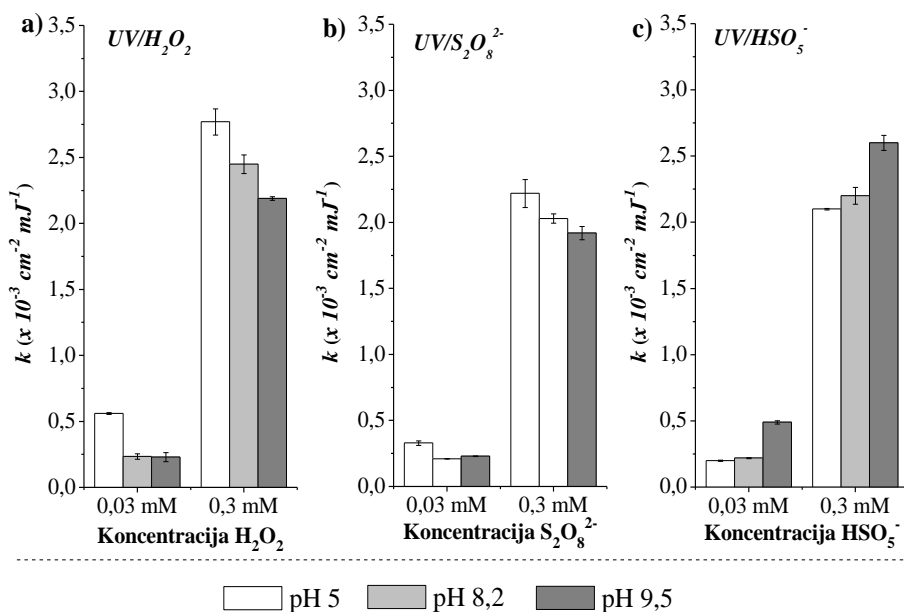


Slika 21. Konstante brzine degradacije 1,2,3-TCB u obogaćenoj površinskoj vodi primenom: (a) UV/H₂O₂; (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ procesa

Naime, konstante brzine fotodegradacije 1,2,3-TCB u površinskoj vodi pri nižoj koncentraciji primenjenih oksidanata (0,03 mM) i svim ispitivanim pH vrednostima bile su u rasponu od 0,61 x 10⁻³ - 1,19 x 10⁻³ cm² mJ⁻¹ za UV/H₂O₂ proces, odn. od 0,50 x 10⁻³ - 0,89 x 10⁻³ cm² mJ⁻¹ za SR-AOPs. Dobijene k vrednosti za

fotodegradaciju 1,2,3-TCB u podzemnoj vodi, pri istim reakcionim uslovima, bile su značajno niže: od $0,23 \times 10^{-3}$ - $0,56 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za UV/H₂O₂ proces, odn. od $0,20 \times 10^{-3}$ - $0,89 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za SR-AOPs.

Konstanta brzine degradacije 1,2,3-TCB primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs procesa značajno se povećava sa porastom početne koncentracije primenjenih oksidanata (0,3 mM). U površinskoj vodi, *k* vrednost pri višoj početnoj koncentraciji oksidanata od 0,3 mM se kretala u rasponu od $2,07 \times 10^{-3}$ - $3,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za sva tri ispitivana AOPs. U slučaju podzemne vode, *k* vrednosti su bile nešto niže i kretale su se u rasponu od $1,92$ - $2,77 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ tokom ispitivanih tretmana (slika 23).



Slika 22. Konstante brzine degradacije 1,2,3-TCB u obogaćenoj podzemnoj vodi primenom: (a) UV/H₂O₂; (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ procesa

Na osnovu prikazanih rezultata uočavamo da je UV/H₂O₂ proces superiorniji u kiselim uslovima, što se delom može pripisati smanjenju redoks potencijala HO[•] sa povećanjem pH u opsegu od 5 do 9,5 (detaljnije objašnjenje dato opštem delu, poglavlje 2.2.1.2). H₂O₂ u baznoj sredini postaje izuzetno nestabilan i dolazi do njegovog razlaganja u prilog formiranja hidroperoksidnog anjona (HO₂⁻). Formiranje HO₂⁻ sa jedne strane može ubrzati generisanje HO[•] fotohemijjski, ali takođe HO₂⁻ može delovati i kao snažan „hvatač“ radikala sa velikim brzinama ovih reakcija (poglavlje 2.2.1.2., reakcije 11-16) (Deng i sar., 2013, Xiao i sar., 2016). Naime, konjugovana baza vodonik-peroksida, HO₂⁻, može da reaguje sa HO[•] i to 280 puta većom brzinom u poređenju sa H₂O₂ (Zhang i sar., 2016).

UV/S₂O₈²⁻ proces se takođe pokazao efikasnijim u kiseloj sredini, što se pripisuje činjenici da razlaganjem S₂O₈²⁻ pod dejstvom UV zračenja, pri nižim pH vrednostima, kisel kataliza ubrzava stepen formiranja SO₄^{•-}, koji ujedno predstavljaju dominantne radikalske vrste pri pH < 7. U baznoj sredini hidroksidni anjon u reakciji sa SO₄^{•-} daje HO[•] radikale, koji tada imaju dominantnu ulogu (poglavlje 2.2.1.3., reakcija 43). Osim toga, nastaju i sulfatni joni, koji mogu delovati kao „hvatači“ slobodnih radikala, što dovodi do smanjenja reaktivnih radikalskih vrsta i efikasnosti SR-AOPs (Khan i sar., 2017; Waclawek i sar., 2017). U opsegu pH od 7-10,5 radikali SO₄^{•-} i HO[•] koegzistiraju, pri čemu je moguća i njihova međusobna reakcija, što će dovesti do potrošnje obe radikalske vrste (poglavlje 2.2.1.3., reakcija 44) (Criquet i Leitne, 2009; Ao i Liu, 2017).

Waclawek i sar. (2017) ukazuju da je SO₄^{•-} prisutan u kiseloj sredini, dok HO[•] prevladava u alkalnoj sredini (pH 11), sugerišući da su pri pH 9 obe radikalske vrste prisutne u sličnim količinama. Grupa autora Ike i sar. (2018) u svom preglednom radu navode da su brojne studije ukazale na efikasniju degradaciju organskih polutanata primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa pri kiselim uslovima u poređenju sa neutralnim ili baznim (Luo i sar., 2016). Dodatno, nekoliko studija je ukazalo da pH vrednost tokom UV/S₂O₈²⁻ tretmana predstavlja jedan od kritičnih parametara procesa, kao i da efikasnost UV/S₂O₈²⁻ procesa u većoj meri zavisi od početne koncentraciju S₂O₈²⁻ u odnosu na pH (Lopez-Alvarez i sar., 2016; Fang i sar., 2018; Frontistis 2019).

Fotoliza peroksimonosulfata predstavlja ključni faktor za generisanje SO₄^{•-} i HO[•] radikala tokom UV/HSO₅⁻ procesa i poznato je da se uglavnom odvija na tri načina: (i) fotolizom PMS, (ii) raspadanjem peroksimonosulfatnog radikala (SO₅^{•-}) i (iii) konverzijom SO₄^{•-} u HO[•]. Kao što je navedeno u opštem delu doktorske disertacije, u baznoj sredini dolazi do konverzije SO₄^{•-} u HO[•], a zatim HO[•] ubrzava razgradnju PMS (poglavlje 2.2.1.3.) (Deng i sar., 2013).

Molarni apsorpcioni koeficijent PMS se neznatno menja pri pH < 7, ali se značajno povećava u baznoj sredini (sa 13,8 na 149,5 M⁻¹cm⁻¹ sa porastom pH u opsegu od 6 do 12) (Sharma i sar., 2015; Ao i sar., 2019; Yang sar., 2019). Veća brzina razgradnje 1,2,3-TCB tokom UV/HSO₅⁻ procesa pri većoj pH može se pripisati porastu molarnog apsorpcionog koeficijenta PMS, što vodi povećanoj brzini fotolize PMS u slobodne radikale i pospešuje reakcije oksidacije. Suprotno tome, kiseli uslovi u velikoj meri mogu smanjiti stepen dekompozicije PMS, što je i dovelo do smanjenja stepena degradacije 1,2,3-TCB UV/HSO₅⁻ procesom na pH 5.

Generalno, dobijeni rezultati ukazuju da je najefikasnija razgradnja 1,2,3-TCB u oba ispitivana prirodna vodena matriksa dobijena pri pH 5 u slučaju primene UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesa, dok porast pH vrednosti na 9,5 pozitivno utiče na efikasnost UV/HSO₅⁻ procesa, koji je u baznoj sredini superiorniji. Sledstveno, konstanta brzine pseudo-prvog reda fotodegradacije 1,2,3-TCB pri kiselim (pH 5) i neutralnim (pH~7) uslovima prati sledeći niz: UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻, odnosno u baznoj sredini: UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂ > UV/S₂O₈²⁻. Pri optimalnim reakcionim uslovima procesa, u smislu pH vrednosti, početne koncentracije oksidanata i doze UV zračenja može se postići visok stepen degradacije 1,2,3-TCB

(>95%) u obe ispitivane prirodne vode tokom sva tri primenjena fotohemijska UV/H₂O₂ i SR -AOPs procesa. Uticaj vodenog matriksa na brzinu fotorazgradnje 1,2,3-TCB evidentniji je kada se primenjuje manja koncentracija oksidacionog sredstva u AOPs tretmanima, i može se kompenzovati primena veće koncentracije oksidanta, što sledstveno vodi većoj produkciji reaktivnih radikalskih vrsta.

4.2.2.2. Uticaj vodenog matriksa

Neorganski joni i prirodne organske materije, koji su prisutni u površinskim i podzemnim vodama, obično učestvuju u procesu razgradnje organskih mikropolutanata tokom fotohemijskih AOPs i ispoljavaju mahom negativne, inhibitorne efekte na performanse procesa (Montazeri i sar., 2020; Khan i sar., 2021; Lee i sar., 2021; Radović Vučić i sar., 2021).

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata uočavamo da sastav vodenog matriksa značajno utiče na efikasnost degradacije 1,2,3-TCB. Brzina razgradnje 1,2,3-TCB primenom sva tri ispitivana fotohemijska procesa značajno se smanjuje u površinskoj i podzemnoj vodi u poređenju sa kontrolnim matriksom. Shodno tome, konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda opadaju sledećim redosledom u odnosu na matriks: kontrolni matriks (ultračista dejonizovana voda) ≥ sintetički matriks obogaćen hidrogenkarbonatima (100 mg/l > 250 mg/l > 500 mg/l) > površinska voda (2,83±0,12 mg C/l DOC) > sintetički matriks obogaćen HA (2 mg C/l DOC > 5 mg C/l DOC) > podzemna voda (5,23±0,31 mg C/l DOC) ~ sintetički matriks obogaćen huminskim kiselinama (12 mg C/l DOC).

Utvrđena najveća vrednost za konstantu brzine degradacije 1,2,3-TCB u kontrolnom matriksu je posledica odsustva organskih materija koje mogu da apsorbuju UV zračenje. Smanjenje konstante brzine fotodegradacije 1,2,3-TCB u prisustvu POM prirodnih matriksa je manje izraženo u odnosu na sintetički matriks obogaćen HA (12 mg C/l DOC), što ukazuje na značaj strukture, odn. hidrofobnosti POM, kao i njihovog sadržaja u ispoljavanju inhibitornog efekta (detaljnije u poglavlju 4.2.1.1). POM takođe mogu da stupaju u reakcije sa slobodnim radikalima, kao i da apsorbuju određenu frakciju UV zračenja čime dolazi do stvaranja triplet-pobuđenih stanja i/ili reaktivnih kiseoničnih vrsta kao rezultat fotoekscitacije POM (Liu i sar., 2016, Acero i sar., 2019).

U pogledu testiranih prirodnih vodenih matriksa (poglavlje 4.1., tabela 7), površinsku vodu karakteriše niži sadržaj POM, na osnovu vrednosti rastvorenog organskog ugljenika, u poređenju sa podzemnom vodom. Kao što je navedeno u poglavlju 4.2.2.1., nešto veća efikasnost uklanjanja 1,2,3-TCB tokom direktne UV fotolize zabeležena je u podzemnoj vodi pri nižim dozama UV zračenja i svim ispitivanim pH vrednostima. Predpostavlja se da prisustvo većeg sadržaja POM u podzemnoj vodi deluje katalitički i promoviše fotolizu 1,2,3-TCB pri nižim dozama UV zračenja, verovatno usled generisanja reaktivnih vrsta iz POM nakon izlaganja UV zračenju u određenim intermedijernim fazama tretmana. Prirodno prisutne POM u ispitivanim prirodnim vodenim matriksima predstavljaju heterogenu smešu

organskih jedinjenja sa različitim hemijskim strukturama i molekulskim masama, što otežava tačno određivanje mehanizma uticaja POM na fotolizu 1,2,3-TCB.

S druge strane, nitratni joni takođe mogu da apsorbuje UV zračenje kada su prisutni u visokim koncentracijama. HO[•] radikali se mogu formirati u prirodnim vodama fotolizom nitrata. Međutim, može se pretpostaviti da ne dolazi do generisanja HO[•] radikala tokom fotolize nitrata u značajnijoj meri, jer je koncentracija NO₃⁻ niska u ispitivanim prirodnim vodenim matriksima. Uzimajući u obzir nisku koncentraciju ostalih neorganskih konstituenata površinske i podzemne vode, sulfata, fosfata i hlorida, može se pretpostaviti da navedeni anjoni nemaju značajniji uticaj na brzinu fotodegradacije 1,2,3-TCB u odnosu na kontrolni matriks (reakcije slobodnih radikala sa neorganskim anjonima u vodi date su u opštem delu disertacije (poglavlje 2.2.1.2. i 2.2.1.3).

Bez obzira na činjenicu da neorganski joni u prirodnim vodama mogu stupati u reakcije kompeticije za visoko reaktivne slobodne radikale i tako inhibirati efekat razgradnje ciljnih polutanata, nekoliko studija je ukazalo da čak i pri visokim koncentracijama ne ispoljavaju značajniji inhibicioni efekat. *Ao i Lu* (2017) su potvrdili da SO₄²⁻ pri koncentraciji od 0,6-3 mM (odn. 58-288 mg/l) nisu imali značajniji uticaj na efekte UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa. Na neznan inhibicioni efekat sulfata pri visokim koncentracijama (10 mM odn. 960 mg/l) su ukazali i *Chen i sar.* (2020) tokom primene UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa. Fosfati takođe mogu reagovati sa SO₄^{•-} i HO[•] formirajući fosfatne radikale, pri čemu je inhibicioni efekat takođe neznan zbog male konstante brzine sa SO₄^{•-} i HO[•] (~10⁴ M⁻¹ s⁻¹) (*Ma i sar.*, 2018). *Zhang i sar.* (2016) su potvrdili da je efekat nitrata pri višim koncentracijama (od 0-4 mM odn. 0-248 mg/l) zanemarljiv tokom UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesa. Hloridi pri relativno visokim koncentracijama (5-10 mM odn. 177-355 mg/l) nemaju značajniji uticaj na performanse UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa (*Fan i sar.*, 2015; *Xiao i sar.*, 2016; *Waclawek i sar.*, 2017).

Fizičko-hemijski parametri ispitivanih prirodnih voda ukazuju na nizak sadržaj navedenih neorganskih jona (poglavlje 4.1., tabela 7) u odnosu na gore navedene literaturne podatke, što upućuje na zaključak da su za smanjenje konstante brzine fotodegradacije 1,2,3-TCB uglavno odgovorne u vodi prisutne prirodne organske materije, prvenstveno hidrofobnih karakteristika, kao i alkalitet vode. Brzina razgradnje 1,2,3-TCB u odnosu na vodeni matriks opada sledećim redosledom: kontrolni matriks (ultračista dejonizovana voda) ≥ sintetički matriks obogaćen hidrogenkarbonatima (100 mg/l > 250 mg/l > 500 mg/l) > površinska voda (2,83±0,12 mg C/l DOC) > sintetički matriks obogaćen HA (2 mg C/l DOC > 5 mg C/l DOC) > podzemna voda (5,23±0,31 mg C/l DOC) ~ sintetički matriks obogaćen huminskim kiselinama (12 mg C/l DOC).

4.2.3. Primena PCA analize u interpretaciji rezultata razgradnje 1,2,3-TCB unapređenim oksidacionim procesima

Analiza glavnih komponenti (PCA analiza) je primenjena radi interpretacije rezultata razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena u prirodnim vodama primenom fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa i postizanja boljeg uvida u najznačajnije faktore koji imaju uticaj na mehanizam oksidativne razgradnje. Ovom statističkom metodom su analizirani i interpretirani procesni parametri, odnosno faktori koji utiču na efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB u prirodnim vodama primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs. Naime, PCA analiza omogućuje lakše, brže i jasnije definisanje promenljivih koje imaju najveći uticaj na stepen uklanjanja 1,2,3-TCB iz vode. Primenom statističkog PCA modela dobijene su tri glavne komponente (PC1, PC2 i PC3), čiji je procenat ukupne varijabilnosti prikazan u tabeli 8, a grafički prikaz dat na slici 23.

Tabela 8. Ukupna varijabilnost i faktorsko opterećenje za prve tri multivarijacione komponente

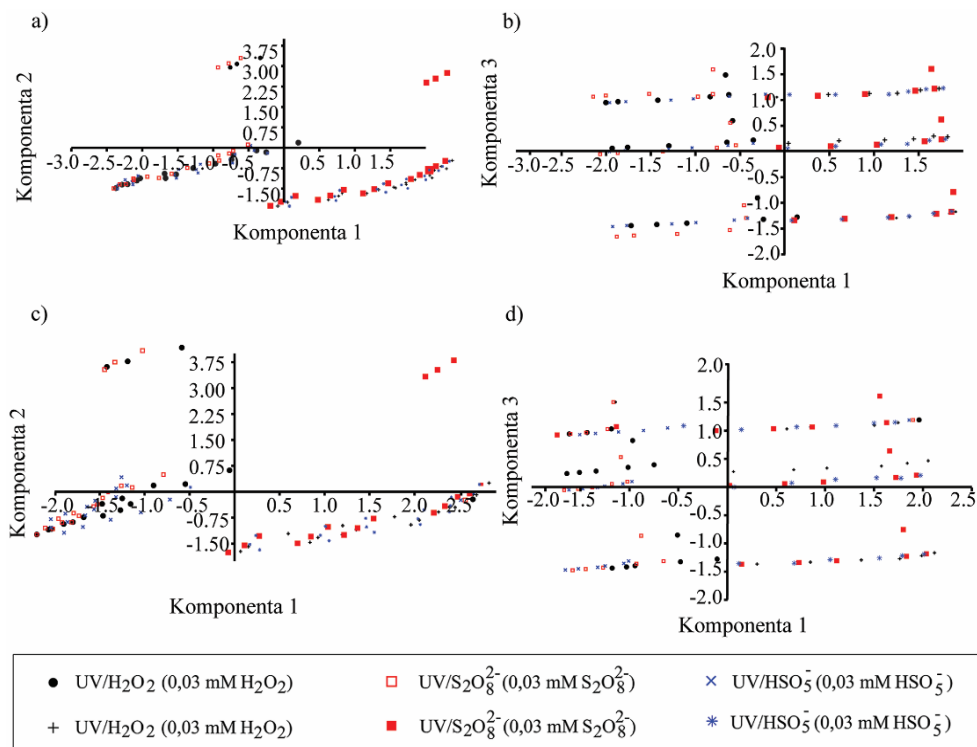
Faktorsko opterećenje (eng. factor loading)	Površinska (rečna voda)			Podzemna voda		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Nezavisne promenljive	41,4%	26,4%	25%	42,6%	26,0%	25,0 %
Stepen degradacije	0,716	0,112	0,020	0,711	0,118	0,021
Inicijalna koncentracija oksidanata	0,682	-0,308	0,046	0,698	-0,217	0,035
pH vrednost	-0,064	-0,115	0,989	-0,049	-0,141	0,987
Doza UV zračenja	0,131	0,937	0,135	0,063	0,958	0,151

Prve tri glavne komponente obuhvataju 92,8% ukupne varijabilnosti unutar originalnog skupa podataka u slučaju površinske vode, odn. 93,6% ukupne varijabilnosti u slučaju matriksa podzemne vode. Prva komponenta (PC1) kod oba vodena matriksa je najviše korelisana sa promenljivima i uticala je na ukupnu varijabilnost od 41,4-42,6%, druga komponenta (PC2) od 26-26,4% i treća komponenta od 25%.

Nakon PCA analize dobijene su slične vrednosti za faktor opterećenja (tabela 8), što ukazuje da promena procesnih varijabli ima značajan i međusobno sličan uticaj na oba ispitivana prirodna vodena matriksa. Prema grupi autora *Qian i sar.* (2019) vrednosti faktora opterećenja > 0,6 identifikovane su kao ključni faktori.

Svi eksperimentalni podaci su projektovani u novi koordinatni sistem između PC1 i PC2, kao PC1 i PC3 (slika 23). Prema PC1 osi eksperimentalni rezultati su podeljeni u dve grupe na osnovu početne koncentracije primenjenih oksidanata H₂O₂, PS i/ili PMS za UV/H₂O₂ i SR-AOPs (slika 23a, c). Duž ose PC2 dolazi do

razdvajanja rezultata prema dozi UV zračenja što potvrđuju i dobijene vrednosti za faktor opterećenja (0,937 za površinsku vodu, odn. 0,958 za podzemnu vodu). PC3 osa jasno grupiše rezultate u tri grupe, koje predstavljaju ispitivane pH vrednosti (slika 23b,d).



Slika 23. Primena PCA modela za interpretaciju podataka razgradnje 1,2,3-TCB u: (a i b) površinskoj i (c i d) podzemnoj vodi primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs

Na osnovu dobijenih vrednosti za faktor opterećenja uočavamo da početna koncentracija primenjenih oksidanata H₂O₂, PS i/ili PMS ima značajniji uticaj na razgradnju 1,2,3-TCB u vodenim matriksima u odnosu na dozu UV zračenja i početnu pH vrednost. PCA modelom je i statistički potvrđeno da procesni parametri imaju veliki značaj i uticaj na ukupnu efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB tokom svih ispitivanih fotohemijskih oksidacionih UV/H₂O₂ i SR-AOPs.

4.2.4. Razvoj prediktivnog modela za razgradnju 1,2,3-TCB unapređenim oksidacionim procesima

Na osnovu predstavljenih rezultata u prethodnim poglavljima kao i literaturnih podataka, POM i alkalitet su najznačajniji faktori koji utiču na efikasnost UV/H₂O₂ i SR-AOPs tretmana. Sagledavajući najznačajnije faktore vodenih matriksa za unapređene oksidacione procese, istraživanje je dodatno obuhvatalo i razvoj

prediktivnog modela za razgradnju 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi na osnovu dobijenih podataka, koji će obuhvatiti gore navedene faktore kao ulazne varijable. Za opisivanje i predviđanje razgradnje 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi razvijen je matematički model oblika (70), a rezultati su publikovani u radu autora *Durkić i sar.* (2020).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 \sqrt{X_5} \quad (70)$$

Dobijeni izraz za prediktivni matematički model daje dobro predviđanje zavisne promenljive (Y) na osnovu vrednosti nezavisnih primenljivih (poglavlje 3.7.2). Međutim, kao što se vidi iz izraza (70) zavisnost procenta degradacije 1,2,3-TCB (Y) od doze UV zračenja (X_5) je bliža formi kvadratnog korena umesto linearnoj, dok preostale navedene promenljive linearna zavisnost opisuje na zadovoljavajući način. U tabeli 9, prikazani su dobijeni koeficijenti za prediktivni model (konstantni član β_0 nije dat u tabeli, jer je utvrđeno da njegovo uključivanje nije poboljšalo razvijeni prediktivni model). Na slici 24 prikazano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa vrednostima dobijenih nakon primene prediktivnog matematičkog modela za razgradnju 1,2,3-TCB u prirodnim vodenim matriksima tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs.

Tabela 9. Standardizovani regresioni koeficijenti, β , za prediktivni model razgradnje 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi

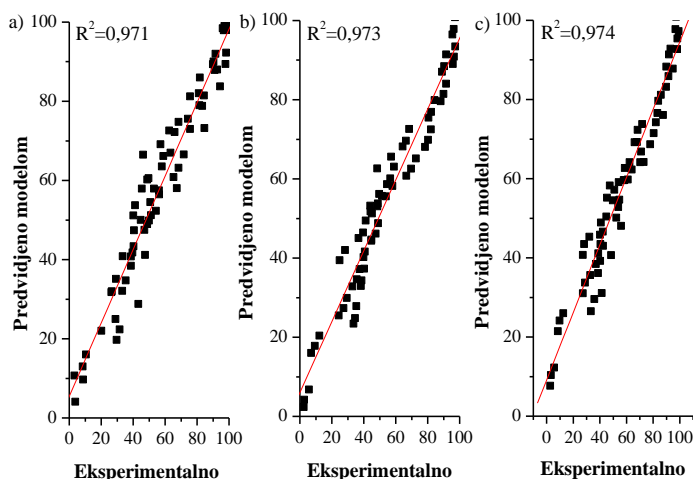
AOPs	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	R ^{2*}
UV/H ₂ O ₂	0,03438	0,03438	120,3815	-2,0157	1,47731	0,971
UV/S ₂ O ₈ ²⁻	-4,93217	0,07368	135,079	-0,98032	1,62321	0,973
UV/HSO ₅ ⁻	-12,1681	0,14496	126,76	1,01592	1,64043	0,974

* Dobijeni koeficijent determinacije između eksperimentalnih rezultata i predviđenih modelom (slika 23)

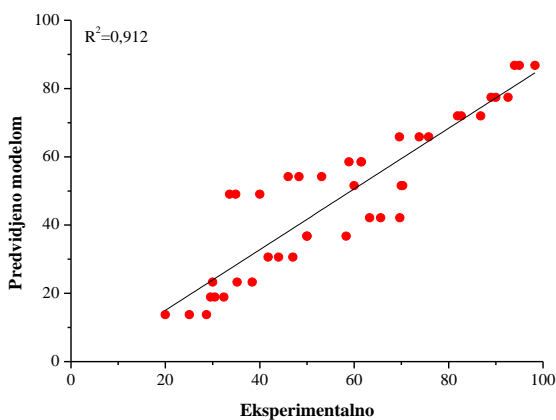
Predloženi prediktivni model ukazuje da sve nezavisne promenljive varijable (sadržaj organske materije, ukupni alkalitet, početna koncentracija oksidanata, pH vrednost, doza UV zračenja) kombinovano mogu značajno uticati na efikasnost uklanjanja 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi. Primenom ovog modela ne može se sa statističkog stanovišta predvideti relativna važnost svake pojedinačno nezavisne varijable u predviđanju zavisne promenljive (Y). Glavna uloga predloženog prediktivnog modela je predviđanje vrednosti zavisne varijable sa dovoljno visokim koeficijentom determinacije (R²). Prediktivni model za razgradnju 1,2,3-TCB je razvijen na osnovu seta podataka dobijenim eksperimentima prikazanim u poglavlju (4.2.2). Pre korišćenja eksperimentalnih podataka u odnosu na vrednosti koje su predviđene modelom primenjen je Tukijev test (eng. *Tukey's fences*), kako bi se identifikovale statistički značajne razlike u podacima.

Identifikovano je samo 5 vrednosti sa „anomalijama“ (odstupanje oko 15% između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti) za sva tri modela i ove vrednosti su bile isključene iz dalje analize.

Dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa vrednostima predviđenim modelom je prikazano na slici 24, što potvrđuju dobijeni koeficijenti determinacije ($R^2 \sim 0,97$). U cilju potvrde predloženog modela za razgradnju 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi izvršena je validacija, odn. potvrda modela na sintetičkom vodenom matriksu, koji sadrži visoko hidrofobnu komercijalnu HA ($5,02 \pm 0,2$ mg C/l DOC) i ukupni alkalitet od 250 mg/l, pri neutralnoj pH vrednosti (slika 25).



Slika 24. Poređenje eksperimentalnih rezultata (% razgradnje 1,2,3-TCB) i vrednosti dobijenih primenom prediktivnog modela za: (a) UV/H₂O₂, (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ fotohemijske unapređene oksidacione procese



Slika 25. Validacija prediktivnog modela za razgradnju 1,2,3-TCB korišćenjem sintetičkog vodenog matriksa: korelacija između eksperimentalnih rezultata i modelom predviđenih vrednosti

Relativno visok koeficijent determinacije ($R^2 \sim 0,91$), između eksperimentalnih i predviđenih rezultata, ukazao je da se predloženi matematički model za razgradnju 1,2,3-TCB može efikasno primeniti sa visokom sigurnosti za opisivanje procesa razgradnje tokom fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa. Međutim, uprkos dobroj korelaciji i obećavajućim rezultatima, predloženi prediktivni model se može primeniti samo u intervalu ispitivanih procesnih uslova, pri kojima je ispitivana razgradnja 1,2,3-TCB, i potrebno je sprovesti opsežnija istraživanja primenom više različitih vodenih matriksa u cilju njegove potvrde i/ili eventualne korekcije dobijenih funkcija.

Dostupni literaturni podaci ukazuju na to da se mogu primenjivati različiti statistički pristupi u cilju simulacije i optimizacije AOPs, uključujući faktorijalni dizajn i složenije nelinearne modele. U zavisnosti od primenjenih AOPs za različite svrhe, kao što je razgradnja POM, herbicida i azo boja, i drugi autori su takođe naveli statistički značaj pH vrednosti, početne koncentracije oksidanata, početne koncentracije target jedinjenja, vreme reakcije i sl. (Rezaee i sar., 2014; Frontistis i sar., 2015; López i sar., 2018).

Dobijeni rezultati jasno ukazuju na činjenicu da prediktivni model za razgradnju 1,2,3-TCB, baziran na dobijenim eksperimentalnim podacima, pruža mogućnost predviđanja efikasnosti razgradnje ciljnog polutanta u prirodnim vodenim matriksima uzimajući u obzir ulazne parametre tj. nezavisne promenljive, koje sa teorijskog stanovišta značajno utiču na ispitivane fotohemijske oksidacione procese. Prediktivnim matematičkim modelom je potvrđeno da sadržaj organske materije, ukupan alkalitet, početna koncentracija oksidanata vodonik-peroksida, persulfata i peroksimonosulfata, pH vrednost, doza UV zračenja u značajnoj meri utiču na zavisnu promenljivu, odnosno na ukupnu efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB. Međutim, potrebno je razvijeni prediktivni model unapređivati radi prilagođavanja njegove primene i izvan okvira intervala u kojem su rađena eksperimentalna istraživanja.

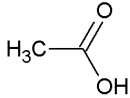
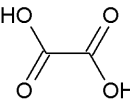
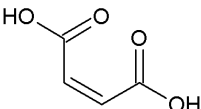
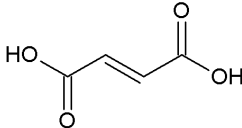
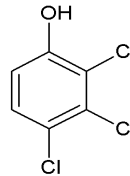
4.2.5. Identifikacija nusprodukata razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena i prirodnih organskih materija

Fotorazgradnja 1,2,3-TCB. Da bi se istražio mehanizam razgradnje 1,2,3-TCB primenom fotohemijskih procesa, putevi degradacije su predloženi na osnovu eksperimentalnih rezultata potkrpljenih teorijskim saznanjima dostupnim u literaturi. Nusprodukti razgradnje 1,2,3-TCB su analizirani u kontrolnom matriksu u odsustvu interferirajućih materija nakon primene UV/H₂O₂ i SR-AOPs (pH 7,1±0,2). Organski nusprodukti degradacije analizirani su primenom GC-MS *skringinga* i jonske hromatografije (poglavlje 3.5.3.). Strukture nusprodukata fotohemijske razgradnje 1,2,3-TCB su date u tabeli 10, pri čemu su identifikovani slični proizvodi tokom ispitivanih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa. Prikazani rezultati su objavljeni u radovima autora Đurkić i sar. (2019, 2020).

Dobijeni rezultati ukazuju da se u početnom koraku fotohemijske razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima formira 2,3,4-trihlorfenol (*m/z* 198). Intenzitet pika 2,3,4-trihlorfenola opada sa produženjem vremena fotohemijskih tretmana i potpuno se razgrađuje nakon primene doze zračenje od 600 mJ/cm² u kombinaciji sa oksidantima. Identifikovani intermedijer razgradnje 1,2,3-TCB tokom UV/H₂O₂ procesa nastaje kao rezultat adicije HO[•] na aromatični prsten 1,2,3-trihlorbenzena.

U inicijalnoj fazi fotohemijskih tretmana SR-AOPs, gde su pri ispitivanoj pH zastupljeni HO[•] i SO₄⁻ radikali, takođe je identifikovan 2,3,4-trihlorfenol. Prema dostupnim literaturnim podacima SO₄⁻ može da oksiduje aromatični prsten preko radikalskih intermedijera, gde daljom reakcijom hidrolize dolazi do nastajanja hidroksicikloheksadienil radikala. Nastali radikal nakon reakcije sa kiseonikom i naknadnog otpuštanja HO₂[•] može da se konvertuje u hidroksilovani fenolni nusprodukt. Neophodno je napomenuti da su na aromatičnom prstenu dostupni različiti položaji za reakciju hidroksilacije na koje bi mogle uticati sterne smetnje i stabilnost rezonantnih struktura (Antoniou i sar., 2010).

Tabela 10. Identifikovani nusprodukti UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ oksidativne degradacije 1,2,3-trihlorbenzena u vodi

Nusprodukt	Molarna masa (g/mol)	Molekulska formula	Struktura
Sirćetna kiselina	60	C ₂ H ₄ O ₂	
Oksalna kiselina	90	C ₂ H ₂ O ₄	
Maleinska kiselina	116	C ₄ H ₄ O ₄	
Fumarna kiselina	116	C ₄ H ₄ O ₄	
2,3,4-trihlorfenol	197	C ₆ H ₂ Cl ₃ OH	

*Nusprodukti su prikazani sekvencijalno prema porastu molekulske mase

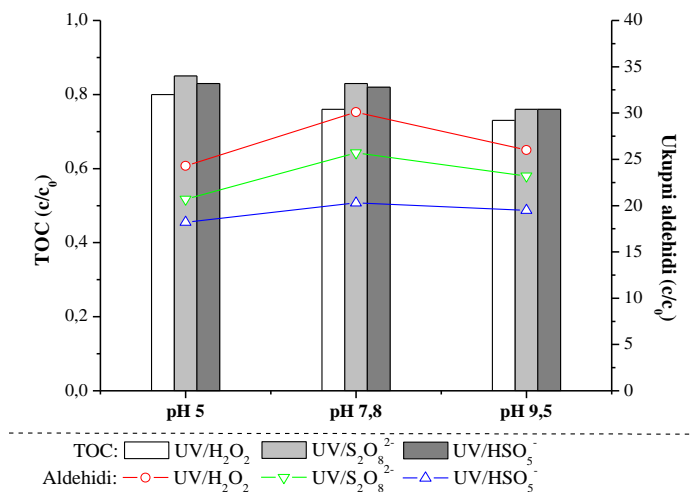
Na osnovu literaturnih podataka koji se odnose na oksidaciju hlorovanih benzena (Oncescu i sar., 2008; Nitoi i sar., 2013), može se pretpostaviti da tokom

UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa dolazi do daljeg razlaganja 2,3,4-trihlorfenola putem reakcija dehalogeniranja i hidroksilacije formirajući trihidroksibenzen, što dalje vodi cepanju aromatičnog prstena i nastajanju karboksilnih kiselina.

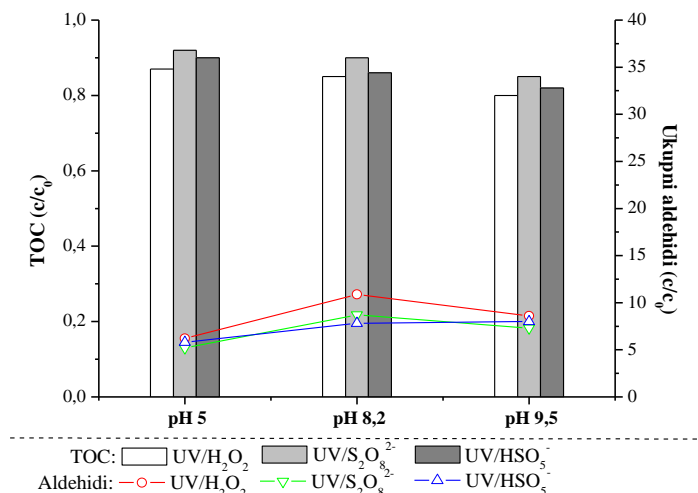
Pozivajući se na dobijene rezultate, uočavamo da su kao krajnji nusprodukti oksidativne degradacije 1,2,3-TCB detektovane C₂-C₄ karboksilne kiseline (sirćetna, oksalna, maleinska i fumarna kiselina). Iako je utvrđeno da se degradacija 1,2,3-TCB primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs odvija preko 2,3,4-trihlorfenola do karboksilnih kiselina kao krajnjih produkata, takođe je moguće da nisu svi formirani kratkoživeći intermedijeri oksidativne degradacije identifikovani primenom GC-MS *skrining* analize.

Nema dovoljno dostupnih literaturnih podataka koji opisuju put oksidativne degradacije TCB tokom SR-AOPs. *Khan i sar.* (2017) su ukazali da tokom razgradnje lindana primenom UV/HSO₅⁻ procesa nastaje trihlorbenzen (1,2,4-izomer), kao jedan od glavnih nusprodukata, sa daljom mineralizacijom do CO₂, H₂O i Cl⁻. Takođe, oksidaciju organohalogenih jedinjenja primenom unapređenih oksidacionih procesa prati oslobađanje atoma halogena iz strukture molekula u obliku anjona (*Chen i sar.*, 2019).

Fotorazgradnja POM. U uzorcima prirodnih voda praćena je oksidativna transformacija POM na osnovu vrednosti TOC, kao surogat parametra POM, i nastajanja aldehida kao važnih intermedijera oksidativne razgradnje prirodnih organskih materija. Oksidacija POM i formiranje nusproizvoda razgradnje ispitivano je u prirodnoj vodi bez korekcije pH (pH 7,8-8,2), u kiselim (pH 5) i baznim uslovima (pH 9,5) (slika 26 i 27), pri reakcionim uslovima u kojima je postignut maksimalan stepen fotohemijske razgradnje 1,2,3-TCB (koncentracija primenjenih oksidanata od 0,3 mM i doza UV zračenja 1400 mJ/cm²).



Slika 26. Promena sadržaja ukupnog organskog ugljenika i formiranje aldehida u površinskoj vodi primenom fotohemijskih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa



Slika 27. Promena sadržaja ukupnog organskog ugljenika i formiranje aldehida u podzemnoj vodi primenom fotohemijskih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa

U obe ispitivane vode, najefikasnije smanjenje sadržaja TOC postignuto je primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs u baznoj sredini (pH 9,5). UV/H₂O₂ proces je pokazao za nijansu veću efikasnost u odnosu na druge ispitivane fotohemijske procese u pogledu smanjenja ukupnih organskih materija (do 27% smanjenja TOC u površinskoj, odn. 20% u podzemnoj vodi).

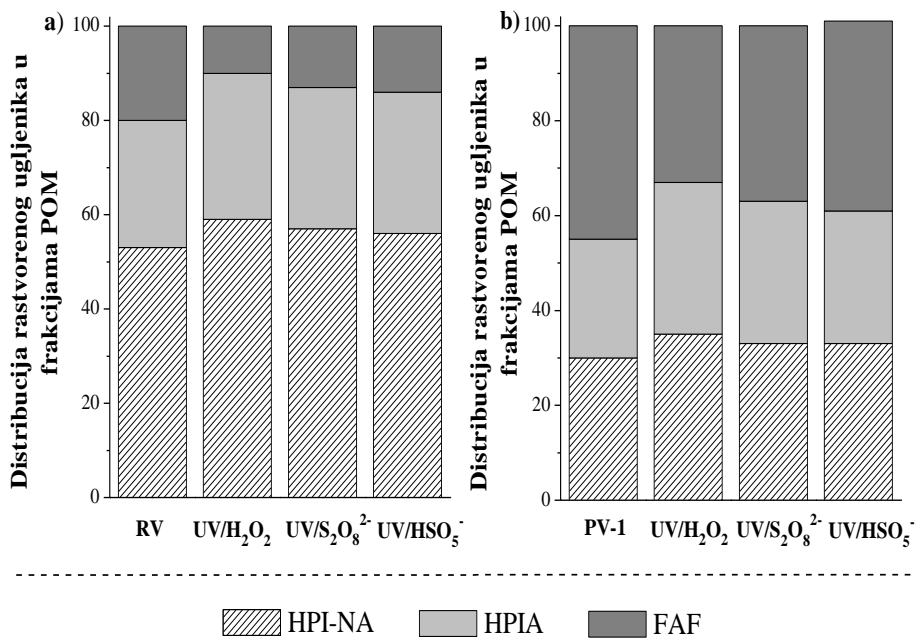
Na osnovu prikazanih rezultata uočavamo da nije došlo do potpune mineralizacije POM. Oksidativna transformacija prirodnih organskih materija rezultovala je značajnim porastom sadržaja ukupnih aldehida (i do 30 puta primenom UV/H₂O₂ procesa) u poređenju sa uzorcima sirove vode. Veći porast sadržaja nastalih aldehida je uočen u površinskoj nego u podzemnoj vodi. UV/HSO₅⁻ tretman površinske vode rezultirao je formiranjem najniže koncentracije aldehida, dok SR-AOPs tretmani podzemne vode vode formiranju nešto nižeg i međusobno veoma sličnog sadržaja aldehida u odnosu na UV/H₂O₂ proces.

Autori Xie i sar. (2015) su takođe ukazali da tokom UV/S₂O₈²⁻ procesa dolazi do nastajanja manjeg sadržaja aldehida u odnosu na UV/H₂O₂. Pored toga, formiranje dezinfekcionih nusprodukata nakon UV/H₂O₂ tretmana bilo je izraženije u odnosu na UV/S₂O₈²⁻ proces (Hua i sar., 2019). Podaci vezani za primenu UV/HSO₅⁻ procesa u cilju smanjenja sadržaja POM još uvek su ograničeni u dostupnoj literaturi.

Frakcionisanje POM nakon primene UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa. Zastupljenost različitih POM frakcija (HPI-NA, HPIA i FAF) i njihov udeo nakon primene ispitivanih fotohemijskih oksidacionih procesa u odnosu na sirovu vodu je ilustrovan na slici 28.

U oba vodena matriksa uočen je porast sadržaja hidrofilnih frakcija, HPI-NA (za ~6%) i HPIA (za ~4%) frakcije nakon fotohemijskih unapređenih oksidacionih

tretmana u odnosu na sirovu vodu. Porast hidrofilnog karaktera POM je najvećim delom posledica oksidacije hidrofobne frakcije FAF, na šta ukazuje i formiranje aldehida i karboksilnih kiselina.



Slika 28. Distribucija rastvorenog ugljenika u frakcijama POM u (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi nakon primene UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa

Sudbina različitih frakcija POM i njihova distribucija se nije značajnije razlikovala u zavisnosti od primenjenih tretmana. Kao što se vidi sa slike 28, SR-AOPs imaju sličan uticaj na distribuciju rastvorenog organskog ugljenika u frakcijama POM kako u površinskoj tako i u podzemnoj vodi. Tokom UV/H₂O₂ procesa zabeležen je nešto veći stepen oksidacije frakcije FAF u odnosu na SR-AOPs, što je u skladu sa konsekventnim povećanjem sadržaja aldehida i najvećim stepenom smanjenja sadržaja TOC ovim tretmanom.

Oksidativnom degradacijom 1,2,3-TCB tokom različitih fotohemijskih procesa detektovani su slični proizvodi razgradnje. Oksidativna razgradnja 1,2,3-TCB posredstvom hidrosil i sulfatnih radikala odvija se preko 2,3,4-trihlorfenola, kao oksidacionog intermedijera, do karboksilnih kiselina (C₂-C₄) kao krajnjih nusprodukata. Dodatno je procenjena i oksidativna transformacija POM u prirodnim vodama merenjem TOC i ukupnih aldehida. Rezultati jasno ukazuju da nije došlo do potpune mineralizacije POM (20-27% smanjenja sadržaja TOC), ali da je delimična oksidacija dovela do otvaranje aromatičnog prstena i fragmentacije POM. S obzirom da aldehidi nisu detektovani kao rezultat oksidativne razgradnje 1,2,3-TCB, potrebno je naglasiti da su nastali kao tipični intermedijeri oksidacije POM. Najveći stepen oksidacije POM, odnosno hidrofobne frakcije fulvinskih

kiselina, zabeležen je nakon UV/H₂O₂ procesa, gde je ujedno zabeležen i najveći stepen formiranja aldehida, što je posebno evidentno kod matriksa površinske vode.

4.2.6. Ispitivanje kvaliteta vode sa aspekta potencijalne toksičnosti primenom biološkog testa sa bakterijama *Vibrio fischeri*

Jedan od glavnih problema tokom primene AOPs odnosi se na sukcesivno formiranje/razgradnju različitih intermedijera, koji potencijalno mogu biti toksičniji od polaznog jedinjenja (Rueda-Marquez i sar., 2020; Tufail i sar., 2020; Stankov i sar., 2021). Stoga je identifikacija degradacionih nusprodukata u kombinaciji sa sveobuhvatnom procenom toksičnosti primenom bioloških testova važna pri odabiru i optimizaciji oksidacionih tretmana (Fang i sar., 2019).

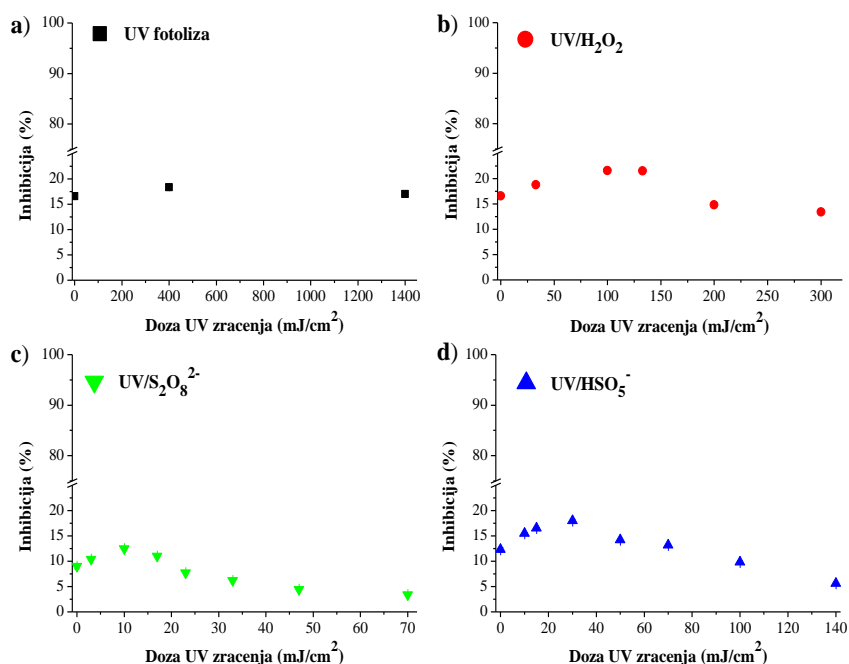
Prema dostupnim literaturnim podacima (Spina i sar., 2021) akutna toksičnost do 20%, na osnovu promene u inhibiciji luminiscencije, smatra se zanemarljivom, pa će u skladu sa tim i dobijeni rezultati biti komentarisani.

Rezultati ispitivanja potencijalne toksičnosti sirove vode obogaćene 1,2,3-trihlorbenzenom i vode tretirane UV-C fotolizom, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima, tokom različitih faza tretmana, prikazani su na slikama 29-31. Toksičnost vode je merena u svakom od matriksa: (i) pre tretmana, (ii) u potencijalnoj intermedijernoj fazi tretmana (nakon primene doze UV zračenja od 400 mJ/cm²) gde je primećena parcijalna degradacija 1,2,3-TCB i (iii) nakon primene najviše doze UV zračenja (1400 mJ/cm²) sa postignutom gotovo potpunom razgradnjom 1,2,3-TCB (>95%). Potencijalni toksični efekti 1,2,3-TCB i degradacionih intermedijera prikazani su na osnovu stepena inhibicije (%) luminiscencije bakterije *Vibrio fischeri* pri vremenu ekspozicije od 30 minuta.

Toksičnost izmerena u (i) kontrolnom matriksu, (ii) sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama i (iii) prirodnim vodama bila je zanemarljiva (5-9% inhibicije). Nešto veći inhibitorni efekat zabeležen je za sve ispitivane vodene matrikse obogaćene 1,2,3-trihlorbenzenom (10-17%), što ukazuje da prisustvo 1,2,3-TCB u inicijalnoj koncentraciji od 100 µg/l ispoljava takođe neznan toksični efekat prema ispitivanim *Vibrio fischeri* bakterijama.

U kontrolnom matriksu toksičnost je određivana pri svim ispitivanim dozama UV zračenja tokom unapređenih oksidacionih tretmana (0-300 mJ/cm² u zavisnosti od tretmana) i koncentraciji oksidanata od 0,03 mM, pri čemu je postignuta potpuna razgradnja 1,2,3-TCB do karboksilnih kiselina (poglavlje 4.2.5.). Tokom direktne UV fotolize i UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa uočavamo da se inhibicija luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija nije značajnije menjala u odnosu na netretirane uzorke (maksimalno do 26%) (slika 29). Inicijalno blago povećanje inhibicije luminiscencije prema soju *V. fischeri* u kontrolnom matriksu tokom fotohemijskih tretmana ukazuje na formiranje nešto toksičnijih i biodostupnijih nusprodukata oksidacije 1,2,3-TCB, koji se dalje tokom tretmana razgrađuju, smanjujući toksičnost na svega 3-5% tokom SR-AOPs, odnosno 13% nakon UV/H₂O₂ procesa. Toksičnost vode tokom SR-AOPs bila je nešto niža i brže se

smanjila u odnosu na toksičnost tokom UV/H₂O₂ tretmana. Dobijeni rezultati su verovatno posledica brže razgradnje generisanih intermedijera tokom UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa u odnosu na UV/H₂O₂, što potvrđuje i veća brzina razgradnje 1,2,3-TCB putem SR-AOPs procesa (poglavlje 4.2.1., slika 9). Ovaj rezultat implicira da su SR-AOPs nešto efikasniji od UV/H₂O₂ procesa u smislu brže i selektivnije oksidativne transformacije intermedijera, što rezultuje manjim stepenom toksičnosti tretirane vode.

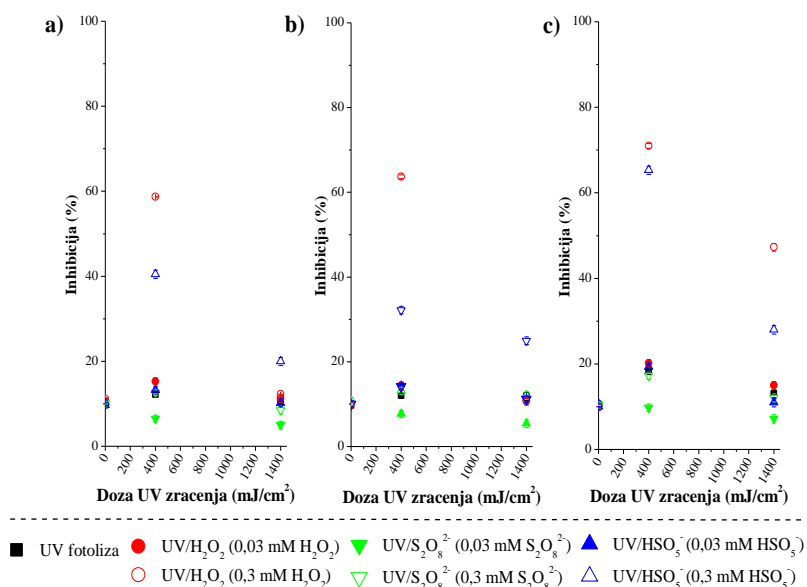


Slika 29. Evaluacija toksičnosti primenom testa sa *Vibrio fischeri* bakterijama u kontrolnom matriksu obogaćenom 1,2,3-trihlorbenzenom pre i nakon primene: (a) UV fotolize, (b) UV/H₂O₂, (c) UV/S₂O₈²⁻ i (d) UV/HSO₅⁻ procesa

Slični rezultati su dobijeni i u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama (2-12 mg C/l DOC) i 1,2,3-TCB tokom direktne UV fotolize i oksidacionih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa, pri nižoj početnoj koncentraciji primenjenjih oksidanata od 0,03 mM (slika 30). Intermedijeri oksidativne razgradnje 1,2,3-TCB, kao i visokomolekularne HA pri navedenim uslovima tretmana nisu ispoljili značajniju toksičnost prema soju *Vibrio fischeri* (maksimalno 13%).

Najveći stepen inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* zapažen je u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenim huminskom kiselinom pri početnoj koncentraciji oksidanata od 0,3 mM u UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ sistemu (slika 30). Procenat inhibicije se povećava u intervalu od 32-65% i od 58-71% u intermedijernim fazama UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ procesa (400 mJ/cm²). Dalje povećanje doze UV zračenja na 1400 mJ/cm² u UV/H₂O₂ sistemu rezultovalo je smanjenjem inhibicije

luminiscencije na ~10% za sintetičke matrikse sa nižim sadržajem HA (2-5 mg C/l DOC), i na ~45% u matriksu sa visokim sadržajem HA (12 mg C/l DOC). U slučaju primene UV/HSO₅⁻ procesa, pri istim eksperimentalnim uslovima, inhibicija luminiscencije *Vibrio fischeri* nakon tretmana smanjena je na 20-28% u matriksu obogaćenim HA (2-12 mg C/l DOC). Ovaj efekat se može pripisati i oksidativnoj transformaciji prisutnih HA u vodi, pri čemu nastaju polarnija organska jedinjenja koja imaju sposobnost da ispoljavaju toksičnost prema soju *V. fischeri*. Prema tome, izrazite razlike u obimu promena toksičnosti između UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ procesa verovatno su posledica prirode i količine nastalih degradacionih nusprodukata. U slučaju UV/S₂O₈²⁻ procesa nije zapažena izraženija toksičnost čak ni pri višoj početnoj koncentraciji persulfata od 0,3 mM (maksimalan procenat inhibicije oko 17%). Testovi toksičnosti su pokazali nižu inhibiciju prema *V. fischeri* bakterijama tokom oksidacije 1,2,3-TCB UV/S₂O₈²⁻ procesom i manji rizik od formiranja toksičnih intermedijera primenom ove tehnologije.

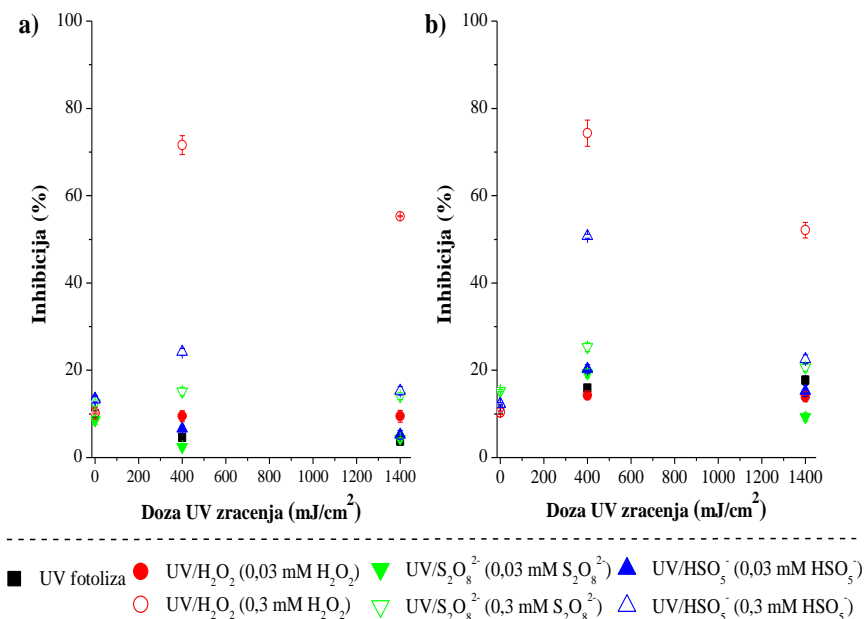


Slika 30. Evaluacija toksičnosti primenom testa sa *Vibrio fischeri* bakterijama u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom 1,2,3-trihlorbenzenom i huminskim kiselinama: (a) 2 mg C/l DOC, (b) 5 mg C/l DOC i (c) 12 mg C/l DOC

Zhong i sar. (2017) su ukazali da dolazi do generisanja kiselih funkcionalnih grupa i formiranja organskih materija malih molekulskih masa nakon izlaganja huminskih kiselina UV zračenju. Fotohemijske reakcije koje se odvijaju u rastvoru HA ne samo da su kompleksne, već i doprinose stvaranju brojnih jedinjenja male molekulske mase kao što su aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline itd. Grupa autora Zhou i sar. (2019) su uočili da se oksidacijom HA i razgradnjom hidrofobnih aromatičnih prstenova mogu nagraditi fenolna jedinjenja, benzoeva kiselina i alifatične dikarboksilne kiseline. Stoga, formiranje oksidacionih intermedijera

huminskih kiselina može biti potencijalni razlog naglog skoka toksičnosti prema soju *V. fischeri* koji je zabeležen u određenim fazama tretmana.

Na slici 31 prikazani su rezultati ispitivanja toksičnosti površinske i podzemne vode nakon primene svih unapređenih oksidacionih procesa.



Slika 31. Evaluacija toksičnosti primenom testa sa *Vibrio fischeri* bakterijama nakon primene unapređenih oksidacionih procesa u: (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi

Inhibicija luminiscencije prema soju *V. fischeri* nakon tretmana UV fotolizom bila je niža u površinskoj (oko 4%) u odnosu na podzemnu vodu (oko 18%). Primenom niže koncentracije H₂O₂, PS i PMS od 0,03 mM takođe je izmerena niska toksičnost u prirodnim vodama tokom svih faza tretmana (za UV/H₂O₂ oko 9-14% i za SR-AOPs u rasponu oko 5-15%).

Međutim, veća početna koncentracija H₂O₂ (0,3 mM) rezultirala je značajnim porastom toksičnosti (71-74% u intermedijernoj fazi tretmana), što ukazuje na činjenicu da se formiraju toksičniji intermedijeri u poređenju sa UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima. Daljim povećanjem doze UV zračenja na 1400 mJ/cm² tokom UV/H₂O₂ procesa dolazi do pada toksičnosti na oko 55% u uzorcima prirodne vode. Razlog naglog skoka toksičnosti može biti posledica i povećanja sadržaja aldehida, kao glavnih oksidacionih nusprodukata POM, detektovanih nakon UV/H₂O₂ tretmana (poglavlje 4.2.5). Primenom UV/S₂O₈²⁻ tretmana porast početne koncentracije persulfata na 0,3 mM nije rezultirao porastom nivoa toksičnosti (oko 14% u površinskoj, i 20% u podzemnoj vodi). U intermedijernoj fazi UV/HSO₅⁻ tretmana podzemne vode (0,3 mM HSO₅⁻; 400 mJ/cm²), zabeležen je porast inhibicije liminiscencije *V. fischeri* do 50%, koji tokom tretmana opada na 22%

(1400 mJ/cm²), verovatno kao rezultat dalje oksidativne razgradnje toksičnih intermedijera.

Dobijeni rezultati ukazuju da je nešto veći stepen toksičnosti zabeležen tokom fotohemijskih tretmana podzemne vode u odnosu na površinsku vodu, što se može pripisati formiranju nusproizvoda oksidativne razgradnje prirodnih organskih materija, poput aldehida (poglavlje 4.2.5.), koji takođe mogu ispoljavati toksičnost prema soju *Vibrio fischeri*.

Do danas, kroz veliki broj studija ispitivana je toksičnost prema test organizmima *V. fischeri* koja se može ispoljiti kao posledica prisustva različitih organskih mikropolutanata i nusprodukata njihove razgradnje u vodi. Međutim, ispitivanja potencijalne toksičnosti 1,2,3-TCB i nusprodukata koji mogu nastati oksidacionom razgradnjom primenom AOPs nisu detaljnije istražena. Brojni autori navode da unapređeni oksidacioni procesi u određenim fazama tretmana mogu dovesti do porasta toksičnosti vode, pri čemu su nedetektovani nusproizvodi uglavnom odgovorni za primećeni rast toksičnosti (*Olmez-Hanci i sar., 2015a,b; Arslan-Alaton i sar., 2017a; Lu i sar., 2017; Stankov i sar., 2021*). Sličan razvoj toksičnosti kao i u našem istraživanju (trend porasta u intermedijernim fazama tretmana, koji dalje opada) tokom UV/H₂O₂ tretmana je indikovao i u drugim relevantnim studijama baziranim na formiranju i sukcesivnoj razgradnji oksidacionih proizvoda, koji ispoljavaju veći stepen inhibicije luminiscencije nego polazno jedinjenje (*Martini i sar., 2018; Huang i sar., 2020; Son i sar., 2020*). Štaviše, literaturni podaci ukazuju i na činjenicu da se primenom UV/H₂O₂ procesa generiše više toksičnih intermedijera oksidativne degradacije organskih mikropolutanata u odnosu na SR-AOPs (*Olmez-Hanci i sar., 2015b; Lee i sar., 2021*). Autori *Olmez-Hanci i sar. (2015a)* navode da u početnim fazama UV/HSO₅⁻ tretmana dolazi do porasta relativne inhibicije luminiscencije sa 33% na 61%, a potom je usledio nagli pad inhibicije na 8% pred kraj tretmana. Ovaj test je ukazao na formiranje i naknadnu razgradnju oksidacionih proizvoda, koji su bili relativno toksični prema soju *Vibrio fischeri*. Grupa autora *Montazeri i sar. (2020)* je ukazala da degradacioni nusprodukti UV/S₂O₈²⁻ procesa praktično nisu toksični prema soju *Vibrio fischeri*, što je u skladu sa rezultatima sprovedenog istraživanja. Pored navedenog, potrebno je istaći da su varijacije u pogledu toksičnog odgovora u literaturi zavisne prvenstveno od primenjenog test organizma, kao i protokola koji se koristi.

*Na osnovu predstavljenih rezultata može se zaključiti da krajnji proizvodi oksidativne degradacije 1,2,3-TCB nisu ispoljili značajniju toksičnost prema bakterijama *Vibrio fischeri*. Međutim, u pojedinim intermedijernim fazama UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻, pri početnim koncentracijama oksidanata H₂O₂, i/ili PMS od 0,3 mM, dolazi do povećanja toksičnosti prema ovom soju bakterija, verovatno kao posledica oksidativne razgradnje prirodnih organskih materija u vodi. Takođe, potrebno je napomenuti da i drugi nusprodukti, koji nisu identifikovani pri datim eksperimentalnim uslovima, mogu da doprinesu porastu toksičnosti u ranim fazama UV/H₂O₂ i/ili UV/HSO₅⁻ procesa. Rezultati biološkog testa takođe ukazuju da na inhibiciju *V. fischeri* veliki uticaj ima sastav vodenog matriksa, pri čemu je veća*

toksičnost zabeležena za matriks podzemne vode, koji karakteriše inicijalno veći sadržaj prirodnih organskih materija.

4.3. Degradacija alahlora u vodi primenom unapređenih oksidacionih procesa

Poglavlje 4.3. obuhvata prikaz dobijenih eksperimentalnih rezultata, njihovu analizu i diskusiju rezultata ispitivanja degradacije alahlora u različitim vodenim matriksima primenom direktne UV fotolize i fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa (UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻). Uticaj vodenog matriksa, kao i osnovnih procesnih parametra odabranih AOPs (koncentracija oksidanata, doze UV zračenja, pH vrednosti) na efikasnost oksidacionih procesa su prikazani u poglavljima 4.3.1. i 4.3.2. Analizirana je mogućnost primene PCA analize u cilju redukcije broja promenljivih, kao i boljeg razumevanja zavisnosti između dobijenih eksperimentalnih podataka i različitih promenljivih, što daje jasniju sliku o mehanizmu odvijanja UV/H₂O₂ i SR-AOPs tretmana (poglavlje 4.3.3). Predloženi mehanizam razgradnje alahlora je prikazan u poglavljju 4.3.5., dok je ekotoksikološka analiza vodenih matriksa pre i nakon oksidacionih tretmana data u poglavljju 4.3.6.

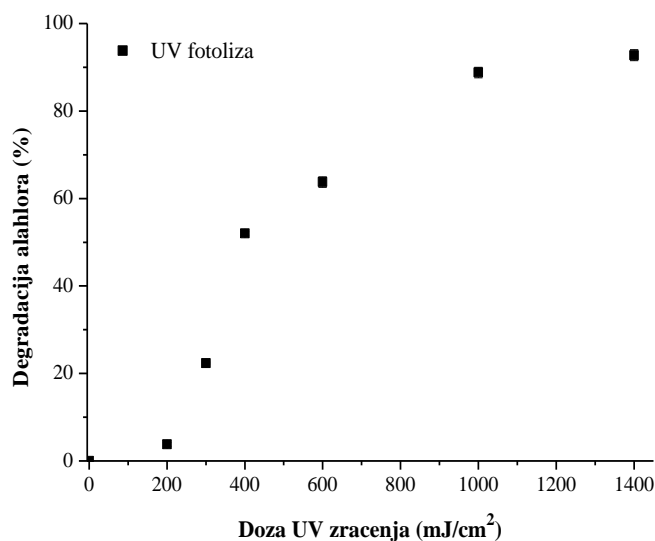
4.3.1. Degradacija alahlora u sintetičkim vodenim matriksima primenom unapređenih oksidacionih procesa

U okviru poglavlja 4.3.1. prikazani su dobijeni rezultati nakon ispitivanja degradacije alahlora u kontrolnom matriksu, bez dodatka interferirajućih agenasa, primenom direktne UV fotolize i fotohemijskih AOPs (UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻) (slično kao i kod 1,2,3-TCB). Uticaj dodatka interferirajućih agenasa (huminske kiseline i alkalitet) na efikasnost degradacije alahlora u sintetičkim vodenim matriksima primenom navedenih procesa je detaljnije prikazan u poglavljju 4.3.1.1.

UV fotoliza. Uticaj direktne UV-C fotolize na degradaciju alahlora u kontrolnom matriksu, bez dodatka intereferirajućih agenasa, prikazan je na slici 32. Dobijeni rezultati ukazuju da se primenom same UV-C fotolize postiže degradacija alahlora od 4-92%. Stepenn degradacije alahlora se povećava sa povećavanjem doze UV zračenja, pri čemu je maksimalan stepenn degradacije od 92% zabeležen nakon primene doze UV zračenja od 1400 mJ/cm².

Prema dostupnim literaturnim podacima, visoka efikasnost degradacije alahlora UV-C fotolizom može se objasniti relativno visokim kvantnim prinosom i molarnim apsorpcionim koeficijentom. Molarni apsorpcioni koeficijent alahlora na talasnoj dužini od 253,7 nm iznosi 466±18 M⁻¹ cm⁻¹ (*Feigenbrugel i sar.*, 2005). Spektri alahlora i strukturno sličnog metolahlora pokazuju dva pika koji odgovaraju π - π* prelazima karakterističnim za aromatična jedinjenja. Naime, jedan od detektovanih pikova je prilično slab (ε ~ 500-700 M⁻¹ cm⁻¹) i pozicioniran na

265 nm, dok je maksimum drugog pika detektovan na talasnoj dužini manjoj od 240 nm. Zamena $-N-CH_2-O-CH_3$ ili $-CH_2-CH_3$ grupa u molekulu alahlora sa $-N-CH(CH_3)-CH_2-O-CH_3$ i $-CH_3$ grupama, respektivno, u molekulu metolahlora, izaziva malo batohromno pomeranje: spektar metolahlora je pomeren prema većim talasnim dužinama u odnosu na alahlor. Apsorpcija zračenja talasnih dužina većih od 290 nm od strane alahlora i metolahlora može se smatrati zanemarljivom ($\epsilon \leq 5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Feigenbrugel i sar., 2005).



Slika 32. Degradacija alahlora u kontrolnom matriksu primenom direktne UV fotolize

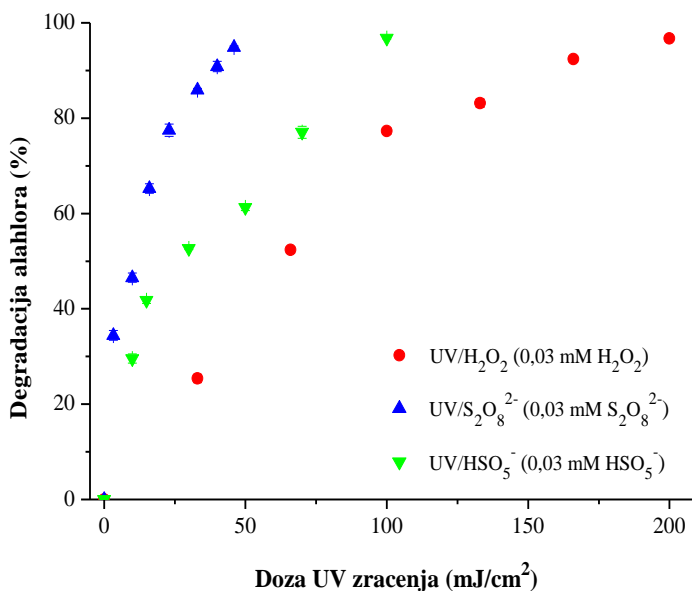
Literaturni podaci ukazuju da se kvantni prinos direktne fotolize povećava uporedo sa molarnim apsorpcionim koeficijentom, a smanjuje se sa povećanjem talasne dužine UV zračenja, pri čemu je za direktnu fotolizu alahlora na 254 nm zabeležen najveći kvantni prinos (Φ 0,095) (Wong i Chu, 2003). Na visok stepen razgradnje alahlora primenom direktne UV-C fotolize su takođe ukazali i autori Bagal i Rogate (2013). Tokom direktne UV fotolize postignuta je velika efikasnost razgradnje alahlora (93%) pri reakcionom vremenu od 15 min. i početnoj koncentraciji ispitivanog polutanta od 20 mg/l.

UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesi. Uticaj različitih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa na degradaciju alahlora u kontrolnom sintetičkom vodenom matriksu pri početnoj koncentraciji H₂O₂, PS i PMS od 0,03 mM i dozi UV zračenja u rasponu do 200 mJ/cm², u zavisnosti od primenjenog tretmana je prikazan na slici 33.

Kombinovanje vodonik-peroksida, PS i/ili PMS sa UV zračenjem značajno poboljšava razgradnju alahlora u kontrolnom matriksu, usled generisanja visoko reaktivnih radikalskih vrsta (HO[•] i SO₄^{•-}), u odnosu na UV fotolizu, uzimajući u

obzir primenjene doze UV zračenja. Efikasnost razgradnje alahlora u kontrolnom matriksu primenom AOPs opada sledećim nizom: UV/S₂O₈²⁻ (34-95%) > UV/HSO₅⁻ (30-97%) > UV/H₂O₂ (25-97%).

Maksimalna razgradnja alahlora (> 95%) u kontrolnom matriksu je postignuta primenom doza UV zračenja od 50, 100 i 200 mJ/cm² za UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ tretmane, respektivno. Shodno tome, najefikasnija degradacija alahlora od 97% je zabeležena primenom UV/S₂O₈²⁻ (0,03 mM S₂O₈²⁻; 50 mJ/cm²) tretmana, gde je pri istim reakcionim uslovima efikasnost UV/H₂O₂ procesa iznosila 50%, odn. 61% za UV/HSO₅⁻ proces. Poredeći dobijene rezultate tokom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa u odnosu na direktnu UV fotolizu uočava se superiornost dodatka oksidanata i formiranja reaktivnih radikalskih vrsta, pri čemu je doprinos UV fotolize bio neznatan (<4%).



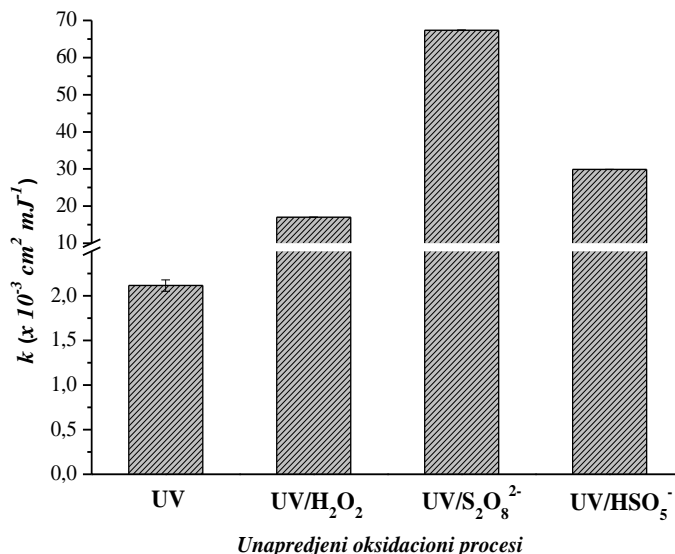
Slika 33. Degradacija alahlora u kontrolnom matriksu primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa

Na slici 34, prikazane su dobijene konstante brzine degradacije alahlora u kontrolnom matriksu primenom svih ispitivanih unapređenih oksidacionih procesa. Tokom direktne UV fotolize, kao kontrolnog procesa, k vrednost je iznosila $2,12 \pm 0,006 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ($R^2=0,988$). Značajno brža degradacija alahlora je postignuta primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs, pri čemu se k vrednost kretala u rasponu od 17×10^{-3} - $67,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ($R^2=0,944-0,994$).

U poređenju sa UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ procesom, alachlor se brže razgrađivao tokom UV/S₂O₈²⁻ procesa. Može se zaključiti da SO₄⁻ efikasnije doprinose razgradnji alahlora u odnosu na HO[•], što se može pripisati većoj brzini formiranja

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ iz persulfata ($\Phi_{\text{PS}} = 1,4 \text{ mol Einstein}^{-1}$) u odnosu na generisanje HO^{\cdot} iz vodonik-peroksida ($\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mol Einstein}^{-1}$) pri ispitivanim reakcionim uslovima.

Kao što je već napomenuto u poglavlju 4.2.1., PMS, PS i vodonik-peroksid imaju sličnu peroksidnu vezu. Bolje performanse UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa u pogledu efikasnosti razgradnje mikropolutanata u kontrolnom matriksu, u odnosu na UV/ H_2O_2 proces uglavnom se pripisuju nižoj energiji peroksidne veze persulfata, što rezultuje lakšom aktivacijom PS primenom UV zračenja u odnosu na PMS i H_2O_2 , a što je u skladu sa kvantnim prinomom ovih reakcija na talasnoj dužini od 254 nm.



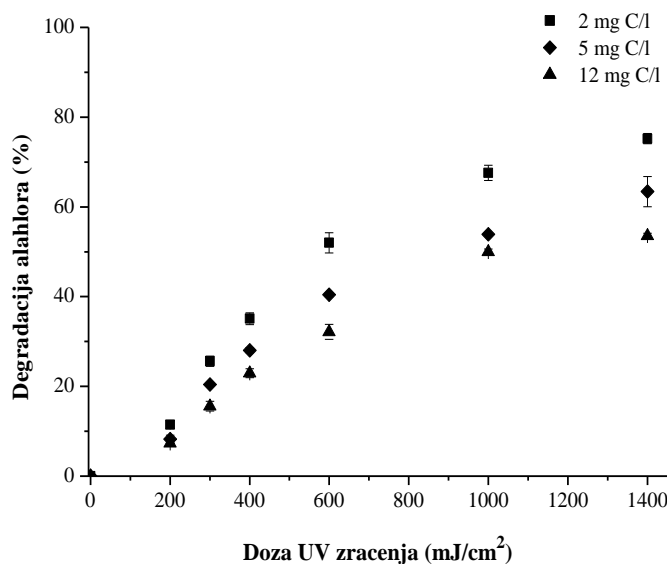
Slika 34. Konstanta brzine degradacije alahlora u kontrolnom matriksu

Različite grupe autora su ispitivale degradaciju alahlora koristeći samu UV fotolizu i njenu kombinaciju sa vodonik-peroksidom i PS (Cvetnić i sar., 2017; Djadi i Kaabar, 2020). Međutim, razgradnja alahlora primenom SR-AOPs nije još uvek dovoljno istražena. Kroz nekoliko studija je ispitivana degradacija alahlora upotrebom persulfata u kombinaciji sa nula valentnim gvožđem (Wang i sar., 2016, 2020) i persulfatom aktiviranim askorbinskom kiselinom (Hou i sar., 2020). Novija studija grupe autora Guerra-Rodríguez i sar. (2021) je ispitivala degradaciju različitih mikropolutanata uključujući i alahlor u sekundarnom efluentu aktiviranjem PMS sa UV-A zračenjem, bez prethodne korekcije pH ili dodatka gvožđa. Optimalna koncentracija peroksimonosulfata (0,1 mM) za uklanjanje različitih mikropolutanata (100 $\mu\text{g/l}$) je dovela do prosečne degradacije od 80% nakon 60 min. tretmana, pri čemu se u najvećem broju slučajeva (uključujući i alahlor) razgradnja odvijala tokom prvih 5 min. Ova grupa autora je ukazala da foto-aktivacija PMS značajno unapređuje uklanjanje većine ispitivanih jedinjenja, što je bilo od značaja i za razgradnju alahlora.

4.3.1.1. Uticaj huminskih kiselina i alkaliteta na degradaciju alahlora unapređenim oksidacionim procesima

U ovom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja uticaja huminskih kiselina, kao i neorganskih jona, hidrogenkarbonata, na razgradnju alahlora primenom direktne UV fotolize i fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa.

Uticaj huminskih kiselina. Uticaj huminskih kiselina (2-12 mg C/l DOC) na efikasnost degradacije alahlora primenom direktne UV-C fotolize (200-1400 mJ/cm²) je prikazan na slici 35. Primenom direktne UV-C fotolize stepen razgradnje alahlora u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskom kiselinom opada sledećim nizom u odnosu na matriks: HA - 2 mg C/l DOC (12-75%) > HA - 5 mg C/l DOC (8-63%) > HA - 12 mg C/l DOC (7-54%). Konstanta brzine degradacije alahlora takođe opada istim nizom: HA - 2 mg C/l ($1,05 \pm 0,001 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) > HA - 5 mg C/l ($0,747 \pm 0,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) > HA - 12 mg C/l ($0,596 \pm 0,001 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$). Ovo zapažanje se može pripisati činjenici da HA takođe apsorbuju frakciju UV-C zračenja, što rezultuje inhibitornim efektom na fotolizu alahlora, pri čemu je i brzina razgradnje smanjena do 4 puta (12 mg C/l DOC) u odnosu na razgradnju u kontrolnom matriksu (poglavlje 4.3.1).



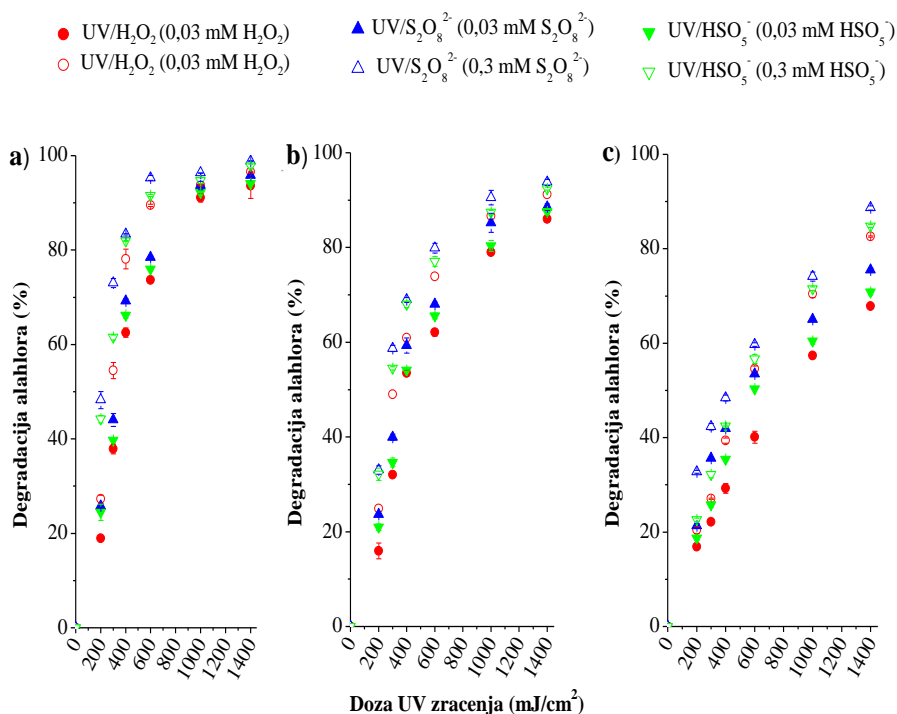
Slika 35. Uticaj huminskih kiselina na degradaciju alahlora u sintetičkoj vodi direktnom UV fotolizom

Na slici 36 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja huminskih kiselina (2-12 mg C/l DOC) na oksidativnu degradaciju alahlora primenom fotohemijskih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa (0,03-0,3 mM; 200-1400 mJ/cm²). Uopšteno posmatrano, zapažen je zanemarljiv uticaj početne koncentracije primenjenih oksidanata H₂O₂, PS i PMS na efikasnost razgradnje alahlora u

sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskom kiselinom. Najveći inhibitorski efekat na degradaciju alahlora fotohemijskim procesima ima visoka početna koncentracija HA od 12 mg C/l DOC.

U UV/H₂O₂ procesu pri nižoj početnoj koncentraciji H₂O₂ (0,03 mM) u prisustvu HA od 2 i 5 mg C/l DOC stepen razgradnje alahlora iznosio je od 16-94% i opada sa porastom sadržaja HA (12 mg C/l DOC) na maksimalnih 68%. Blagi porast efikasnosti razgradnje alahlora je postignut sa poratom početne koncentracije H₂O₂ u UV/H₂O₂ sistemu i iznosio je od 25-97% (2 i 5 mg C/l DOC), odn. 21-83% (12 mg C/l DOC).

Tokom primene SR-AOPs, takođe je primećana blaga prednost UV/S₂O₈²⁻ tretmana kao i u slučaju razgradnje 1,2,3-TCB (poglavlje 4.2.1.1) Stepenn razgradnje alahlora u matriksu sa nižim sadržajem HA (2 i 5 mg C/l DOC) tokom SR-AOPs pri početnoj koncentraciji oksidanata od 0,03 mM se kretao u rasponu od 21-96%. U matriksu sa HA od 12 mg C/l DOC, pri istim reakcionim uslovima, efikasnost razgradnje alahlora je bila od 19-76%. Sa porastom početne koncentracije PS i PMS u SR-AOPs efikasnost razgradnje alahlora u prisustvu različitog sadržaja HA opada sledećim nizom: HA 2 mg C/l DOC (44-99%) > HA 5 mg C/l DOC (32-94%) > HA 12 mg C/l DOC (23-85%).

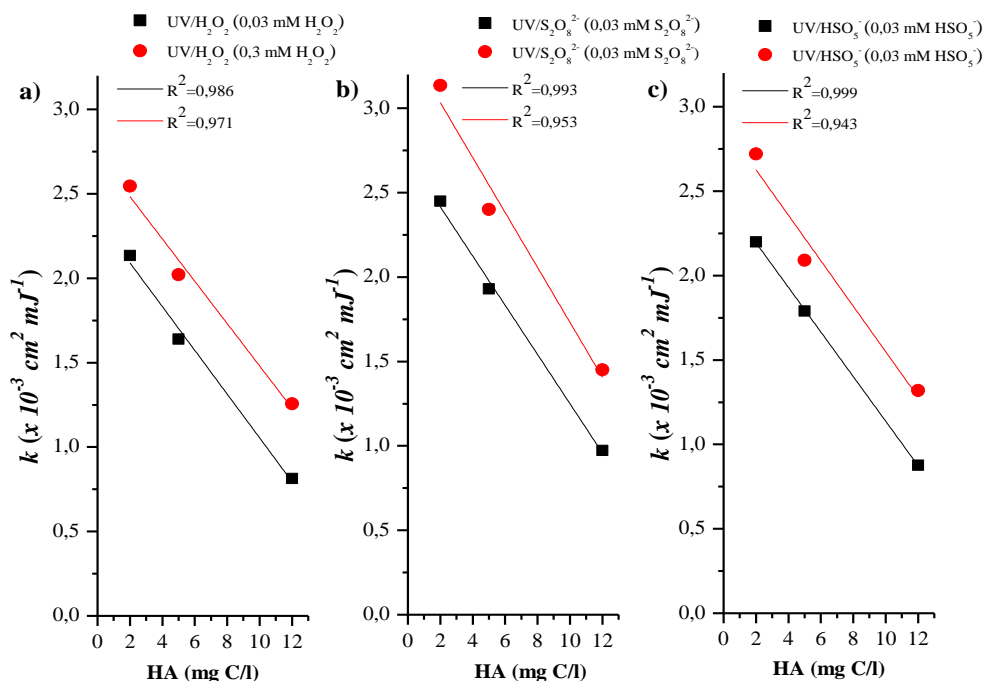


Slika 36. Uticaj huminskih kiselina pri različitim koncentracijama: (a) 2 mg C/l DOC; (b) 5 mg C/l DOC i (c) 12 mg C/l DOC na degradaciju alahlora u sintetičkoj vodi fotohemijskim UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima

Na osnovu prikazanih rezultata može se zapaziti da se visok stepen razgradnje alahlora (>90%) u matriksu sa najnižim sadržajem HA od 2 mg C/l DOC postiže već pri početnoj koncentraciji oksidanata H_2O_2 , PS i PMS od 0,03 mM i 1000 mJ/cm^2 , ili pri dozi UV zračenja od 600 mJ/cm^2 kada se primeni viša početna koncentracija oksidanata od 0,3 mM. Da bi se postigao sličan stepen razgradnje alahlora ($\geq 90\%$) u matriksu sa većom koncentracijom huminskih kiselina (5-12 mg C/l DOC) potrebno je primeniti veću početnu koncentraciju oksidanata i dozu UV zračenja (0,3 mM; $\leq 1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) tokom UV/ H_2O_2 procesa i SR-AOPs.

Razgradnja alahlora u sintetičkom vodenom matriksu je inhibirana u značajnijem stepenu u prisustvu visoke koncentracije huminskih kiselina (12 mg C/l DOC) (slika 36). Huminske kiseline deluje kao „hvatač“ HO^\bullet i $\text{SO}_4^{\bullet-}$ zbog prisustva struktura bogatih elektronima, koje stupaju u kompetitivne reakcije sa ovim elektrofilnim radikalskim vrstama (detaljnije objašnjeno u poglavlju 4.2.1.1).

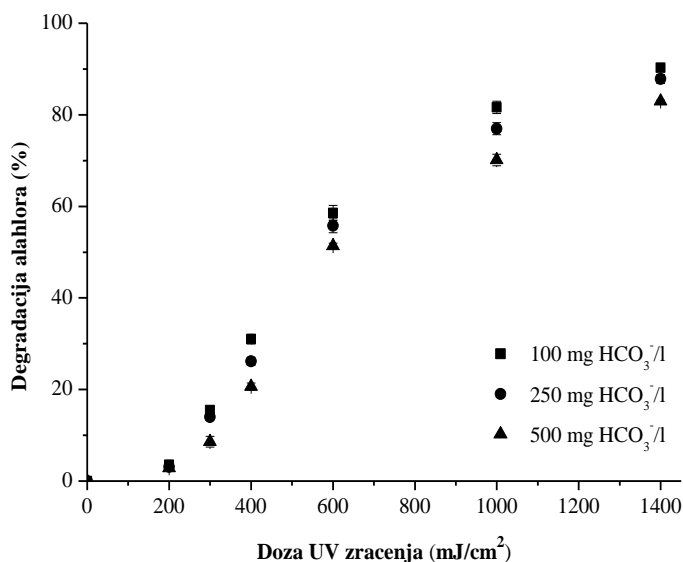
Uočena je dobra korelacija između početne koncentracije HA i k vrednosti, odn. brzine razgradnje alahlora primenom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs ($R^2 > 0,943$) (slika 37). Na osnovu k vrednosti, brzina degradacije alahlora u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskom kiselinom je opadala u sledećem nizu u odnosu na primenjene AOPs: UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV}/\text{HSO}_5^- > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, a u odnosu na početnu koncentraciju huminskih kiselina: HA - 2 mg C/l DOC > HA - 5 mg C/l DOC > HA - 12 mg C/l DOC.



Slika 37. Korelacija između konstanti brzine degradacije alahlora u sintetičkom vodenom matriksu i koncentracije huminskih kiselina tokom: (a) UV/ H_2O_2 , (b) UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i (c) UV/ HSO_5^- procesa

Pri nižoj početnoj koncentraciji oksidanata H_2O_2 , PS i/ili PMS (0,03 mM) k vrednost za UV/ H_2O_2 je iznosila od $0,814 \times 10^{-3}$ - $2,135 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$, odn. od $0,876 \times 10^{-3}$ - $2,45 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za SR-AOPs tretmane. Porast početne koncentracije primenjenih oksidanata rezultovao je povećanjem brzine razgradnje alahlora, pri čemu su k vrednosti bile u opsegu od $1,26 \times 10^{-3}$ - $3,14 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$, u zavisnosti od tretmana. Dodatak huminskih kiselina, kao interferirajućih materija, rezultovao je značajnim smanjenjem brzine razgradnje alahlora tokom svih ispitivanih AOPs u poređenju sa kontrolnim matriksom (poglavlje 4.3.1).

Uticaj alkaliteta. Uticaj hidrogenkarbonata (100-500 mg/l) na efikasnost degradacije alahlora primenom direktne UV-C fotolize ($200\text{-}1400 \text{ mJ/cm}^2$) je prikazan na slici 38. Stepenn razgradnje alahlora tokom direktne UV-C fotolize raste sa porastom doze UV zračenja, a neznatno opada sa povećanjem početne koncentracije HCO_3^- (u opsegu od 100 do 500 mg/l) i iznosio je od 4% do ~90%. Ukoliko se dobijeni rezultati uporede sa prethodnom serijom ispitivanja uočavamo manje izražen inhibitorni efekat HCO_3^- na razgradnju alahlora UV-C fotolizom u odnosu na uticaj huminskih kiselina. Konstanta brzine degradacije alahlora u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom hidrogenkarbonatima (100-500 mg/l) direktnom UV-C fotolizom se kretala u rasponu od $1,39 \times 10^{-3}$ - $1,83 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ($R^2=0,963\text{-}0,995$), sa zabeleženim neznatnim opadanjem uporedo sa porastom početne koncentracije HCO_3^- u sintetičkoj vodi.



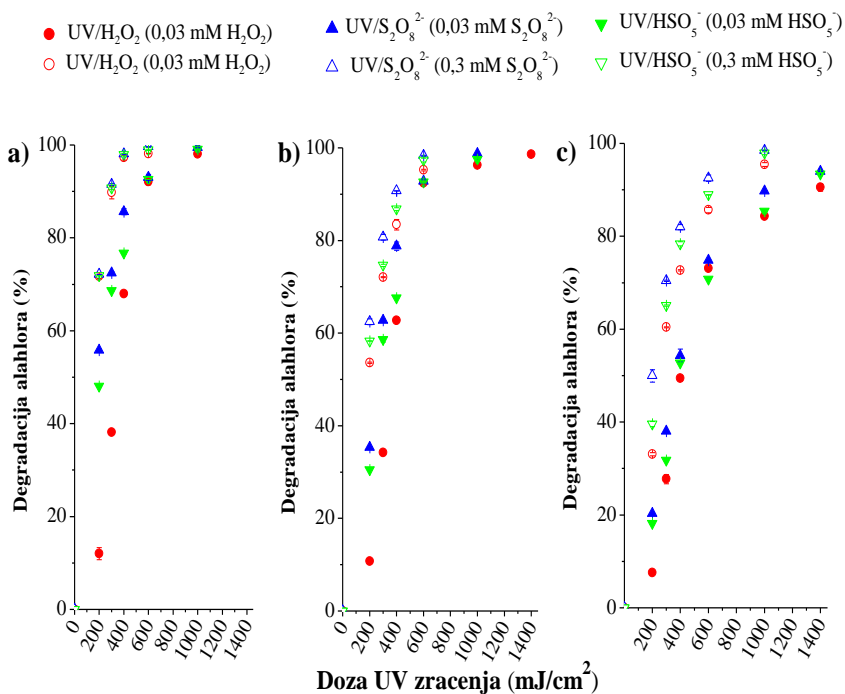
Slika 38. Uticaj hidrogenkarbonata na degradaciju alahlora u sintetičkoj vodi direktnom UV fotolizom

Rezultati ispitivanja uticaja hidrogenkarbonata na stepenn razgradnje alahlora u sintetičkoj vodi tokom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs prikazani su na slici 39. Stepenn razgradnje alahlora u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom HCO_3^- odvija se

gotovo identično tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs. Veći uticaj na stepen razgradnje alahlora primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs ima primenjena doza UV zračenja u odnosu na početne koncentracije oksidanata H₂O₂, PS i PMS, u ispitivanom opsegu za navedene procesne parametre.

Primenom niže početne koncentracije oksidanata (0,03 mM) efikasnost razgradnje alahlora u matriksu obogaćenom hidrogenkarbonatima (100-250 mg/l) se kretala u veoma sličnom opsegu tokom svih ispitivanih AOPs (sa blagom prednosti UV/S₂O₈²⁻) od ~11-98%. Sa porastom početne koncentracije HCO₃⁻ (500 mg/l) stepen razgradnje alahlora blago opada i bio je u opsegu od 8-91% za UV/H₂O₂ tretman, odn. 18-94% za SR-AOPs.

Primenom veće početne koncentracije oksidanata H₂O₂, PS i PMS (0,3 mM) tokom svih AOPs uočavamo da je gotovo potpuna razgradnja alahlora u matriksu sa nižim sadržajem HCO₃⁻ (100 i 250 mg/l) postignuta primenom doze UV zračenja od 600 mJ/cm², odn. primenom 1000 mJ/cm² u matriksu obogaćenom većom koncentracijom hidrogenkarbonata (500 mg HCO₃⁻/l). Stepen razgradnje alahlora ispitivanim UV/H₂O₂ i SR-AOPs kretao se sledećim nizom u odnosu na sintetički matriks: 100 mg HCO₃⁻/l (72-99%) > 250 mg HCO₃⁻/l (54-98%) > 500 mg HCO₃⁻/l (33-99%).

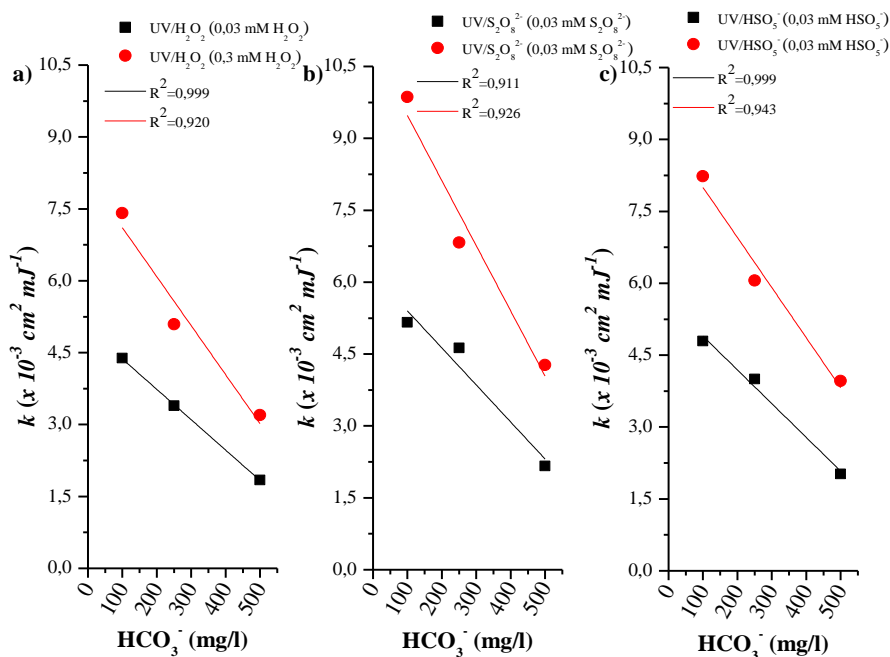


Slika 39. Uticaj hidrogenkarbonata pri različitim koncentracijama: (a) 100 mg/l, (b) 250 mg/l i (c) 500 mg/l na degradaciju alahlora u sintetičkoj vodi fotohemijskim UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima

Generalno, visok stepen razgradnje alahlora (>90%) u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenim hidrogenkarbonatima (100 i 250 mg/l) primenom svih AOPs se može postići pri nižoj početnoj koncentraciji oksidanata (0,03 mM; 600 mJ/cm²), dok je za tretman sintetičkog matriksa sa većom koncentracijom ovih jona (500 mg/l) potrebno primeniti veću koncentraciju H₂O₂, PS i PMS (0,3 mM; ≥ 600 mJ/cm²).

Na slici 40 prikazana je korelacija između vrednosti konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda i početnih koncentracija hidrogenkarbonata u sintetičkoj vodi (R² 0,92-0,99). Kinetika razgradnje alahlora u prisustvu hidrogenkarbonata se može uspešno opisati primenom modela pseudo-prvog reda (R²>0,911). Vrednosti *k* u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenim HCO₃⁻ opadale su sledećim nizom u odnosu na tretman: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂, a u odnosu na početnu koncentraciju hidrogenkarbonata: 100 mg/l > 250 mg/l > 500 mg/l.

Primenom UV/H₂O₂ procesa (0,03 mM), *k* vrednost za razgradnju alahlora se kretala u rasponu od 1,84 x 10⁻³ - 4,38 x 10⁻³ cm² mJ⁻¹, odn. od 2,02 x 10⁻³ - 5,16 x 10⁻³ cm² mJ⁻¹ primenom SR-AOPs. Sa porastom početne koncentracije oksidanata (0,3 mM) primenom svih ispitivanih AOPs uočen je porast brzine razgradnje alahlora, a *k* vrednosti su iznosile od 3,2 x 10⁻³ - 9,86 x 10⁻³ cm² mJ⁻¹, u zavisnosti od tretmana.



Slika 40. Korelacija između konstanti brzine degradacije alahlora u sintetičkom vodenom matriksu u prisustvu hidrogenkarbonata tokom (a) UV/H₂O₂, (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ procesa

Na osnovu k vrednosti, uočava se veći inhibitorni efekat huminskim kiselina (2-12 mg C/l DOC) u odnosu na hidrogenkarbonate (100-500 mg/l) na razgradnju alahlora u sintetičkim matriksima, pri koncentracijama navedenih materija relevantnim za prirodne vode. Poređenjem sa rezultatima dobijenim u kontrolnom matriksu, zapaža se da su obe ispitivane vrste ispoljile efekat „hvatača“ slobodnih radikala tokom ispitivanjem AOPs (više detalja je dato u poglavlju 4.3.1.2).

Pregledom literature je ustanovljeno da nema dovoljno podataka koji se odnose na razgradnju alahlora primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs, u prisustvu interferirajućih materija poput huminskih kiselina i hidrogenkarbonata. *Cvetnić i sar.* (2017) su sprovedli istraživanja efekata UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ tretmana za degradaciju različitih pesticida, uključujući i alahlor, u prisustvu prirodnih organskih materija. Zebeleženo je da se brzina razgradnje alahlora i diurona nije menjala u prisustvu POM. Takođe je navedeno da je uticaj POM na razgradnju pesticida manje izražen tokom UV/S₂O₈²⁻ u odnosu na UV/H₂O₂ tretman, što je u skladu sa dobijenim rezultatima.

Dobijeni rezultati ukazuju da se alahlor može efikasno razgraditi u kontrolnom matriksu direktnom UV-C fotolizom. Kombinacija UV zračenja i oksidanata, posebno PS, značajno ubrzava proces razgradnje u kontrolnom matriksu. Prisustvo huminskih kiselina i hidrogenkarbonata negativno utiče na oksidativnu razgradnju alahlora u poređenju sa efektima različitih UV/H₂O₂ i SR-AOPs postignutim u kontrolnom matriksu. Inhibitorni efekti interferirajućih materija manje su izraženi tokom SR-AOPs u odnosu na UV/H₂O₂ proces, što upućuje na veću selektivnost SO₄^{•-} radikala u odnosu na HO[•]. U prisustvu HA i HCO₃⁻ efikasnost degradacije alahlora i sledstveno kinetika razgradnje, na osnovu k vrednosti, prati sledeći trend u odnosu na tretmane: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂. Huminske kiseline su ispoljile veći inhibitorni efekat u poređenju sa hidrogenkarbonatima. Porast početne koncentracije primenjenih oksidanata tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs imao je veći značaj za razgradnju alahlora u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom huminskim kiselinama u odnosu na matriks obogaćen hidrogenkarbonatima. Ovo zapažanje se može pripisati izraženijem inhibitornom efektu huminskih kiselina prema visoko reaktivnim HO[•] i SO₄^{•-} radikalima nastalim tokom oksidacionih tretmana u odnosu na hidrogenkarbonate, u ispitivanom opsegu koncentracija ovih interferirajućih materija.

4.3.2. Degradacija alahlora u prirodnim vodama primenom unapređenih oksidacionih procesa

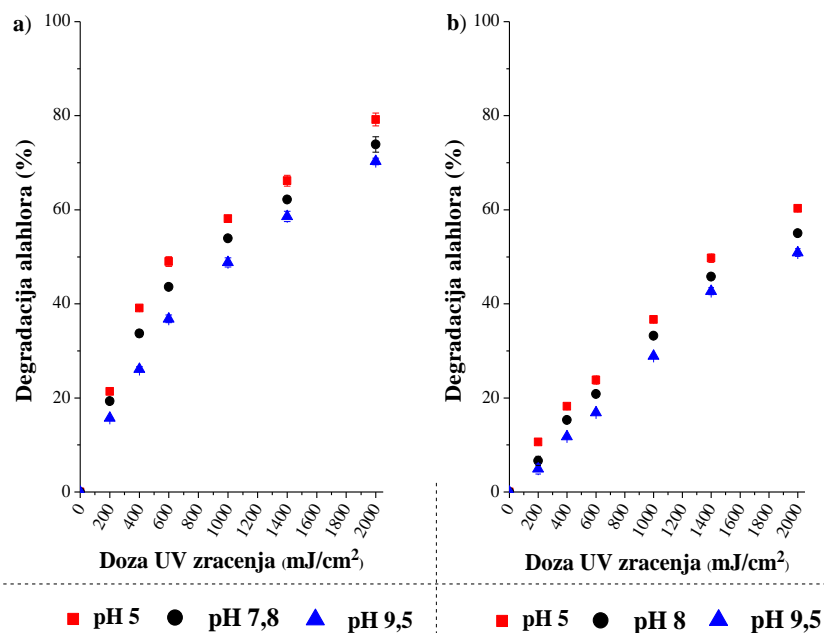
U ovom poglavlju prikazani su rezultati ispitivanja uticaja direktne UV fotolize i fotohemijskih AOPs na razgradnju alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi (karakteristike matriksa date su u poglavlju 4.1., tabela 7). Rezultati dobijeni istraživanjem publikovani su u radu autora *Molnar Jazić i sar.* (2020).

4.3.2.1. Uticaj pH vrednosti, početne koncentracije primenjenih oksidanata i doze UV zračenja

Kao što je navedeno u poglavlju 4.2.2.1., pH reakcionog rastvora ima značajnu ulogu u oksidativnoj razgradnji polutanata zbog mehanizma formiranja slobodnih radikalskih vrsta i promena u molekulu mikropolutanta od interesa. Shodno tome, pK_a vrednost za jedinjenja koja sadrže jonizujuće funkcionalne grupe jedno je od najvažnijih fizičko-hemijskih svojstva koje utiču na degradaciju slobodnim radikalima (Xiao i sar., 2020).

Uticaj pH vrednosti (5-9,5) na degradaciju alahlora u obogaćenoj površinskoj i podzemnoj vodi primenom direktne UV fotolize ($200-2000 \text{ mJ/cm}^2$) prikazan je na slici 41. pK_a alahlora iznosi 0,62 na 25°C (Mnif i sar. 2011), što rezultira negativnim naelektrisanjem molekula alahlora pri svim ispitivanim pH vrednostima.

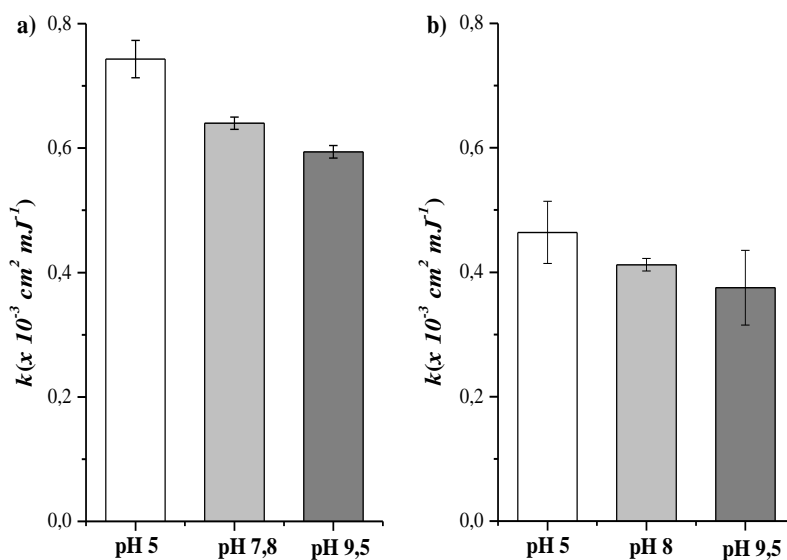
Stepen razgradnje alahlora u površinskoj vodi tokom direktne UV fotolize se kretao u opsegu od 21-80% (pH 5), 19-74% (pH 7,8) i 16-70% (pH 9,5). U podzemnoj vodi je uočena nešto niža efikasnost razgradnje alahlora primenom UV fotolize i to od 11-60% (pH 5), 7-55% (pH 8) i 5-51% (pH 9,5). Primenom direktne UV fotolize maksimalna degradacija alahlora u oba prirodna vodena matriksa je postignuta pri najvišoj primenjenoj dozi UV zračenja od 2000 mJ/cm^2 i pH 5. Sa povećanjem pH vodenog matriksa na 9,5 dolazi do neznatnog smanjenja efikasnosti fotodegradacije alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi.



Slika 41. Degradacija alahlora direktnom UV fotolizom u: (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi

Dobijene vrednosti konstante brzine degradacije alahlora UV fotolizom u površinskoj i podzemnoj vodi su prikazane na slici 42. Brzina razgradnje alahlora u površinskoj vodi, na osnovu k vrednost, kretala se u opsegu od $0,594 \times 10^{-3} - 0,743 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$, odn. od $0,375 - 0,464 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ u podzemnoj vodi i opada sa povećanjem pH u opsegu 5-9,5. Dobijeni rezultati ukazuju da se razgradnja alahlora u prirodnim vodenim matriksima odvija 4-6 puta sporije u poređenju sa kontrolnim matriksom.

Na slikama 43 i 44, prikazani su rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti na degradaciju alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi primenom fotohemijskih AOPs. Dodatak oksidanata H_2O_2 , PS ili PMS značajno poboljšava degradaciju alahlora u prirodnim vodenim matriksima u odnosu na samu UV fotolizu. Efikasnost razgradnje alahlora u oba vodena matriksa opada sledećim trendom: $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^- > \text{UV}/\text{HSO}_5^- > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ na pH 5 i 7,8-8, odnosno $\text{UV}/\text{HSO}_5^- > \text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-} > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ na pH 9,5. Shodno tome, maksimalna degradacija alahlora (~99%) u prirodnim vodenim matriksima je postignuta u kiseljoj sredini tokom $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, dok je UV/HSO_5^- proces bio najefikasniji u baznoj sredini.

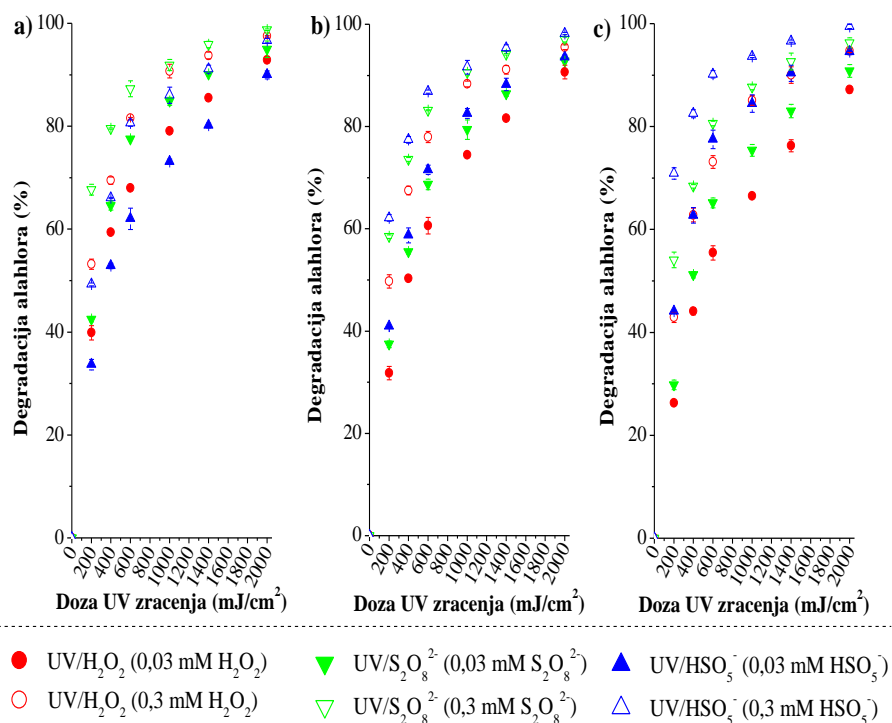


Slika 42. Konstanta brzine degradacije alahlora u (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi primenom direktne UV fotolize

Stepen razgradnje alahlora u površinskoj vodi na pH 5 i 7,8, početnoj koncentraciji oksidanata od 0,03 mM i dozi UV zračenja od 200-2000 mJ/cm², tokom sva tri ispitivana AOPs se kretao u opsegu od 32-95%. Porast početne koncentracije primenjenih oksidanata H_2O_2 , PS i PMS na 0,3 mM, pri istim pH vrednostima i dozama UV zračenja, rezultovao je daljim povećanjem efikasnosti razgradnje alahlora, od 50-99%. U baznoj sredini uočava se blagi porast stepena razgradnje alahlora UV/HSO_5^- procesom, gde je efikasnost razgradnje bila od 44-95% i 71-99% pri početnoj koncentraciji PMS od 0,03 i 0,3 mM, redom. Primena

UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesa u baznoj sredini rezultovala je blagim padom stepena razgradnje alahlora, u opsegu od 26-87% (0,03 mM) i 43-96% (0,3 mM) u odnosu na tretmane sprovedene na pH 5-7,8.

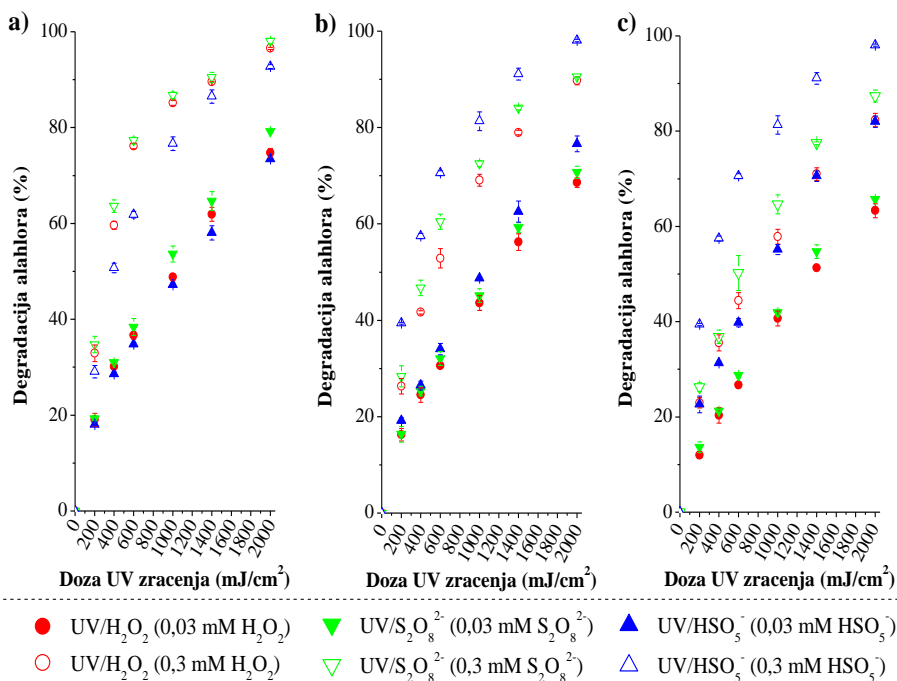
Početna koncentracija primenjenih oksidanata H₂O₂, PS i PMS⁻ u fotohemijским AOPs ima značajniji uticaj na stepen razgradnje alahlora u podzemnoj vodi (slika 43) u odnosu na površinsku vodu. Tokom sva tri ispitivana AOPs (pH 5 i 8; 0,03 mM oksidanta i 200-2000 mJ/cm²) stepen razgradnje alahlora je bio u opsegu od 16-79%. Uporedo sa porastom početne koncentracije oksidanata (0,3 mM) povećala se i efikasnost razgradnje alahlora (26-98%). Tretmanom podzemne vode u baznoj sredini (pH 9,5) zabeležen je pad efikasnosti razgradnje alahlora UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesima na 12-63% (0,03 mM) i 23-87% (0,3 mM). Suprotno tome, veća efikasnost razgradnje alahlora UV/HSO₅⁻ procesom zabeležena je u baznoj sredini u odnosu na proces izveden pri nižim pH, i iznosila je od 23-82% i 40-99% pri početnoj koncentraciji PMS od 0,03 i 0,3 mM, redom.



Slika 43. Uticaj pH vrednosti na degradaciju alahlora u površinskoj vodi primenom fotohemijских AOPs: (a) pH 5, (b) pH 7,8 i (c) pH 9,5

Generalno, stepen degradacije alahlora $\geq 90\%$ u površinskoj vodi je postignut primenom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs pri svim ispitivanim pH vrednostima i koncentracijama oksidanata. U slučaju tretmana podzemne vode, više od 90% degradacije alahlora zapaženo je primenom UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ procesa u kiseloj sredini (pH 5), kada je primenjena veća početna koncentracija oksidanata i doza UV

zračenja (0,3 mM; 1400 mJ/cm²). Najefikasnija degradacija alahlora u podzemnoj vodi u baznoj sredini (pH 9,5) postignuta je primenom UV/HSO₅⁻ procesa. Uticaj početne koncentracije oksidanata na efikasnost razgradnje alahlora je izraženiji u tretmanu podzemne vode u odnosu na površinsku vodu, ukazujući na veći inhibitorni efekat vodenog matriksa sa većim sadržajem POM i većim alkalitetom.



Slika 44. Uticaj pH vrednosti na degradaciju alahlora u podzemnoj vodi primenom fotohemijskih AOPs: (a) pH 5, (b) pH 8 i (c) pH 9,5

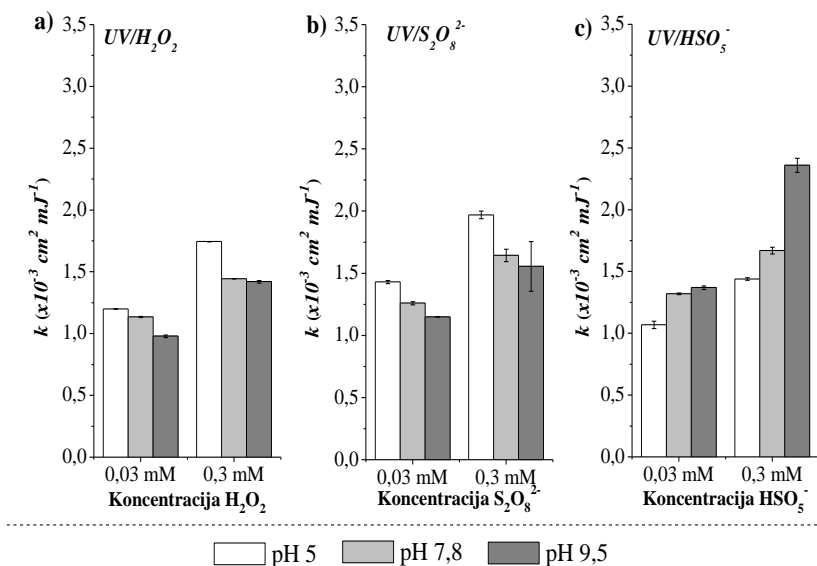
Opšti mehanizam formiranja visoko reaktivnih slobodnih radikala (HO[•] i SO₄^{•-}) u prisustvu oksidanata i UV zračenja je dat u poglavljima 2.2.1.2. (reakcija 6 i 2.2.1.3. (reakcije 31-32). Razgradnja alahlora u UV/H₂O₂ sistemu putem HO[•] posredovane oksidacije smanjuje se sa povećanjem pH vrednosti. Ovaj rezultat može biti objašnjen na više načina. Standardni redoks potencijal HO[•] je veći u kiseloj sredini nego baznoj. Smanjenje stepena razgradnje alahlora sa povećanjem pH može biti povezano sa disocijacijom H₂O₂ u baznoj sredini do hidroperoksidnog anjona, koji može delovati i kao „hvatač“ HO[•] (dato u poglavlju 4.2.2.1). Dodatno, pri višim pH vrednostima, HO[•] može disosovati i lako reagovati sa hidroksidnim jonima produkujući O⁻ sa manjim oksidacionim potencijalom (Lee i sar., 2021). Zbog svega navedenog, efikasnost razgradnje alahlora UV/H₂O₂ procesom je veća u kiseloj u odnosu na baznu sredinu.

Nasuprot tome, SO₄^{•-} se generiše fotolizom persulfata tokom UV/S₂O₈²⁻ procesa, a rezultujući SO₄^{•-} može dalje reagovati sa OH⁻ i molekulom vode formirajući HO[•], kao sekundarne radikalske vrste u baznim uslovima. Rezultati dobijeni primenom

UV/S₂O₈²⁻ procesa se mogu objasniti promenom zastupljenosti dominantnih radikalskih vrsta, kao i njihovog redoks potencijala sa porastom pH. SO₄^{•-} je dominantan u kiselim uslovima (pH < 7), SO₄^{•-} i HO[•] koegzistiraju pri neutralnim uslovima, dok je HO[•] je dominantan u baznoj sredini (pH > 11) (poglavlje 4.2.2.1).

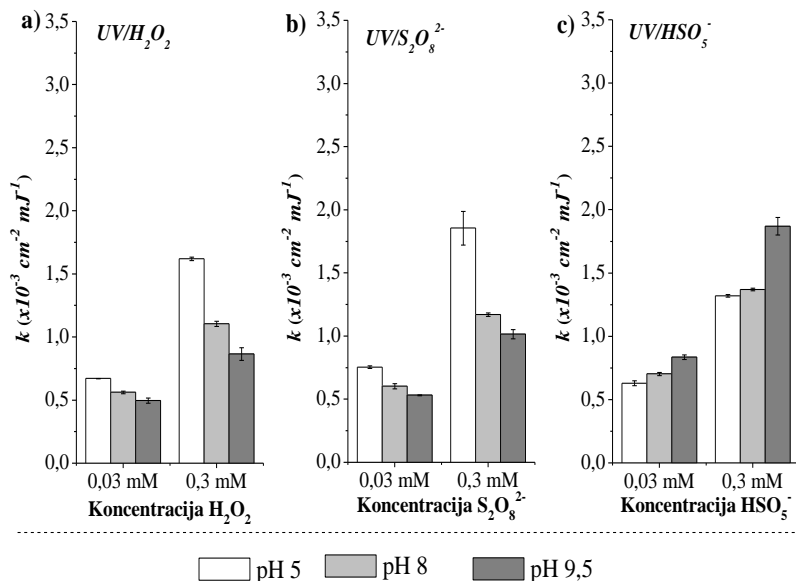
Efikasnost razgradnje alahlora UV/HSO₅⁻ procesom povećava se sa porastom pH, što se može pripisati molarnom apsorpcionom koeficijentu peroksimonosulfata, koji je značajno zavisen od pH sredine (dato u poglavlju 4.2.2.1).

Na slikama 45 i 46 prikazane su konstante brzine degradacije alahlora u prirodnim vodenim matriksima primenom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs. Brzina razgradnje alahlora primenjenim AOPs opada sledećim nizom: UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ na pH 5, odnosno: UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ na pH 8-9,5.



Slika 45. Konstante brzine degradacije alahlora u obogaćenoj površinskoj vodi primenom: (a) UV/H₂O₂; (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ procesa

Vrednosti k koje opisuju brzinu razgradnje alahlora primenjenim AOPs, u površinskoj vodi bile su u opsegu od $0,979 \times 10^{-3}$ - $1,43 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (0,03 mM), odn. od $1,42 \times 10^{-3}$ - $2,36 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (0,3 mM). Brzina degradacije alahlora je manja u podzemnoj vodi u odnosu na površinsku, a k vrednosti su bile u opsegu od $0,497 \times 10^{-3}$ - $0,836 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (0,03 mM), odn. od $0,866 \times 10^{-3}$ - $1,87 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (0,3 mM), u zavisnosti od primenjenog tretmana. Dodatak vodonik-peroksida, persulfata ili peroksimonosulfata vodi povećanju brzine degradacije alahlora unapređenim oksidacionim procesima u odnosu na razgradnju direktnom UV fotolizom, što se može pripisati fotolitičkoj dekompoziciji primenjenih oksidanata i generisanju HO[•] i/ili SO₄^{•-}.



Slika 46. Konstante brzine degradacije alahlora u obogaćenoj podzemnoj vodi primenom: (a) UV/H₂O₂; (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ procesa

Dobijeni rezultati ukazuju da pH ima veliki uticaj na efikasnost razgradnje alahlora primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs, što se može pripisati uticaju pH na mehanizam fotohemijske dekompozicije primenjenih oksidanata, distribuciji i formiranju reaktivnih radikala, sa pH-zavisnim promena u oksidacionom potencijalu. Efikasnost razgradnje i sledstveno brzina razgradnje alahlora u obogaćenoj površinskoj i podzemnoj vodi opada sledećim nizom: UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ na pH 5, odnosno: UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻ > UV/H₂O₂ na pH 8-9,5. Tretmanom površinske vode primenjivanim AOPs može se postići visok stepen razgradnje alahlora u vodi (>90%) pri svim ispitivanim koncentracijama oksidanata, dozi UV zračenja od 1400 mJ/cm² i pH u opsegu 5-9,5, dok je za potpunu razgradnju alahlora u podzemnoj vodi bilo potrebno primeniti veću početnu koncentraciju oksidanata (H₂O₂, PS i/ili PMS).

4.3.2.2. Uticaj vodenog matriksa

Kao što je već napomenuto u poglavlju 4.2.2.3., prirodno prisutni „hvatači“ u površinskoj i podzemnoj vodi, poput POM i neorganskih jona mogu dovesti do smanjenja stepena razgradnje ciljnih polutanata tokom unapređenih oksidacionih tretmana. Shodno tome, očekivano je da sastav vodenog matriksa ima određeni uticaj na degradaciju alahlora primenom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs.

Inhibitorni efekat vodenog matriksa podzemne vode je izraženiji u odnosu na površinsku vodu, sa značajnim razlikama u brzini razgradnje alahlora u odnosu na kontrolni sintetički vodeni matriks. Brzina razgradnje alahlora (na osnovu određenih

konstanti brzine degradacije pseudo-prvog reda) opada sledećim nizom u odnosu na matriks: kontrolni matriks > sintetički matriks obogaćen hidrogenkarbonatima (100 mg/l > 250 mg/l > 500 mg/l) > sintetički matriks obogaćen huminskim kiselinama (2 mg C/l DOC > 5 mg C/l DOC > površinska voda (2,83±0,12 mg C/l DOC; 2,10±0,10 l m⁻¹ mg⁻¹ SUVA) > podzemna voda (6,74±0,65 mg C/l DOC; 5,05±0,75 l m⁻¹ mg⁻¹ SUVA) ~ 12 mg C/l DOC.

Manja brzina degradacije alahlora u podzemnoj vodi u odnosu površinsku vodu, verovatno je posledica prisustva POM hidrofobnije prirode, sa znatno više konjugovanih dvostukih veza, koje ispoljavaju izraženiji inhibitorni efekat. Brzina reakcija POM sa HO[•] (2,23 × 10⁸ M⁻¹ s⁻¹) veća je u odnosu na brzinu reakcija sa SO₄^{•-} (6 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹) (Ding i sar., 2020), što je rezultovalo manje izraženim inhibitornim efektom POM na razgradnju alahlora u vodi prvenstveno tokom UV/S₂O₈²⁻ procesa. Detaljniji uvid o uticaju huminskih kiselina i hidrogenkarbonata, kao dominantnih „hvatača“ slobodnih radikala, na razgradnju alahlora primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs dat je u poglavlju 4.3.1.2.

Slobodni hidroksil i sulfatni radikali takođe mogu reagovati sa neorganskim konstituentima prirodnih voda, poput nitrata, sulfata, fosfata i hlorida, što dovodi do odvijanja tzv. kompetitivnih reakcija. U poglavlju 4.2.2.3., prema dostupnim literaturnim podacima, navedeno je da se uticaj nitrata i sulfata može zanemariti, zbog malih brzina reakcija sa HO[•] i SO₄^{•-} ili malih koncentracija određenih neorganskih jona, pri kojima generalno ne dolazi do ispoljavanja značajnijeg inhibitornog efekta. Na primer, nekoliko studija je ukazalo da ne dolazi do negativnog uticaja hlorida na efikasnost AOPs ukoliko su prisutni u koncentracijama nižim od 354,5 mg/l.

Veći inhibitorni efekat na razgradnju alahlora ispitivanim AOPs zabeležen je za matriks podzemne vode, sa većim sadržajem POM hidrofobnije prirode i većim alkalitetom u odnosu na površinsku vodu. U odnosu na karakteristike svih ispitivanih vodenih materiksa brzina razgradnje alahlora opada sledećim nizom: kontrolni matriks > sintetički matriks obogaćen hidrogenkarbonatima (100 mg/l > 250 mg/l > 500 mg/l) > sintetički matriks obogaćen huminskim kiselinama (2 mg C/l DOC > 5 mg C/l DOC > površinska voda (2,83±0,12 mg C/l DOC; 2,10±0,10 l m⁻¹ mg⁻¹ SUVA) > podzemna voda (6,74±0,65 mg C/l DOC; 5,05±0,75 l m⁻¹ mg⁻¹ SUVA) ~ 12 mg C/l DOC). Na osnovu sadržaja POM, ukupnog alkaliteta, kao i podataka dostupnih u literaturi vezanih za inhibitorne efekte ostalih u vodi prisutnih neorganskih anjona, može se pretpostaviti da ostali prirodno prisutni „hvatači“ slobodnih radikala nisu odgovorni za značajnije ispoljavanje inhibitornog efekata na razgradnju alahlora u prirodnim vodenim matriksima.

4.3.3. Primena PCA analize u interpretaciji rezultata razgradnje alahlora unapređenim oksidacionim procesima

Eksperimentalni podaci o razgradnji alahlora u prirodnim vodenim matriksima dobijeni tokom primene fotohemijskih oksidacionih UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa su podvrgnuti PCA analizi u cilju redukcije dimenzionalnosti

skupa podataka. Originalni skup podataka za svaki matriks (površinska i podzemna voda) je organizovan u 108 redova i 4 kolone, tako da svaki red odgovara procentu razgradnje alahlora i eksperimentalnim uslovima (početna koncentracija oksidanata H₂O₂, PS i PMS; pH vrednost i doza UV zračenja) pri kojim je dobijen odgovarajući rezultat. PCA analiza je smanjila dimenzionalnost skupa podataka na tri glavne komponente (PC1, PC2 i PC3), čiji je procenat ukupne varijabilnosti prikazan u tabeli 11. Prve tri glavne komponente (PC1, PC2, PC3) činile su oko 96,9-98,65% ukupne varijabilnosti unutar originalnog skupa podatakata za površinsku i podzemnu vodu. Prva komponenta (PC1) je najviše korelisana sa promenljivima u oba vodena matriksa i iznosila je od 46,9-48,65% od ukupne varijabilnosti, a druga (PC2) i treća komponenta (PC3) 25% (tabela 10). Grafičko poređenje sva tri fotohemijaska oksidaciona procesa primenjena za razgradnju alahlora u oba prirodna vodena matriksa je prikazano u vidu novog koordinantnog sistema između PC1 i PC2, kao i PC1 i PC3 (slika 47).

Tabela 11. Ukupna varijabilnost i faktorsko opterećenje za prve tri multivarijacione komponente

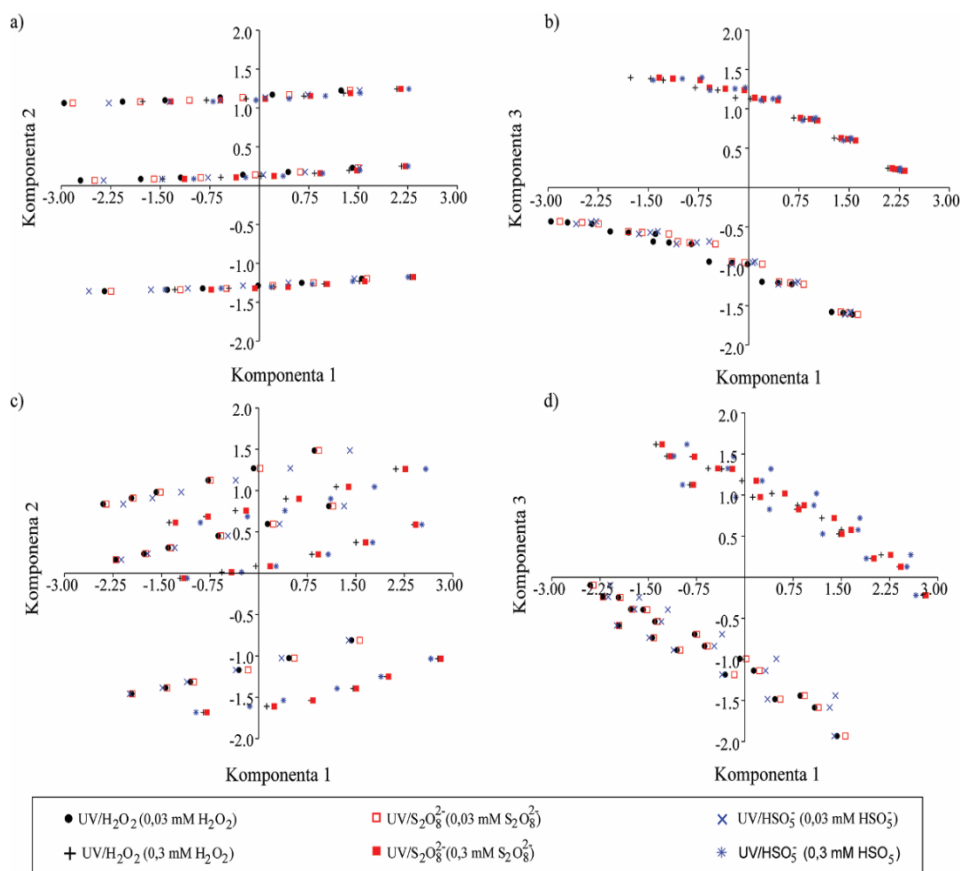
Faktorsko opterećenje (eng. factor loading)	Površinska (rečna voda)			Podzemna voda		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
<i>Nezavisne promenljive</i>	46,9%	25,0%	25,0%	48,65%	25,0%	25,0%
Stepen degradacije	0,707	3,66x10 ⁻⁵	0,003	0,707	-9,50 x10 ⁻⁵	-0,0003
Inicijalna koncentracija oksidanata	0,281	0,010	0,918	0,351	-0,112	0,861
pH vrednost	-0,039	0,998	0,013	-0,099	0,968	0,207
Doza UV zračenja	0,648	0,056	-0,397	0,606	0,224	-0,465

Rezultati PCA analize ukazuju da je postignuto jasnije razdvajanje varijabli (npr. različitih oksidanata) u podzemnoj nego u površinskoj vodi. U obe vode, separacija duž PC1 je izvedena prema dozi UV zračenja, sa vrednostima faktora opterećenja od 0,648 i 0,606 za površinsku i podzemnu vodu, redom. PC1 čini skoro 50% ukupne varijabilnosti u skupu podataka, što ukazuje da doza UV zračenja ima značajan uticaj na proces razgradnje alahlora.

Na slici 47a,c može se videti da su eksperimentalni podaci prema PC2 osi podeljeni u tri grupe, pri čemu svaka grupa odgovara ispitivanoj pH vrednosti sa faktorom opterećenja za ovu promenljivu na PC2 > 0,95 za oba vodena matriksa. Ukoliko se pozovemo na dobijen faktor opterećenja za inicijalnu koncentraciju oksidanata na PC2 osi, možemo zaključiti da koncentracija oksidanata ima značajniji uticaj tokom razgradnje alahlora u podzemnoj nego u površinskoj vodi. Ovo zapažanje je takođe potvrđeno i tokom ispitivanja efikasnosti razgradnje alahlora (poglavlje 4.3.2.2). Dodatno, grafički prikaz podzemne vode (slika 47c)

ukazuje da unutar svake pH vrednosti dolazi do razdvajanja eksperimentalnih podataka duž PC2 ose na nižu i višu početnu koncentraciju primenjenih oksidanata, dok ovaj slučaj nije primećen u površinskoj vodi (slika 47a).

Klasifikacija eksperimentalnih podataka u novi koordinatni sistem PC1-PC3 je prikazana na slici 47b,d. Kao što se vidi, duž PC3 ose incijalna koncentracija oksidanata H_2O_2 , PS i PMS je pokazala najznačajniji uticaj na ukupnu varijabilnost, što potvrđuju i dobijeni faktori opterećenja 0,918 za površinsku, odn. 0,861 za podzemnu vodu. Pored toga, ostale promenljive (poput doze UV zračenja i pH vrednosti) duž PC3 ose su bile manje značajne na osnovu dobijenog faktora opterećenja u odnosu na početnu koncentraciju oksidanata.



Slika 47. Primena statističkog PCA modela za interpretaciju podataka razgradnje alahlora u: (a i b) površinskoj i (c i d) podzemnoj vodi primenom procesa oksidacije

Upotreba PCA analize za procenu uticaja pH, početne koncentracije oksidanata i doze UV zračenja na efikasnost UV/H₂O₂ i SR-AOPs za razgradnju alahlora u prirodnim vodenim matriksima je potvrdila dobijene eksperimentalne podatke i ukazala da promena procesnih promenljivih ima značajniji uticaj na tretman podzemne vode. Dobijen faktor opterećenja (>0,6) u PCA analizi ukazuje da najviši

uticaj na razgradnju alahlora ima doza UV zračenja, potom početna koncentracija oksidanata i pH vrednost.

4.3.4. Razvoj prediktivnog modela za razgradnju alahlora unapređenim oksidacionim procesima

Na osnovu predstavljenih rezultata u prethodnim poglavljima vidno su primećeni različiti efekti tokom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ oksidacionih procesa, pri čemu su razvijena tri modela za predviđanje procenta razgradnje alahlora (Y) u površinskoj i podzemnoj vodi (korišćeni su dobijeni podaci prikazani u poglavlju 4.3.2). Detaljniji opis prediktivnog modela za ispitane AOPs zasnovane na UV zračenju je dat u poglavlju 4.2.4., koji je primenjen za predviđanje stepena razgradnje strukturno različitog polutanta 1,2,3-TCB. Opšti oblik modela je dat u izrazu 70 (poglavlje 4.2.4), dok su odgovarajući koeficijenti dati u tabeli 12. Prikazani rezultati u ovom poglavlju su publikovani u radu autora *Molnar Jazić i sar.* (2020).

Tabela 12. Standardizovani regresioni koeficijenti, β , za prediktivni model razgradnje alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi

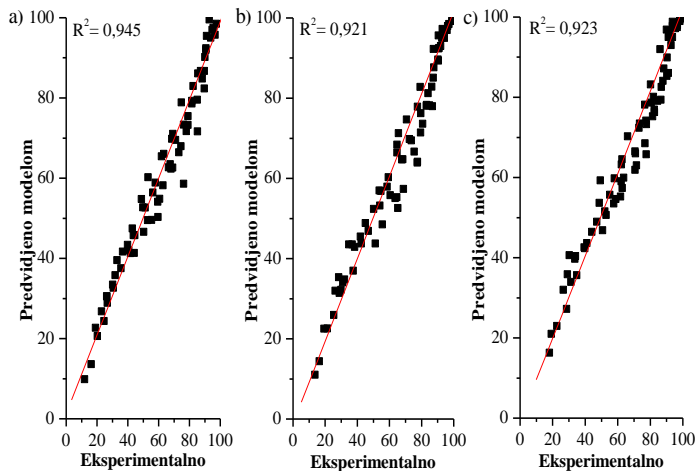
AOPs	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	R ^{2*}
UV/H ₂ O ₂	40,2014	-0,057	-0,057	64,7112	-2,84451	1,8376	0,945
UV/S ₂ O ₈ ²⁻	37,0817	-0,05844	-0,05844	80,3844	-2,55847	1,97089	0,921
UV/HSO ₅ ⁻	15,5554	-0,06453	-0,06453	75,0021	1,48807	1,86857	0,923

* Dobijeni koeficijent determinacije između eksperimentalnih rezultata i predviđenih modelom (slika 47)

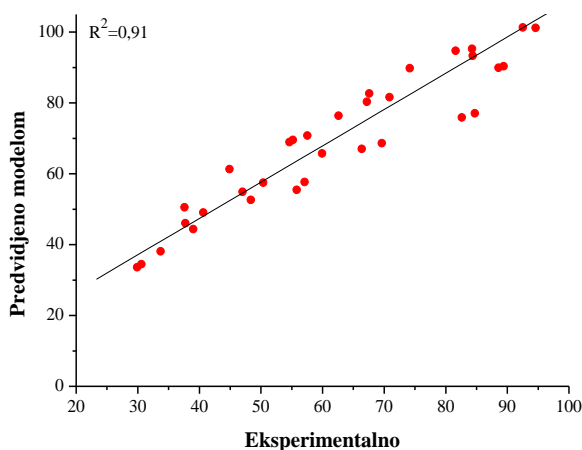
Dobijeni eksperimentalni podaci su prikazani u odnosu na vrednosti predviđene modelima (slika 48), pri čemu je na osnovu koeficijenta determinacije (R² od 0,921-0,945) zapažena dobra korelacija. Visoki koeficijenti determinacije tokom ispitivanih UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs ukazuje da se prediktivni model može uspešno koristiti za predviđanje odgovora zavisne promenljive (Y), tj. efikasnosti stepena razgradnje alahlora, u opsegu ispitivanih procesnih promenljivih (sadržaj ukupnih organskih materija; ukupan alkalitet; početna koncentracija oksidanata H₂O₂, S₂O₈²⁻ i HSO₅⁻; pH vrednost i doza UV zračenja). Primećena odstupanja između eksperimentalno dobijenih podataka i vrednosti prediktivnog modela mogu biti posledica inhibitorynog efekta drugih sastojaka prirodnih voda, koji nisu uključeni u model, kao i razlika u mehanizmu oksidacije tokom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOP pri različitim pH uslovima.

Dodatno, zbog složenosti matriksa prirodnih voda, predloženi prediktivni matematički model je potrebno dalje testirati i eventualno prilagoditi nakon analize na više različitih voda. Shodno tome, predloženi matematički model za procenu

efikasnosti razgradnje alahlora takođe je ispitivan u sintetičkoj vodi obogaćenoj huminskim kiselinama ($5,8 \pm 0,2$ mg C/l, TOC) i hidrogenkarbonatima (250 mg/l) pri pH ~ 7 (identično kao i kod 1,2,3-TCB, poglavlje 4.2.4). Grafički prikaz validacije prediktivnog modela za razgradnju alahlora u sintetičkoj vodi dat je na slici 49.



Slika 48. Poređenje eksperimentalnih rezultata i vrednosti dobijenih primenom prediktivnog modela za: (a) UV/H₂O₂, (b) UV/S₂O₈²⁻ i (c) UV/HSO₅⁻ fotohemijske procese



Slika 49. Potvrda modela- korelacija između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti modelom za razgradnju alahlora u sintetičkom vodenom matriksu primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa

Kao što vidimo, koeficijent determinacije ($R^2=0,91$) ukazuje da se prediktivni model može koristiti za predviđanje odgovora zavisne promenljive u opsegu ispitivanih koncentracija i procesnih parametara.

Multivarijantne analize, poput razvoja prediktivnih modela, prema dostupnoj literaturi nisu intenzivno ispitivane ili primenjene u eksperimentima fotodegradacije organskih polutanata. Međutim, grupa autora *Djadi i Kaabar* (2020) je sproveda istraživanje procene učinka kinetičkog modela koji predviđa degradaciju alahlora u sintetičkoj vodi u prisustvu hidrogenkarbonata ili podzemnoj vodi koja sadrži poznate koncentracije karbonatnih vrsta i POM, primenom UV/H₂O₂ procesa. Za validaciju modela koristili su eksperimentalne podatke dobijene u studiji *Song i sar.* (2008). Dobijeni rezultati u ovoj studiji su pokazali da je razvijeni model tačno predvideo kinetiku razgradnje alahlora opisane modelom pseudo-prvog reda. Pored toga, u ovoj studiji razvijeni model je pokazao da može tačno predvideti sledeće: (i) optimalnu koncentraciju H₂O₂ za razgradnju alahlora i inhibicioni efekat H₂O₂ pri koncentracijama iznad optimalne vrednosti; (ii) pH efekat i (iii) efekat doze UV zračenja pri različitom intenzitetu.

Razumevanje najvažnijih procesnih promeljivih, kao i sastava vodenog matriksa, na efikasnost procesa fotodegradacije koji obuhvata HO[•] i SO₄^{•-}, imaju značajnu ulogu kako prilikom dizajna eksperimenata, tako i za tumačenje rezultata. Shodno tome, dobijeni rezultati ukazuju da se predloženi prediktivni matematički model može uspešno primeniti za predviđanje efikasnosti stepena razgradnje alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi. Ovim modelom je potvrđeno da sve ispitivane nezavisno promenljive (sadržaj organske materije, ukupan alkalitet, početna koncentracija primenjenih oksidanata, pH vrednost, doza UV zračenja) u velikoj meri utiču na ukupnu zavisnu promenljivu odn. odgovor ili stepen razgradnje alahlora.

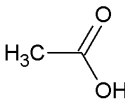
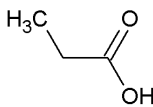
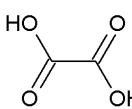
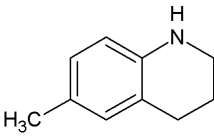
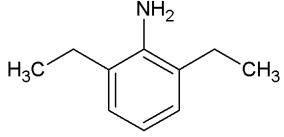
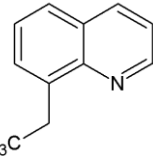
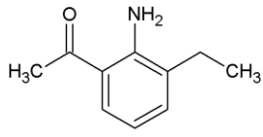
4.3.5. Identifikacija nusprodukata razgradnje alahlora i prirodnih organskih materija

Fotorazgradnja alahlora. Nusprodukti razgradnje alahlora su analizirani u ultračistoj dejonizovanoj vodi (kontrolnom matiksu) nakon primene UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs pri neutralnoj pH (7,2±0,2). U slučaju AOPs na bazi sulfatnih radikala, pri navedenim uslovima, obe radikalske HO[•] i SO₄^{•-} vrste koegzistiraju, što omogućava bolji uvid u njihove međusobne efekte na ukupan mehanizam oksidacije alahlora i POM. Strukture nastalih nusprodukata fotodegradacije alahlora primenom UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa su date u tabeli 13, a na slici 50 je prikazan predloženi mehanizam razgradnje.

Detektovani 2,6-dietilbenzenamin nastaje raskidanjem veza i odvajanjem *N*-metoksimetil i *N*-hloracetyl grupe sa molekula alahlora (1). *Bhoi i Mishra* (2018) su takođe ukazali da dolazi do nastajanja istog produkta (*m/z* 149) usled oksidativnog dehlorisiranja, demetilacije i uklanjanja -COCH₂OH grupe fotokaličkom degradacijom alahlora u prisustvu HO[•]. *Katsumata i sar.* (2006) su takođe ukazali da oksidacija alahlora u prisustvu HO[•] generisanih tokom UV/Fe(II)-citrat/H₂O₂ procesa rezultuje eliminacijom alkilne grupe i atoma hlora. Zabeležena dalja ciklizacija i formiranje 8-etilhinolina (2) i 1,2,3,4-tetrahidro-6-metilhinolina (3) verovatno je inicirana odvajanjem *N*-hloracetyl grupe sa molekula alahlora, što

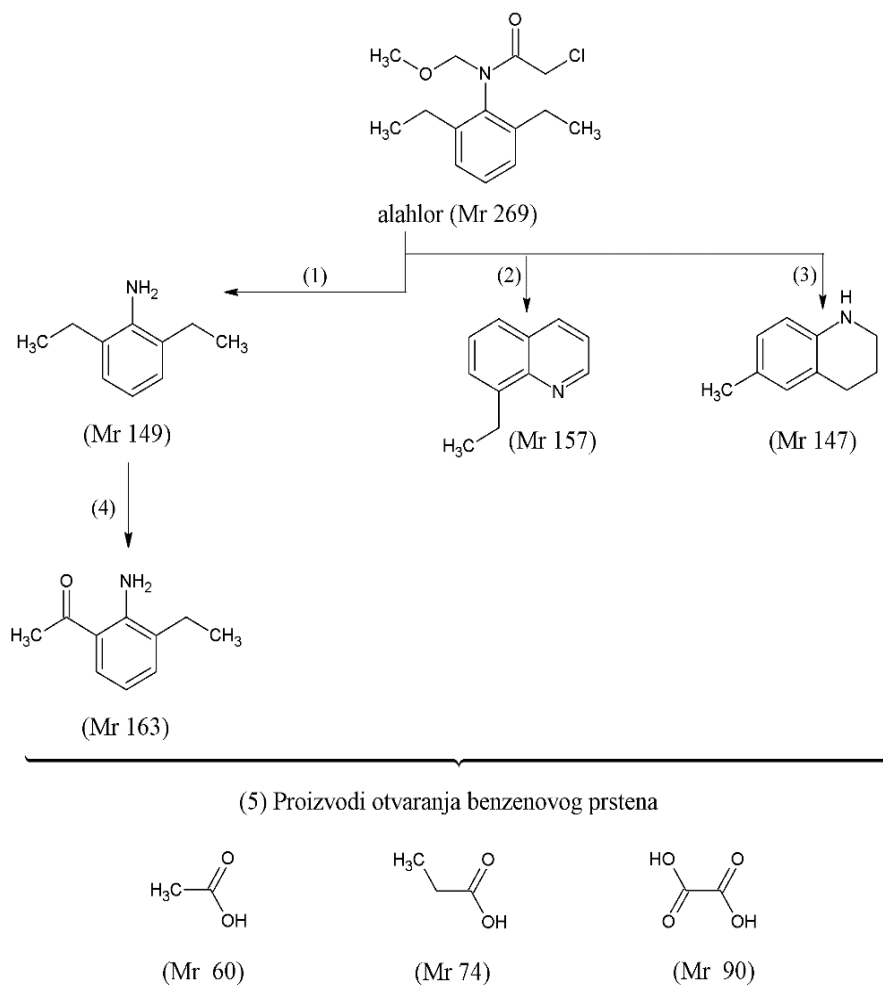
ukazuje na to da je ciklizacija važan intermedijerni put koji se odvija tokom fotohemijske razgradnje alahlora. Oksidacijom arilne etil grupe nusprodukta 2,6-dietilbenzenamina formira se 1-(2-amino-3-etilfenil)etanon (**4**).

Table 13. Nusprodukti fotodegradacije alahlora nakon primene UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs

Nusprodukt	Molekulska masa (g/mol)	Molekulska formula	Predložena struktura
Acetatna kiselina	60	C ₂ H ₄ O ₂	
Propionska kiselina	74	C ₃ H ₆ O ₂	
Oksalna kiselina	90	C ₂ H ₂ O ₄	
1,2,3,4-tetrahidro-6-metilhinolin	147	C ₁₀ H ₁₃ N	
2,6-dietilbenzenamin	149	C ₁₀ H ₁₅ N	
8-etilhinolin	157	C ₁₁ H ₁₁ N	
1-(2-amino-3-etilfenil)-etanon	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	

Nusprodukti dati sekvencijalno na osnovu molekulske mase

Derivati anilina predstavljaju tipične degradacione nusprodukte alahlora, koji se lako degradiraju slobodnim radikalima, što je i potvrđeno u ranijim istraživanjima (Katsumata i sar., 2006; Chang i sar., 2015; Bhoi i Mishra, 2018). Raskidanje benzenovog prstena (**5**) rezultovalo je formiranjem karboksilnih kiselina (sirćetna, propionska i oksalna), kao krajnjih nusprodukata razgradnje alahlora.



Slika 50. Predloženi put razgradnje alahlora primenom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs

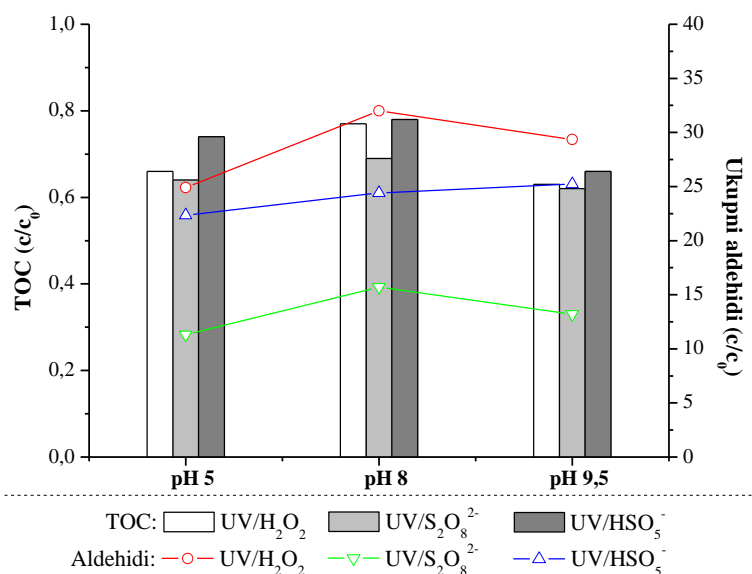
Publikovane studije ukazuju na to da put degradacije alahlora različitim AOPs (npr. ozonizacija i O₃/H₂O₂, fotolitička degradacija, kao i aktiviranje PS nula valentnim gvožđem) obuhvata oksidaciju arilne etil grupe, N-dealkilaciju, ciklizaciju ili raskidanje veza u benzenovom prstenu (Qiang i sar., 2010; Wang i sar., 2016; Lou i sar., 2020), što je potvrđeno i u našem istraživanju. Dobijeni rezultati su publikovani u radu autora Molnar Jazić i sar. (2020).

Literaturni podaci vezani za razgradnju alahlora primenom UV zračenja i aktiviranja PS ili PMS su i dalje su veoma ograničeni. Iako je utvrđeno da su mehanizmi reakcije HO[•] i SO₄^{•-} donekle različiti, slični nusprodukti su detektovani nakon svih ispitivanih AOPs-zasnovanih na UV zračenju. Teorijski, obe radikalske vrste koje se mogu formirati tokom SR-AOPs doprinose razgradnji alahlora.

Potrebno je napomenuti da iako je predložen glavni put razgradnje alahlora, verovatno je da nisu svi nastali intermedijeri razgradnje alahlora detektovani, zbog ograničenja raspoložive GC-MS tehnike. Shodno tome, moguće je da postoje razlike u nastalim nusproduktima tokom ispitivanih AOPs, ali ih primenom gasne i jonske hromatografije, pri primenjenim uslovima, nije bilo moguće detektovati.

Fotorazgradnja POM. Fotorazgradnja POM je praćena u prirodnim matriksima obogaćenim 1,2,3-trihlorbenzenom (poglavlje 4.2.5) ali i alahlorom, usled sezonskih varijacija u kvalitetu vode i strukturi POM koja je podložna promenama. Za set eksperimenata sprovedenih sa alahlorom, površinska voda je uzorkovana u letnjim mesecima. Takođe, korišćena je druga podzemna voda (PV-2 poglavlje 4.1., tabela 7), koja se po opštim karakteristikama razlikuje od PV-1.

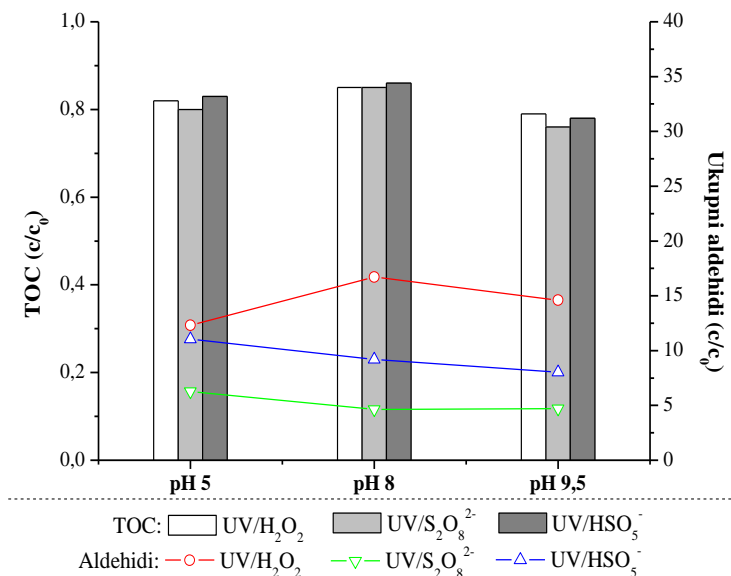
Oksidacija POM i formiranje oksidacionih nusproizvoda ispitivani su u prirodnim vodenim matriksima (RV i PV-2) bez korekcije pH (pH 7,8-8), kao i u kiselim (pH 5) i baznim uslovima (pH 9,5). Tokom primenjenih UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs, oksidativna transformacija POM je praćena na osnovu TOC i ukupnih aldehida. Promene u sadržaju i karakteristikama POM praćene su u uslovima u kojima je postignuto više od 90% razgradnje alahlora (0,3 mM oksidanta; 2000 mJ/cm²), a rezultati su prikazani na slikama 51 i 52.



Slika 51. Promena sadržaja ukupnog organskog ugljenika i formiranje aldehida u površinskoj vodi primenom fotohemijskih procesa

Na osnovu prikazanih rezultata uočavamo da je najefikasnije smanjenje sadržaja TOC postignuto primenom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs u baznoj sredini (pH 9,5). UV/S₂O₈²⁻ proces se pokazao nešto efikasnijim za smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija u odnosu na UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ procese, pri čemu je maksimalno smanjenje TOC od oko 40% postignuto u površinskoj vodi, odn. oko

20% u podzemnoj. Dobijeni rezultati ukazuju da POM ne podležu mineralizaciji pri ispitivanim procesnim uslovima, a oksidativnu transformaciju prati značajnije povećanje sadržaja aldehida (do 32 puta) u poređenju sa sirovom vodom. Najveći stepen formiranja aldehida zabeležen je u vodama tretiranim UV/H₂O₂ procesom, dok UV/S₂O₈²⁻ tretman rezultujem formiranjem najniže koncentracije aldehida u oba vodena matriksa.



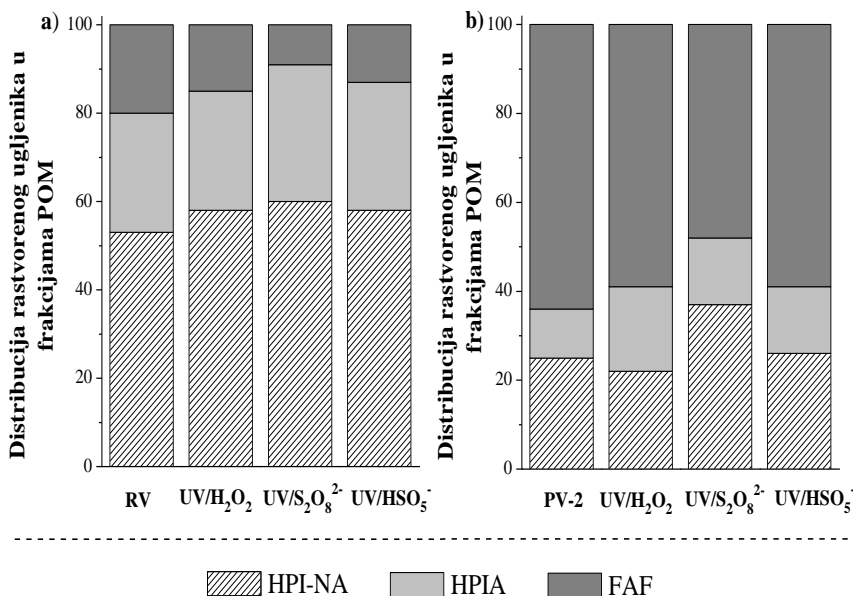
Slika 52. Promena sadržaja ukupnog organskog ugljenika i formiranje aldehida u podzemnoj vodi primenom fotohemijskih procesa

Autori *Ahn i sar.* (2017) su takođe ukazali da je pri određenim reakcionim uslovima (npr. 1-10 mM PS) UV/S₂O₈²⁻ proces efikasniji u odnosu na UV/H₂O₂ u pogledu smanjenja sadržaja DOC, ukazujući da prenos elektrona sa atoma ugljenika na SO₄⁻ rezultuje raskidanjem bočnih lanca POM, vodeći ka dekarboksilaciji i ubrzavanju procesa mineralizacije POM. Slična zapažanja i visok stepen mineralizacije POM UV/S₂O₈²⁻ tretmanom zabeležena su i od strane autora *Liu i sar.* (2020) i *Tian i sar.* (2018). Dodatno, *Xie i sar.* (2015) su ukazali da su aldehidi i ketoni oksidacioni nusprodukti POM koji nastaju tokom UV/S₂O₈²⁻ tretmana.

Frakcionisanje POM nakon primene UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa. Rezultati ispitivanja distribucije različitih frakcija POM (HPI-NA, HPIA i FAF) nakon primene UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa u odnosu na sirovu površinsku i podzemnu vodu su prikazani na slici 53. Promene u sadržaju organskog ugljenika frakcija POM su takođe praćene pri uslovima u kojima je postignuto više od 90% uklanjanja alahlorala.

Na osnovu dobijenih rezultata uočavamo da u oba vodena matriksa dolazi do blagog rasta sadržaja HPI-NA (za oko 12%) i HPIA frakcija (za oko 8%) u odnosu na sirovu vodu. Smanjenje sadržaja FAF za oko 16% u odnosu na sirovu vodu može

se pripisati oksidativnoj razgradnji ove hidrofobne frakcije POM tokom UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs, što rezultuje porastom hidrofilnog karaktera rezidualnih organskih materija. Grupa autora *Tian i sar.* (2018) je ukazala da UV/S₂O₈²⁻ primenjen u predtretmanu može razgraditi POM do različitih hidrofilnih frakcija, posebno pri većim dozama persulfata (do 0,4 mM). Fotokatalitička degradacija huminskih kiselina takođe vodi formiranju hidrofilnih intermedijera, na šta su ukazali autori *Liu i sar.* (2008).



Slika 53. Distribucija rastvorenog ugljenika u frakcijama POM u (a) površinskoj i (b) podzemnoj vodi nakon primene UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa

Dobijeni rezultati ukazuju da pored UV/H₂O₂ procesa i noviji UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesi imaju značajan potencijal za razgradnju herbicida alahlora u tretmanu prirodnih vodenih matriksa, što je naročito pogodno za tretman voda sa povećanim sadržajem hidrofobnih POM. Predloženi put razgradnje alahlora uključuje raskidanje veza i odvajanje N-metoksimetil i N-hloracetil grupa, oksidaciju arilne etil grupe, ciklizaciju i raskidanje veza u benzenovom prstenu do karboksilnih kiselina (acetatna, propionska i oksalna), kao krajnjih produkata degradacije. Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavlja se da su nastali degradacioni nusprodukti posledica reakcija oksidacije alahlora u prisustvu kako HO[•] tako i SO₄^{-•} radikala. Razlike u nusproduktima tokom ispitivanih fotohemijskih procesa u našem istraživanju nisu zapažene, što se jednim delom može pripisati ograničenjima raspoložive GC-MS tehnike. UV/S₂O₈²⁻ proces se pokazao nešto superiornijum u poređenju sa ostalim tretmanima, što potvrđuje i efikasnost smanjenja sadržaja TOC (oko 40% u površinskoj, odn. 20% u podzemnoj vodi). Oksidativna transformacija POM rezultirala je povećanjem sadržaja ukupnih aldehida u odnosu na netretiranu sirovu vodu. Primenom UV/H₂O₂ i SR-AOPs smanjen je sadržaj organskog ugljenika svih frakcija, pri čemu je jasno uočen trend

porasta hidrofилnog karaktera POM, kao posledica oksidacije i smanjenja sadržaja fulvinskih kiselina. Najveći stepen oksidacije hidrofobne frakcije FAF zabelež je tokom tretmana vode UV/S₂O₈²⁻ procesom, gde je udeo hidrofилne frakcije u tretiranoj vodi iznosio 91% za matriks površinske, odn. 52% za matriks podzemne vode.

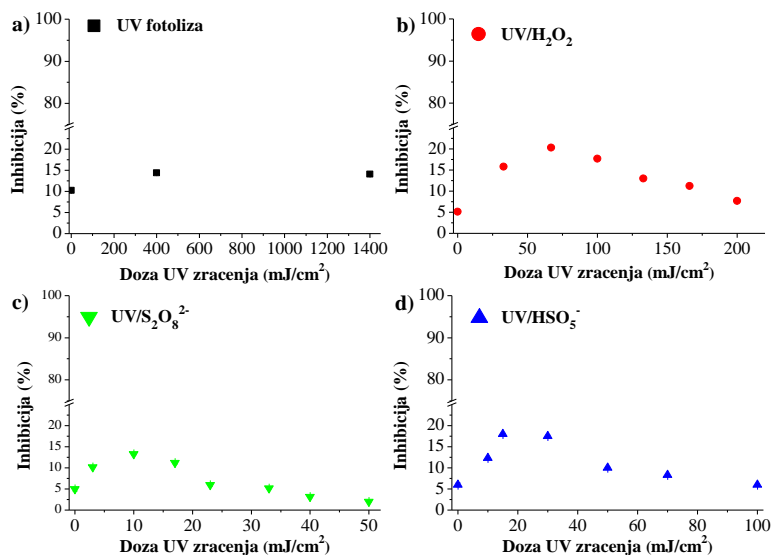
4.3.6. Ispitivanje toksičnosti vodenih matriksa obogaćenih alahlorom primenom testa sa *Vibrio fischeri* bakterijama

Toksičnost različitih vodenih matriksa obogaćenih alahlorom pre i nakon tretmana unapređenim oksidacionim procesima ispitivana je primenom toksikološkog testa na *Vibrio fischeri* bakterijama. Akutna toksičnost je određivana pre i nakon izlaganja direktnoj UV fotolizi i UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesima, pri intermedijernim fazama tretmana gde je primećena delimična razgradnja, kao i pri procesnim uslovima gde je postignut visok stepen i skoro potpuna razgradnja alahlora (> 95%). Početna toksičnost vodenih matriksa (u odsustvu alahlora), i to: (i) kontrolnom matriksu, (ii) sintetičkom vodenom matriksu obogaćenim huminskom kiselinom (2-12 mg C/l, DOC) i (iii) površinskoj i podzemnoj vodi se nije značajnije razlikovala (~10%) od dobijenih vrednosti prikazanih u poglavlju 4.2.6. U svim ispitivanim vodenim matriksima obogaćenim rastvorom alahlora inhibicija luminiscencije *V. fischeri* bila u rasponu od 5-16%, što ukazuje da prisustvo alahlora pri početnoj koncentraciji od 100 µg/l takođe rezultuje neznatnim toksičnim efektom prema ovom soju. Rezultati procene potencijalne toksičnosti u kontrolnom matriksu obogaćenim alahlorom nakon primene direktne UV fotolize i fotohemijskih oksidacionih procesa prikazani su na slici 54.

Toksični efekat tokom direktne UV fotolize je meren pri dozi UV zračenja od 400 mJ/cm² (intermedijerna faza tretmana u kojoj je zabeležena delimična razgradnja alahlora, ~ 50%) i 1400 mJ/cm² (faza tretmana u kojoj je zabeležena degradacija od > 90%, poglavlje 4.3.1.). Inhibicija luminiscencije *V. fischeri* se neznatno menjala (oko 14%) u odnosu na toksični efekat pre izlaganja direktnoj UV fotolizi, ukazujući da se UV fotolizom ne formiraju toksični intermedijeri. Grupa autora Souissi i sar. (2013) ispitivala je toksičnost nusprodukata fotorazgradnje tri hloraacetamidna herbicida (acetohlor, alahlor i metolahlor), nastalih nakon izlaganja sunčevom zračenju i UV tretmanu (> 90% razgradnje, vreme tretmana 90 min.). Tokom razgradnje alahlora, kao i metolahlora (početna koncentracija herbicida je bila 100 mg/l), u dejonizovanoj vodi UV fotolizom zabeležen je porast toksičnosti u odnosu na vodu pre tretmana. Ovo studija ukazuje da početna koncentracija pesticida ima značajan uticaj na razvoj toksičnosti, kao i da tokom fotohemijskog tretmana mogu nastati toksični intermedijeri.

Tokom fotohemijskih oksidacionih procesa inhibicija luminiscencije *V. fischeri* je merena u svim fazama tretmana (od 0-50 mJ/cm², 0-100 mJ/cm² i 0-200 mJ/cm² tokom UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ procesa, redom) kontrolnog matriksa. Dobijeni rezultati ukazuju da dolazi do blagog porasta inhibicije luminiscencije *V. fischeri* u pojedinim fazama tretmana u odnosu na netretirane uzorke (do

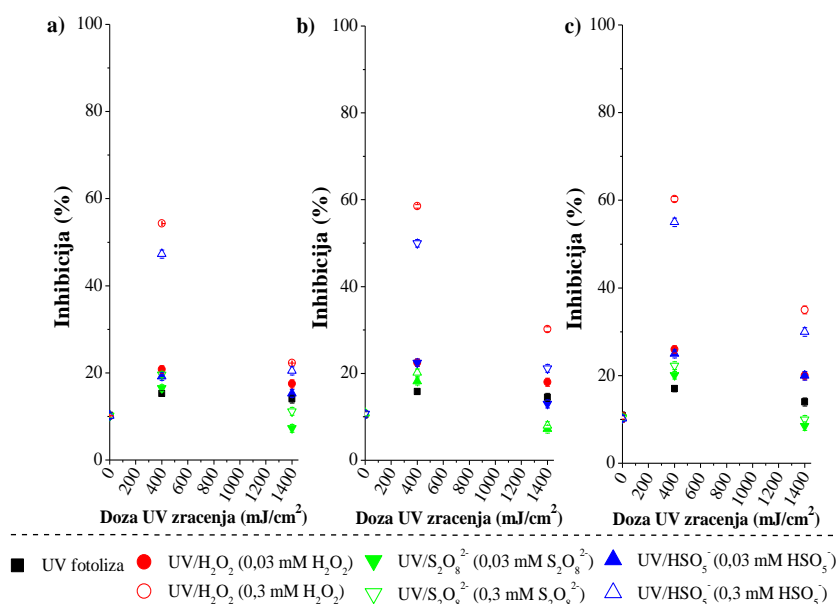
maksimalno 20% tokom UV/H₂O₂ procesa). Ovo zapažanje se može pripisati činjenici da u tim fazama procesa dolazi do formiranja nešto toksičnijih i biodostupnijih degradacionih nusprodukata alahlora, koji se dalje sa porastom doze UV zračenja razgrađuju i rezultuju smanjenjem inhibicije luminescencije *V. fischeri* na <7% tokom svih fotohemijskih tretmana.



Slika 54. Evaluacija toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama u kontrolnom sintetičkom vodenom matriksu obogaćenom alahlorom (~100 ug/l) pre i nakon primene: (a) UV fotolize, (b) UV/H₂O₂, (c) UV/S₂O₈²⁻ i (d) UV/HSO₅⁻ procesa

Rezultati ispitivanja kvaliteta vodenih matriksa obogaćenih alahlorom i huminskim kiselinama (2-12 mg C/l DOC) sa aspekta toksičnosti primenom biološkog testa sa *V. fischeri* bakterijama su prikazani na slici 55. Primena UV fotolize nije dovela do porasta inhibicije luminescencije *V. fischeri* u matriksima obogaćenim HA u odnosu na netretirane uzorke. Slično zapažanje je primećeno i nakon fotohemijskih AOPs pri početnoj koncentraciji oksidanata od 0,03 mM i različitom sadržaju HA (do maksimalnih 26% inhibicije u matriksu sa 12 mg C/l DOC tokom UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ tretmana). Pri navedenim eksperimentalnim uslovima intermedijeri oksidativne razgradnje alahlora i HA nisu ispoljili značajniju toksičnost prema soju *V. fischeri*. Nagli skok inhibicije luminescencije *V. fischeri* zabeležen je i pri većoj početnoj koncentraciji oksidanata H₂O₂ i PMS od 0,3 mM u matriksu sa različitim sadržajem HA. Dobijeni rezultati ukazuju da se uporedo sa porastom početne koncentracije HA inhibicija luminescencije *V. fischeri* povećava u intermedijernoj fazi tretmana u intervalu od 47-55% tokom UV/HSO₅⁻, odn. od 54-60% tokom UV/H₂O₂ procesa. Povećana toksičnost se može pripisati formiranju toksičnijih intermedijera u odnosu na alahlor tokom UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ procesa. Kao što je već navedeno u poglavlju 4.2.6., oksidacijom huminske kiseline nastaju polarna jedinjenja poput karboksilnih kiselina, aldehida, ketona itd. koja takođe

moгу biti odgovorna za povećanu toksičnost. Inhibicija luminiscencije *V. fischeri* se potom smanjuje uporedo sa razgradnjom alahlora i huminskih kiselina. U završnim faza UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ tretmana (>95% razgradnje alahlora) inhibicija luminiscencije *V. fischeri* je iznosila od 20-35%. U slučaju UV/S₂O₈²⁻ tretmana pri višoj početnoj koncentraciji persulfata od 0,3 mM nije uočena značajnija toksičnost (maksimalno do 22% u intermedijernoj, odn. < 10% u završnoj fazi).

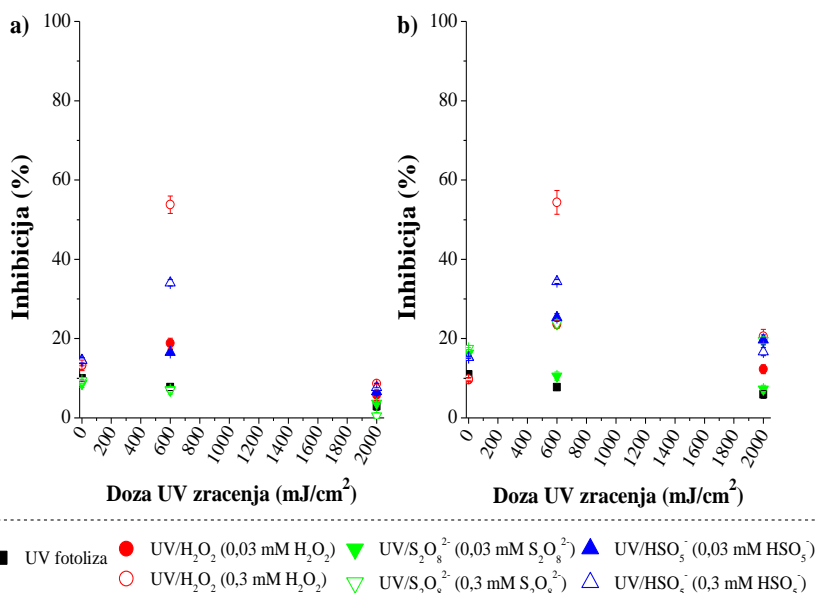


Slika 55. Evaluacija toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama u sintetičkom vodenom matriksu obogaćenim alahlorom (~100 ug/l) i huminskim kiselinama: (a) 2 mg C/l, (b) 5 mg C/l i (c) 12 mg C/l

Na slici 56 prikazani su rezultati ispitivanja toksičnosti površinske i podzemne vode (bez korekcije pH) obogaćene rastvorom alahlora pre i nakon AOPs tretmana. Dobijeni rezultati ukazuju da je nešto veća inhibicija luminiscencije *V. fischeri* uočena u podzemnoj u odnosu na površinsku vodu. Primenom UV fotolize zapažamo da je toksični efekat bio zanemarljiv i nije se značajnije razlikovao u odnosu na netretirane uzorke (~10%). U površinskoj vodi, pri nižoj početnoj koncentraciji oksidanata H₂O₂ i PMS od 0,03 mM inhibicija luminiscencije *V. fischeri* je iznosila svega oko 18% u intermedijernoj fazi tretmana (400 mJ/cm²), i povećala se u intervalu od 34%-54% sa porastom koncentracije oksidanata (0,3 mM) tokom UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ procesa. Primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa pri svim ispitivanim uslovima inhibicija luminiscencije *V. fischeri* je iznosila maksimalno do 7%.

U podzemnoj vodi pri nižoj početnoj koncentraciji oksidanata (0,03 mM) inhibicija luminiscencije *V. fischeri* u intermedijernoj fazi UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻

tretmana iznosila je oko 25%, odn. oko 10% za UV/S₂O₈²⁻ proces. Sa porastom doze UV zračenja (2000 mJ/cm²) toksičnost se smanjila na oko 7% u UV/S₂O₈²⁻, odn. 12%-19% za UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ procese. Slično kao i u slučaju površinske vode, primenom veće početne koncentracije oksidanata (0,3 mM) zabeležena je veća inhibicija luminiscencije od 54% i 34% tokom UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ tretmana, redom. Primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa uočen je blagi porast inhibicije na 24% u odnosu na netretiranu vodu. Tokom sva tri oksidaciona tretmana inhibicija luminiscencije *V. fischeri* se smanjila na < 20% u završnoj fazi, kada je postignuto > 95% razgradnje alahlorom u podzemnoj vodi.



Slika 56. Evaluacija toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama nakon primene unapređenih oksidacionih procesa: (a) površinskoj vodi i (b) podzemnoj vodi obogaćenoj alahlorom

Autori Arslan-Alaton i sar. (2017b) su ukazali da na inhibiciju *V. fischeri* značajno utiču karakteristike uzoraka vode, efikasnost/performance primenjenog tretmana, kao i osetljivost test organizma na organske zagađujuće materije. S druge strane, Wang i sar. (2018) su istakli da je UV/H₂O₂ oksidacija organskih mikropolutanata pokazala 80% verovatnoće stvaranja toksičnih degradacionih nusprodukata, od kojih je 50% verovatnoće da će generisani intermedijeri biti toksičniji od polaznih jedinjenja. Grupa autora Paniagua i sar. (2019) je ukazala da je u prirodnim vodenim matriksima najveći deo toksičnog efekta posledica formiranja degradacionih nusprodukata prirodnih organskih materija u vodi. Prisutne organske materije visoke molekulske mase (> 4,5 kDa), kao npr. huminske/fulvinske kiseline, u prirodnim vodenim matriksima mogu biti odgovorne za povećanje akutne toksičnosti tokom oksidacionih tretmana. Fang i sar. (2020) su

takođe ukazali da UV/S₂O₈²⁻ proces generiše manje toksičnih intermedijera prema *V. fischeri* soju u odnosu na UV/H₂O₂ proces.

Krajnji nusprodukti oksidativne degradacije alahlora i/ili POM i drugih konstituenata vodenih matriksa nisu ispoljili značajniju toksičnost prema soju V. fischeri u odnosu na netretirane uzorke. Izuzetak se javlja samo u slučaju primene veće počete koncentraciji oksidanata H₂O₂ i PMS (0,3 mM) tokom intermedijernih faza UV/H₂O₂ i UV/HSO₅⁻ procesa, pri čemu akutna toksičnost raste verovatno kao posledica generisanja toksičnijih intermedijera, koji mogu poticati ne samo od alahlora već i od prirodno prisutnih organskih materija u vodi. Porast toksičnog efekta, pri gore napomenutim procesima, može ukazati na razlike u mehanizmu oksidacije, koje nisu zabeležene tokom razgradnje alahlora, ali su primećene prilikom ispitivanja oksidacije POM (formiranje aldehida i distribucija frakcija POM) i potvrđene primenjenim testom toksičnosti sa V. fischeri bakterijama.

4.4. Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika ispitivanih mikropolutanata na brzinu razgradnje unapređenim oksidacionim procesima

U tabelama 1 i 2 (poglavlje 2.1.1. i 2.1.2) prikazane su osnovne hemijske karakteristike ispitivanih organskih zagađujućih materija. Na osnovu prikazanih podataka uočavamo da se ispitivane zagađujuće materije prvenstveno razlikuju prema hemijskoj strukturi.

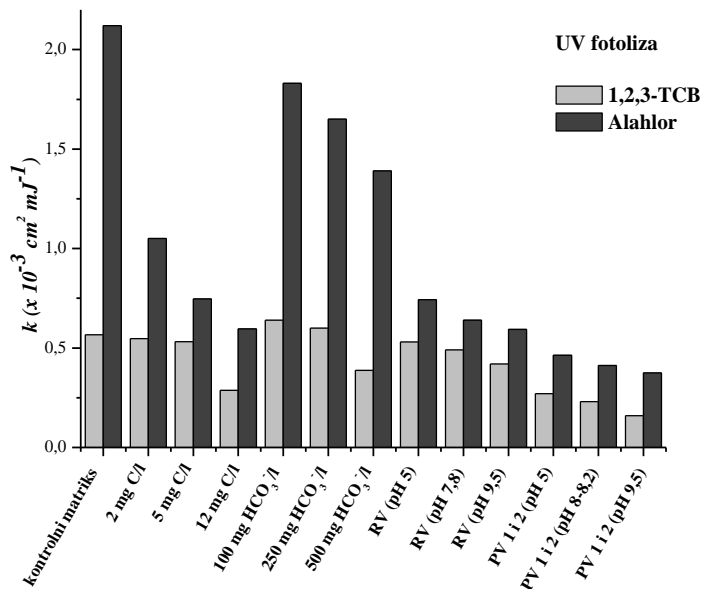
1,2,3-TCB u osnovi ima ciklični aromatični prsten (odn. benzenov prsten), na kojem su tri atoma vodonika benzenovog prstena supstituisana sa elektronegativnim atomom hlora. Benzenov prsten je stabilan zahvaljujući prisutnim delokalizovanim π-elektronima, dok hlor ima visoku elektronegativnost, kao i visok afinitet prema elektronima. Kao što je već navedeno (poglavlje 4.2.2.1), 1,2,3-TCB ne poseduje ni elektron-donorske ni elektron-akceptorske osobine. Međutim, u strukturi 1,2,3-TCB atomi hlora zahvaljujući svojoj elektron-privlačnoj prirodi mogu privlačiti π-elektrone aromatičnog prstena i na taj način formirati elektron akceptore (*Kragulj, 2013*).

S druge strane, alahlor je aromatični amid, gde je *N*-(2,6-dietilfenil)acetamid supstituisan sa metoksimetil grupom na atomu azota, dok je jedan vodonik metil grupe zamenjen atomom hlora. Alahlor je amid monokarboksilne kiseline i aromatični amid, odn. derivat je *N*-fenilacetamida. Za razliku od 1,2,3-TCB, alahlor ima elektron-akceptorske osobine. Hidrofobnost, izražena na osnovu $\log K_{ow}$, ispitivanih zagađujućih organskih materija raste redosledom: alahlor ($\log K_{ow} = 3,52$) < 1,2,3-TCB ($\log K_{ow} = 4,05$).

U cilju poređenja efikasnosti ispitivanih UV/H₂O₂ procesa i SR-AOPs primenjenih za razgradnju strukturno različitih polutanata u vodi, dobijeni rezultati

su predstavljani i upoređeni na osnovu vrednosti konstante brzine degradacije, koja je opisana modelom pseudo-prvog reda.

Na slici 57 prikazane su dobijene konstante brzine degradacije 1,2,3-TCB i alahlora u ispitivanim sintetičkim i prirodnim vodenim matriksima UV-C fotolizom.



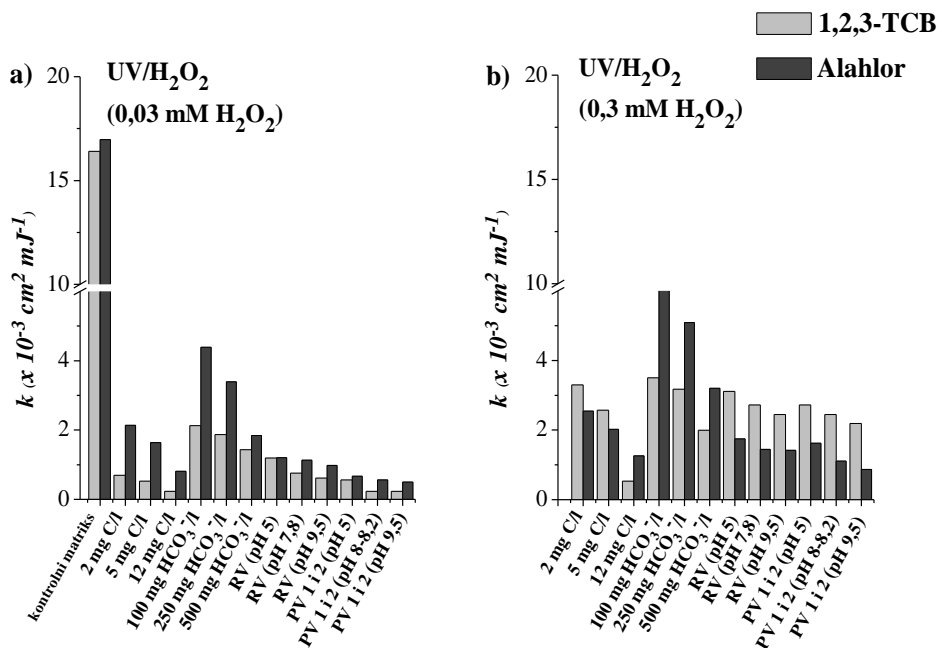
Slika 57. Poređenje efikasnosti razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora UV fotolizom u sintetičkim i prirodnim vodenim matriksima

Zabeležena je veća brzina razgradnje alahlora direktnom UV-C fotolizom u poređenju sa 1,2,3-TCB u svim ispitivanim vodenim matriksima, a posebno je evidentno u slučaju tretmana kontrolnog matriksa i sintetičkog matriksa obogaćenog hidrogenkarbonatima. Dobijeni rezultati ukazuju da je 1,2,3-TCB otporniji na UV-C fotolizu u odnosu na alahlor, što se može pripisati njihovim različitim fotohemijским parametrima u smislu kvantnog prinosa i molarnog apsorpcionog koeficijenta (poglavljja 4.2.1. i 4.3.1). Sporija razgradnja, kao i manje razlike u efikasnosti fotolitičke razgradnje između ispitivanih mikropolutanata zabeležene su tokom tretmana prirodnih voda, ukazujući da konstituenti prirodnih matriksa apsorbuju značajnu frakciju UV zračenja, umanjujući efikasnost razgradnje polutanata od interesa.

Poređenje efikasnosti oksidativne razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora primenom UV/H₂O₂ procesa (0,03-0,3 mM H₂O₂) u sintetičkim i prirodnim vodenim matriksima prikazano je na slici 58.

U kontrolnom matriksu zabeležena je gotovo identična brzina razgradnje oba mikropolutanta UV/H₂O₂ procesom (slika 58). Primenom UV/H₂O₂ tretmana uočena je 2-3 puta brža razgradnja alahlora u odnosu na 1,2,3-TCB u sintetičkim vodenim matriksima obogaćenim huminskim kiselinama i hidrogenkarbonatima. U prirodnim vodenim matriksima zabeležena je nešto veća brzina razgradnje alahlora UV/H₂O₂

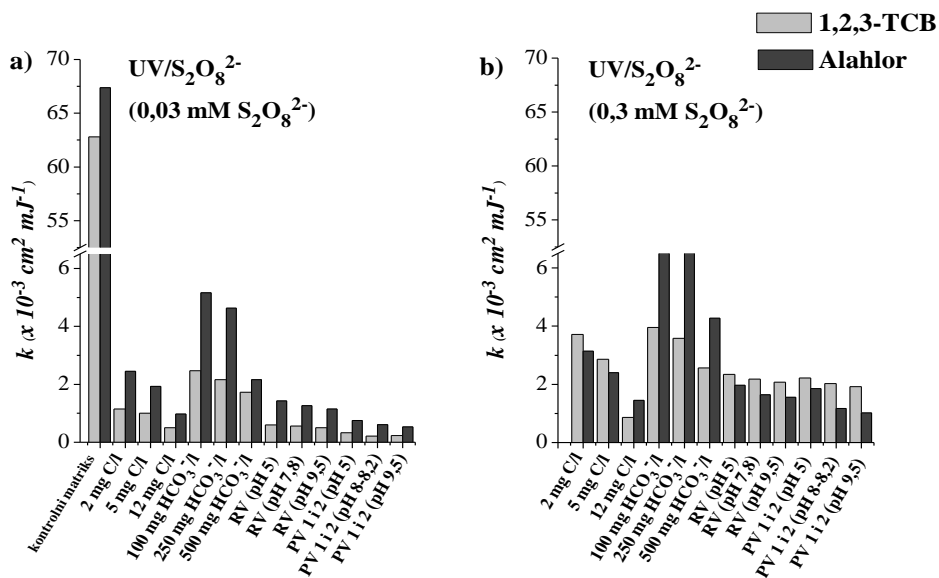
procesom kada je primenjena niža koncentracija oksidanta, međutim, sa povećanjem koncentracije vodonik-peroksida brzina razgradnje 1,2,3-TCB se povećala u značajnijoj meri u odnosu na alahlor, sa manje izraženim inhibitornim efektom vodenom matriksa.



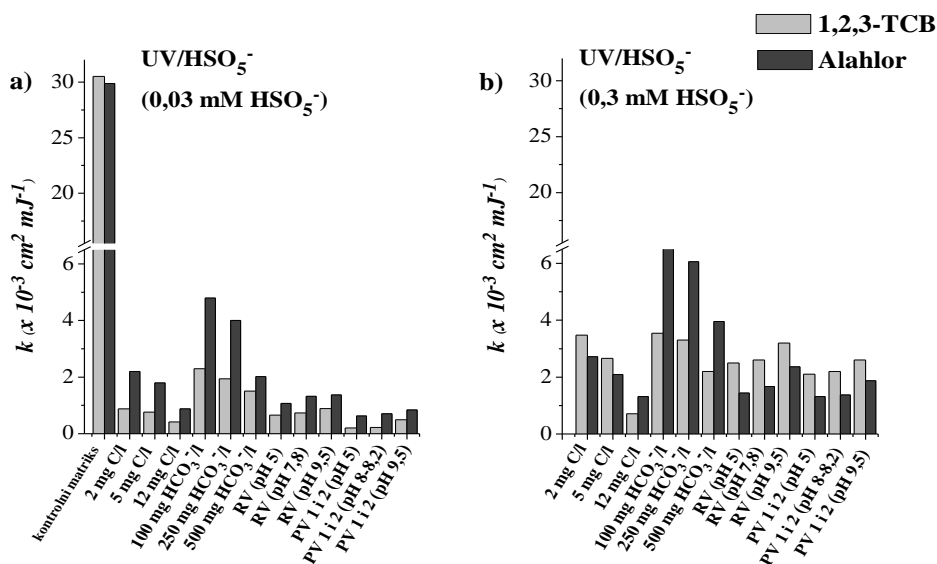
Slika 58. Poređenje efikasnosti razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora u sintetičkim i prirodnim vodenim matriksima UV/H₂O₂ procesom: (a) 0,03 mM H₂O₂ i (b) 0,3 mM H₂O₂

Na slici 59 prikazano je poređenje efikasnosti oksidativne razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa (0,03-0,3 mM H₂O₂) u sintetičkim i prirodnim vodenim matriksima. U kontrolnom sintetičkom matriksu, kao i u matriksima obogaćenim huminskim kiselinama i hidrogenkarbonatnim jonima zabeležena je nešto veća brzina razgradnje alahlora u odnosu na 1,2,3-TCB (do dva puta). Brža razgradnja alahlora UV/S₂O₈²⁻ procesom zabeležena je i u prirodnim vodama kada je primenjena niža koncentracija S₂O₈²⁻ (0,03 mM). Slično kao i u slučaju primene UV/H₂O₂ tretmana, povećanje koncentracije S₂O₈²⁻ rezultovalo je značajnijim povećanjem brzine razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena u odnosu na alahlor primenom UV/S₂O₈²⁻ procesa, pri čemu su zabeležene i veće vrednosti za konstante brzine razgradnje pseudo-prvog reda za 1,2,3-TCB. Razlike u brzini razgradnje ispitivanih mikropolutanata manje su izražene za tretman prirodnih voda u kiseljoj sredini (pH 5) u odnosu na slabo bazne i bazne uslove sredine.

Poređenje efikasnosti razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora u svim ispitivanim vodenim matriksima primenom UV/HSO₅⁻ procesa (0,03-0,3 mM HSO₅⁻) je prikazano na slici 60.



Slika 59. Poređenje efikasnosti razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora u sintetičkim i prirodnim vodenim matiksima UV/S₂O₈²⁻ procesom: (a) 0,03 mM S₂O₈²⁻ i (b) 0,3 mM S₂O₈²⁻



Slika 60. Poređenje efikasnosti razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora u sintetičkim i prirodnim vodenim matiksima UV/HSO₅⁻ procesom: (a) 0,03 mM HSO₅⁻ i (b) 0,3 mM HSO₅⁻

Takođe, dobijeni rezultati ukazuju da je zabeležena veća brzina razgradnje alahlora u sintetičkim i prirodnim vodenim matiksima i tokom UV/HSO₅⁻ tretmana

(0,03 mM HSO_5^-) u odnosu na 1,2,3-TCB. Povećanje koncentracije PMS rezultovalo je značajnijim povećanjem brzine razgradnje 1,2,3-TCB u odnosu na alahlor u prirodnim vodama tokom UV/ HSO_5^- tretmana, pri čemu su zabeležene i veće vrednosti za konstante brzine razgradnje pseudo-prvog reda za 1,2,3-TCB pri svim ispitivanim pH vrednostima.

Visok molarni apsorpcioni koeficijent alahlora na ispitivanoj talasnoj dužinu od 253,7 nm i kvantni prinos rezultovali su efikasnijom UV-C fotolitičkom razgradnjom ovog herbicida u odnosu na 1,2,3-TCB. Na osnovu određenih konstanti brzine pseudo-prvog reda može se zaključiti da se alahlor znatno brže razgrađuje u kontrolnom matriksu, kao i u sintetičkim matriksima obogaćenim huminskim kiselinama i hidrogenkarbonatnim jonima primenom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs tretmana. Brža razgradnja alahlora u odnosu na 1,2,3-TCB navedenim procesima zabeležena je i u prirodnim vodama kada je primenjena niža doza oksidanata, vodonik-peroksida, PS ili PMS, što upućuje da je molekul alahlora podložniji napadu HO^\bullet i/ili $\text{SO}_4^{\bullet-}$ u odnosu na hlorovani benzenov prsten. Povećanje koncentracije primenjenih oksidanata rezultovalo je značajnijim povećanjem brzine razgradnje 1,2,3-trihlorbenzena u odnosu na alahlor primenom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs, pri čemu su zabeležene i veće k vrednosti za 1,2,3-TCB, sa manje izraženim inhibitornim efektom vodenog matriksa na razgradnju 1,2,3-TCB pri ovim uslovima. Za oba ispitivana polutanta brzina razgradnje tokom UV/ H_2O_2 i UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa opada sa porastom pH, dok se primenom UV/ HSO_5^- procesa brzina razgradnje i 1,2,3-TCB i alahlora raste sa porastom pH u opsegu 5-9,5 povećava.

4.5. Procena ekonomske efikasnosti fotohemijskih AOPs za razgradnju 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora

Ekonomska efikasnost fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa primenjenih za razgradnju strukturno različitih organskih zagađujućih materija u prirodnim vodenim matriksima je ispitivana na osnovu potrošnje električne energije za rad UV lampe i troškova primenjenih oksidanata vodonik-peroksida, PS i/ili PMS. Potrebno je napomenuti, da je sagledavanje ekonomske isplativosti AOPs izvršeno na osnovu eksperimentalnih istraživanja u laboratorijskim uslovima, što može dovesti do razlika u pogledu troškova tretmana primenjenih na pilot i realnim postrojenjima. Za poređenje ekonomske efikasnosti, uzete su vrednosti troškova električne energije po kilovat-satu (kWh) i troškovi oksidanata, u smislu dostupne cene primenjenih oksidanata na tržištu.

Potrošnja električne energije (EE/O) (eng. *electrical energy per order (EE/O, kWhm⁻³ order⁻¹)*) je definisana kao električna energija izražena u kWh utrošena za razgradnju (90%) ispitivanih polutanata, izraženo na 1 m³ vode (Bolton i Stefan, 2002). EE/O se može izračunati na osnovu sledećeg izraza (71) (Al Hakim i sar., 2020; Olatunde i sar., 2020; Wang i sar., 2020):

$$EE/O_{UV} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{60 \cdot V \cdot \log\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad (71)$$

gde je: P snaga lampe (kW); t vreme UV tretmana, odn. zračenja (min), V zapremina reaktora (l); C_0 i C su početna i finalna koncentracija polutanata, a 1000 je faktor konverzije l u m³.

Međutim, da bi se pojednostavio gore naveden izraz (71), često se uzima u obzir konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda. Promena jedinice t i zamena formule (69) u izrazu (70), dovodi do pojednostavljenja izraza (72-74) (Al Hakim i sar., 2020).

$$\log \frac{C_0}{C} = 0,4343 \cdot k_{obs} \cdot t \quad (72)$$

$$\frac{EE}{O_{UV}} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 0,4343 \cdot k_{obs} \cdot t \cdot 60} \quad (73)$$

$$\frac{EE}{O_{UV}} = \frac{38,4 \cdot P}{V \cdot k_{obs}} \quad (74)$$

U pojednostavljenom izrazu (74), P je snaga lampe u kW, V je zapremina reaktora u l, k_{obs} je konstanta brzine u min⁻¹, i EE/O_{UV} je kWh/m³. Troškovi električne energije i ukupni troškovi su izračunati na osnovu sledećih izraza (75-76):

$$El. \text{ energija } (\text{€}/\text{m}^3) = EE/O_{UV} (\text{kWh}/\text{m}^3) \cdot \text{cena el. energije } (\text{€}/\text{kWh}) \quad (75)$$

$$Ukupni \text{ troškovi } (\text{€}/\text{m}^3) = \text{cena el.energije} + \text{cena oksidanta} \quad (76)$$

Generalno, potrošnja električne energije za tretman zavisi od kvaliteta vode i osobina organskih zagađujućih materija. Troškovi potrošnje električne energije za fotohemijske oksidacione procesa su niži nego tokom same UV fotolize, zbog generisanja visoko reaktivnih slobodnih radikala koji povećavaju brzinu razgradnje. Ukupni troškovi su izračunati na osnovu procesnih parametara (u smislu početne koncentracije oksidanata i doze UV zračenja odn. reakcionog vremena) pri kojima je postignuto uklanjanje 1,2,3-TCB i alahlora >90% iz vode. U tabeli 14, sumirani su dobijeni rezultati poređenja ekonomske efikasnosti fotohemijskih oksidacionih procesa na razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora u ultračistoj dejonizovanoj vodi bez dodatka interferirajućih agenasa.

Potrošnja električne energije, izražena kao kWh po m³ vode, tokom direktne UV fotolize je bila oko 3 puta veća u slučaju razgradnje 1,2,3-TCB (7,77 kWh/m³) gde je postignuto delimično uklanjanje (oko 54%) u odnosu na fotohemijski tretman alahlora (oko 92%; 2,33 kWh/m³). Niži troškovi električne energije procenjeni za razgradnju alahlora (0,12 €/m³) u odnosu na razgradnju 1,2,3-TCB (0,41 €/m³) mogu se pripisati činjenici da se alahlor znatno brže razgrađuje direktnom UV

fotolizom u kontrolnom sintetičkom matriksu, zahvaljujući visokom molarnom apsorpcionom koeficijentu i kvantnom prinosu na 253,4 nm (poglavlje 4.3.1.1).

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 13, možemo zapaziti da su potrošnja i troškovi električne energije niži tokom primene SR-AOPs u odnosu na konvencionalniji UV/H₂O₂ tretman.

Ovo zapažanje potvrđuju i eksperimentalni rezultati, koji jasno ukazuju da je brzina razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora u kontrolnom matriksu pratila sledeći trend: UV/S₂O₈²⁻ > UV/HSO₅⁻ > UV/H₂O₂. Međutim, bazirajući se na ukupne troškove, koji uključuju i cenu primenjenih oksidanata, uočava se prednost UV/H₂O₂ tretmana. Razlog tome je niža cena vodonik-peroksida na tržištu u odnosu kalijum-persulfat i Oxone[®].

Tabela 14. Ekonomsko poređenje UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa primenjenih za razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora u kontrolnom sintetičkom vodenom matriksu ([H₂O₂]₀ = [PS]₀ = [PMS]₀ = 0,03 mM; pH 7,2±0,20)

HR-AOP i SR-AOPs	UV/H ₂ O ₂	UV/S ₂ O ₈ ²⁻	UV/HSO ₅ ⁻
Razgradnja 1,2,3-TCB			
<i>EE/O_{UV} (kWh/m³)</i>	0,28	0,07	0,13
<i>Troškovi električne energije¹ (€/m³)</i>	0,01	0,004	0,007
<i>Ukupni troškovi² (€/m³)</i>	0,02	0,77	1,12
Razgradnja alahlora			
<i>EE/O_{UV} (kWh/m³)</i>	0,26	0,06	0,13
<i>Troškovi električne energije¹ (€/m³)</i>	0,01	0,003	0,007
<i>Ukupni troškovi² (€/m³)</i>	0,02	0,77	1,12
¹ Cena električne energije: 0,053 € kWh ⁻¹ (preračunato prema ceni u Srbiji) (http://www.servisinfo.com/cena-struje)			
² U ukupne troškove uračunata i cena oksidanata data od strane <i>Sigma Aldrich</i> (0,081 €/g za PS, 0,11 €/g za PMS) (https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/substance/potassiumpersulfate270327727211 , https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/substance/oxonemonopersulfatecompound3073870693628) i nacionalne kompanije (0,0011 €/g za 30% H ₂ O ₂) (https://nrk.rs/).			

U tabelama 15 i 16, sumirani su rezultati ekonomskog poređenja različitih procesa primenjenih za razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi (bez korekcije pH) primenom fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa.

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 14, uočavamo da je sa tehnno-ekonomskog aspekta, u pogledu potrošnje električne energije UV/H₂O₂ proces bio efikasniji za razgradnju 1,2,3-TCB (>90%) pri početnoj koncentraciji oksidanta od 0,3 mM, u odnosu na SR-AOPs pri istim eksperimentalnim uslovima. Međutim,

ukoliko se osvrnemo na veću toksičnost nastalih intermedijera tokom UV/H₂O₂ oksidacije (poglavlje 4.2.6) u poređenju sa SR-AOPs možemo zaključiti, na osnovu ekonomske procene troškova i procene toksičnosti, da UV/S₂O₈²⁻ može biti adekvatna alternativa konvencionalnom UV/H₂O₂ tretmanu za razgradnju 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi. Potrebno je napomenuti da se problem formiranja polarnijih intermedijera tokom oksidacionih tretmana u procesu prerade vode najčešće rešava primenom filtracije na granulovanom aktivnom uglju, što rezultuje pretpostavci da se na taj način može eliminisati problem intermedijera koji prouzrokuju veću toksičnost nakon AOPs, odn. UV/H₂O₂.

Početna koncentracija oksidanta i njihova cena na tržištu može značajno uticati na ukupne troškove, međutim, potrebno je uzeti u obzir amortizaciju opreme uključujući i cenu UV lampi, kao i vek trajanja UV lampi koje je uslovljeno reakcionim vremenom fotohemijskih tretmana.

Tabela 15. Ekonomsko poređenje UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa primenjenih za razgradnju 1,2,3-TCB u površinskoj i podzemnoj vodi ([H₂O₂]₀ = [PS]₀ = [PMS]₀ = 0,3 mM; pH 7,8-8)

Razgradnja 1,2,3-TCB			
Površinska voda			
Procesi	EE/O_{UV} (kWh/m³)	Troškovi električne energije (€/m³)	Ukupni troškovi (€/m³)
UV/H ₂ O ₂ (0,3 mM)	3,35	0,194	0,208
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ (0,3 mM)	4,20	0,244	7,94
UV/HSO ₅ ⁻ (0,3 mM)	3,90	0,226	11,9
Podzemna voda			
UV/H ₂ O ₂ (0,3 mM)	3,60	0,209	0,220
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ (0,3 mM)	4,12	0,239	7,94
UV/HSO ₅ ⁻ (0,3 mM)	3,86	0,224	11,8

S druge strane, stepen razgradnje alahlora više od 90% u površinskoj vodi se postiže pri nižoj i višoj početnoj koncentraciji oksidanata H₂O₂, S₂O₈²⁻ i HSO₅⁻ od 0,03 mM i 0,3 mM, što je bila osnova za izračunavanje ekonomske procene fotohemijskih oksidacionih procesa. U podzemnoj vodi ista efikasnost razgradnje alahlora primećena je samo pri višoj početnoj koncentraciji oksidanata od 0,3 mM. Dobijeni rezultati ukazuju da je potrošnja električne energije tokom razgradnje alahlora u prirodnim matriksima pratila sledeći trend: UV/H₂O₂ > UV/HSO₅⁻ > UV/S₂O₈²⁻. Generalno, UV/H₂O₂ proces i SR-AOPs bili su efikasni u uklanjanju alahlora, međutim, primena UV/S₂O₈²⁻ ne generiše toksične intermedijere i troši najmanje električne energije, ali su ukupni troškovi nešto veći zbog visoke cene oksidanta na tržištu.

Tabela 16. Ekonomsko poređenje UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ i UV/HSO₅⁻ procesa primenjenih za razgradnju alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi ([H₂O₂]₀ = [PS]₀ = [PMS]₀ = 0,3 mM; pH 7,8-8)

Razgradnja alahlora			
Površinska voda			
Procesi	EE/O_{UV} (kWh/m ³)	Troškovi električne energije (€/m ³)	Ukupni troškovi (€/m ³)
UV/H ₂ O ₂ (0,03 mM)	3,69	0,190	0,20
UV/H ₂ O ₂ (0,3 mM)	2,57	0,140	0,19
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ (0,03 mM)	3,32	0,180	0,94
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ (0,3 mM)	1,85	0,098	7,80
UV/HSO ₅ ⁻ (0,03 mM)	3,19	0,168	1,29
UV/HSO ₅ ⁻ (0,3 mM)	1,76	0,093	11,80
Podzemna voda			
UV/H ₂ O ₂ (0,3 mM)	3,85	0,200	0,26
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ (0,3 mM)	3,72	0,196	7,90
UV/HSO ₅ ⁻ (0,3 mM)	3,17	0,167	11,80

Potrošnja električne energije (EE/O, kWh/m³) tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs zavisi prvenstveno od osobina ciljnog polutanta, vodenog matriksa, kao i procesnih parametara u pogledu početne koncentracije primenjenjih oksidanata i doze UV zračenja, odn. reakcionog vremena. Uopšteno, povećanje početne koncentracije oksidanata H₂O₂, PS i PMS na 0,3 mM dovelo je do manje potrošnje električne energije i ukupnih troškova tokom razgradnje strukturno različitih organskih zagađujućih materija u ispitivanim vodenim matriksima. Razlog tome se ogleda u činjenici da primena veće početne koncentracije oksidanata omogućava kraće reakciono vreme za postizanje više od 90% razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora. Pored toga, važno je napomenuti da ukupni troškovi, koji uključuju potrošnju električne energije i cenu primenjenih oksidanata, ukazuju da veću prednost sa tehnokonomskog aspekta ima konvencionalni UV/H₂O₂ tretman u odnosu na SR-AOPs, zbog niže cene vodonik-peroksida na tržištu. Međutim, uzimajući u obzir i ekotoksikološki aspekt i potrošnju električne energije po 1 m³ vode (što takođe utiče i na produženje veka trajanja opreme, odn. lampi za fotohemijski tretman) prednost se može dati UV/S₂O₈²⁻ procesu, kao adekvatnoj alternativi nešto konvencionalnijem UV/H₂O₂ tretmanu.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitivana je oksidativna degradacija strukturno različitih organskih polutanata 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora u vodi primenom direktne UV fotolize, kao i kombinacije UV zračenja i vodonik-peroksida (UV/H₂O₂), persulfata (UV/S₂O₈²⁻) i peroksimonosulfata (UV/HSO₅⁻). Izučavan je uticaj reakcionih uslova unapređenih oksidativnih procesa (pH, koncentracija oksidacionih agenasa, doza UV zračenja), uticaj vodenog matriksa (sa posebnim naglaskom na POM i neorganske jone), a izvršena je i procena potencijalne toksičnosti intermedijera/nusprodukata oksidacije organskih materija u različitim fazama AOPs tretmana primenom ekotoksikološkog testa sa bakterijama *Vibrio fischeri*.

Ispitivanjem efekata AOPs na stepen i kinetiku degradacije 1,2,3- trihlorbenzena i alahlora u kontrolnom matriksu zaključeno je sledeće:

- Primenom direktne UV-C fotolize postignuta je efikasnija degradacija alahlora (od 92%; $k = 2,12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) u odnosu na 1,2,3-TCB (od 54%; $k = 0,57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$).
- Stepen degradacije i sledstveno brzina razgradnje 1,2,3-TCB primenom AOPs (0,03 mM H₂O₂, PS ili PMS) opada sledećim nizom: UV/S₂O₈²⁻ (43-99%) > UV/HSO₅⁻ (33-99%) > UV/H₂O₂ (25-99%). Maksimalan stepen degradacije 1,2,3-TCB je postignut primenom doze UV zračenja od 70, 140 i 300 mJ/cm² za UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂, redom.
- Efikasnost i brzina razgradnje alahlora primenom fotohemijskih AOPs pratili su isti trend: UV/S₂O₈²⁻ (34-95%) > UV/HSO₅⁻ (30-97%) > UV/H₂O₂ (25-97%), ali je maksimalan stepen degradacije postignut primenom nešto nižih doza UV zračenja od 50, 100 i 200 mJ/cm² za UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ i UV/H₂O₂ tretmane, redom.
- Primenom fotohemijskih AOPs, konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda, k , bile su u opsegu od $16,4 \times 10^{-3}$ do $62,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za 1,2,3-TCB, odnosno od 17×10^{-3} - $67,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ za alahlor.
- Značajno efikasnija razgradnja ispitivanih polutanata je postignuta primenom fotohemijskih AOPs u odnosu na UV-C fotolizu, što je rezultat oksidativnog napada visoko reaktivnih slobodnih radikala, HO[•] i SO₄^{-•}, formiranih tokom UV/H₂O₂ i SR-AOPs, na molekul 1,2,3-TCB i alahlora.

Ispitivanjem uticaja karakteristika sintetičkih vodenih matriksa obogaćenih huminskim kiselinama i hidrogenkarbonatima, izvedeni su sledeći zaključci:

- Utvrđen je generalno negativan uticaj huminskih kiselina i hidrogenkarbonata na efikasnost i kinetiku oksidativne degradacije 1,2,3-TCB i alahlora primenom UV-C fotolize i fotohemijskih AOPs u odnosu na kontrolni matriks.
- Inhibitorski efekat huminskih kiselina i hidrogenkarbonata na efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB UV fotolizom zabeležen je pri većim koncentracijama

ovih materija (12 mg C/l DOC HA, odn. 500 mg/l HCO_3^-) u odnosu na kontrolni matriks, dok je negativan uticaj na razgradnju alahlora uočen pri svim ispitivanim koncentracijama HA (2-12 mg C/l DOC) i HCO_3^- (100-500 mg/l).

- Najefikasnija razgradnja 1,2,3-TCB i alahlora postignuta je primenom UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa, a brzina razgradnje ovih polutanata opada sledećim redosledom u odnosu na proces: UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ > UV/ HSO_5^- > UV/ H_2O_2 . Gotovo potpuna razgradnja 1,2,3-TCB (do 99%) postignuta je primenom veće početne koncentracije oksidanata H_2O_2 , PS ili PMS (0,3 mM) tokom ispitivanih AOPs, sa izuzetkom matriksa sa najvećom koncentracijom HA od 12 mg C/l DOC (maksimalno do 75%).
- Visok stepen razgradnje alahlora (> 90%) zabeležen je i u slučaju primene niže početne koncentracije H_2O_2 , PS i PMS (0,03 mM) i doze UV zračenja od 1400 mJ/cm² tokom ispitivanih AOPs, takođe, sa izuzetkom matriksa sa najvećom koncentracijom HA (maksimalno do 85% razgradnje).
- Na razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora primenom AOPs značajniji inhibicioni efekat imaju HA u poređenju sa hidrogenkarbonatima, a brzina razgradnje ovih polutanata opada uporedo sa porastom koncentracije ovih materija. Uočena je dobra korelacija između početne koncentracije HA i vrednosti za konstante brzine degradacije pseudo-prvog reda, kao i koncentracije HCO_3^- i k vrednosti ($R^2 = 0,92-0,99$).
- Uticaj HA i hidrogenkarbonata na kinetiku razgradnje 1,2,3-TCB i alahlora je manje izražen tokom SR-AOPs, prvenstveno UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa, u odnosu na UV/ H_2O_2 proces, što upućuje na veću selektivnost $\text{SO}_4^{\cdot-}$ u odnosu na HO^{\cdot} radikale prema organskom supstratu.

Na osnovu rezultata sprovedenih ispitivanja u prirodnim vodama izvedeni su sledeći zaključci:

- U opsegu pH 5-7 najefikasnija oksidativna razgradnja 1,2,3-TCB u prirodnim vodama postignuta je primenom UV/ H_2O_2 procesa, odn. UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa u slučaju alahlora, dok je u baznoj sredini najefikasnija razgradnja oba polutanta postignuta primenom UV/ HSO_5^- procesa.
- Efikasnost razgradnje 1,2,3-TCB i rezultujuće konstante brzine pseudo-prvog reda fotodegradacije opadaju sledećim nizom: UV/ H_2O_2 > UV/ HSO_5^- > UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, na pH 5-7, odnosno: UV/ HSO_5^- > UV/ H_2O_2 > UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ u baznoj sredini (pH 9,5). Efikasnost i brzina razgradnje alahlora primenjenim AOPs opadaju sledećim nizom: UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ > UV/ H_2O_2 > UV/ HSO_5^- na pH 5, odnosno: UV/ HSO_5^- > UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ > UV/ H_2O_2 na pH 8-9,5.
- Visok stepen razgradnje 1,2,3-TCB (> 90%) u prirodnim vodama postignut je pri optimalnim reakcionim uslovima svih ispitivanih AOPs (0,3 mM oksidanta; 600-1000 mJ/cm²) i optimalnoj pH (pH 5-7 za UV/ H_2O_2 i UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, odnosno pH 9,5 za UV/ HSO_5^- proces). Za postizanje istih efekata razgradnje alahlora u prirodnim vodama bilo je potrebno primeniti nešto veće doze UV zračenja (1000-1400 mJ/cm²) u kombinaciji

sa 0,3 mM H_2O_2 , PS ili PMS, pri optimalnim pH procesa (pH 5 za $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, odnosno pH 8-9,5 za UV/HSO_5^- proces).

- U tretmanu podzemne vode, koju karakteriše veći sadržaj POM i alkalitet, zapažen je značajniji inhibitorni efekat vodenog matriksa na razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora primenom AOPs u poređenju sa površinskom vodom.

Evaluiranjem rezultata primenom PCA analize, na osnovu vrednosti za faktor opterećenja, utvrđeno je da na razgradnju 1,2,3-TCB početna koncentracija primenjenih oksidanata ima nešto značajniji uticaj u odnosu na dozu UV zračenja i pH. Uticaj procesnih parametara na razgradnju alahlora je izraženiji u tretmanu podzemne u odnosu na površinsku vodu, gde je utvrđeno da pH vrednost ima najveći uticaj na efikasnost razgradnje. Na osnovu eksperimentalnih podataka predloženi su prediktivni modeli za razgradnju 1,2,3-TCB i alahlora u prirodnim vodama, uzimajući u obzir promenljive (TOC, ukupan alkalitet, koncentracija oksidanata, pH, doza UV zračenja) u ispitivanom opsegu procesnih i parametara kvaliteta voda.

Izučavanjem mehanizma degradacije 1,2,3-TCB i alahlora, kao i POM u ispitivanim vodama, utvrđeno je sledeće:

- Oksidativna razgradnja 1,2,3-TCB odvija se preko intermedijera 2,3,4-trihlorfenola, koji se dalje tokom tretmana razgrađuje do karboksilnih kiselina ($\text{C}_2\text{-C}_4$): sirćetne, oksalne, maleinske i fumarne kiseline, kao krajnjih oksidacionih nusprodukata.
- Predloženi put razgradnje alahlora obuhvata raskidanje veza i odvajanje *N*-metoksimetil i *N*-hloracetil grupa, oksidaciju arilne etil grupe, ciklizaciju i raskidanje veza u benzenovom prstenu do karboksilnih kiselina (sirćetna, propionska i oksalna kiselina) kao krajnjih oksidacionih nusprodukata. Detektovani intermedijeri navedenih reakcija su: 2,6-dietilbenzenamin, 8-etilhinolin, 1,2,3,4-tetrahidro-6-metilhinolin i 1-(2-amino-3-etilfenil)etanon.
- Fotorazgradnjom POM smanjen je sadržaj ukupnog organskog ugljenika za maksimalno 40% u površinskoj, odnosno 20% u podzemnoj vodi (pH 9,5). Parcijalna oksidacija POM, prvenstveno frakcije fulvinskih kiselina, praćena je povećanjem hidrofилnog karaktera rezidualnih POM (za ~10%), kao i povećanjem sadržaja ukupnih aldehida i do 30 puta u odnosu na sirovu vodu. U zavisnosti od vodenog matriksa, najveći stepen oksidativne razgradnje POM postignut je primenom $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa.

Evaluiranjem kvaliteta vode sa aspekta toksičnosti primenom testa sa bakterijama *Vibrio fischeri* utvrđeno je da krajnji produkti oksidativne degradacije 1,2,3-TCB i alahlora ne ispoljavaju značajniju toksičnost. Izuzetak se javlja samo u pojedinim intermedijernim fazama $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i UV/HSO_5^- tretmana (400-600 mJ/cm^2 ; 0,3 mM H_2O_2 i PMS), gde je primećen nagli skok toksičnosti (do maksimalnih 70%), koja sa produženjem vremena tretmana opada. Dobijeni rezultati su verovatno posledica oksidativne razgradnje POM u vodi, a moguć je i doprinos polarnijih intermedijera, koji nisu identifikovani tokom istraživanja, porastu toksičnosti u intermedijernim fazama $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i/ili UV/HSO_5^- procesa.

Visoka efikasnost svih ispitivanih AOPs u poređenju sa UV fotolizom rezultat je oksidativnog napada visoko reaktivnih slobodnih radikala, HO^\bullet i $\text{SO}_4^{\bullet-}$, formiranih tokom UV/ H_2O_2 i SR-AOPs, na molekul 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora. Veća selektivnost sulfatnih radikala u poređenju sa hidroksil radikalima imala je pozitivan uticaj na razgradnju alahlora u prirodnim vodama, gde je najveća efikasnost i brzina razgradnje pri optimalnim uslovima postignuta primenom SR-AOPs. S druge strane, UV/ H_2O_2 proces pri optimalnim uslovima je bio najefikasniji za degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena u vodi. Prirodne organske materije, uključujući i izuzetno hidrofobne HA u značajnoj meri inhibiraju efikasnost AOPs, pri čemu su negativni efekti ovih materija na razgradnju 1,2,3-trihlorbenzena i alahlora najmanje izraženi tokom UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa. Generalno, u ispitivanom opsegu pH 5-9,5 brzina razgradnje polutanata primenom UV/ H_2O_2 i UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesa opada sa porastom pH, dok se primenom UV/ HSO_5^- procesa brzina razgradnje povećava sa porastom pH. Razlike u stepenu oksidacije POM i formiranju aldehida, kao i razlike u toksičnosti, ukazuju na razlike u distribuciji reaktivnih radikala i posledično mehanizmu oksidacije organskih materija koji se odvija tokom UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i UV/ HSO_5^- procesa. Evaluiranje dobijenih rezultata sa tehno-ekonomskog aspekta veću prednost ima konvencionalni UV/ H_2O_2 tretman u odnosu na SR-AOPs. Međutim, ukoliko se uzme u obzir kvalitet obrađene vode sa ekotoksikološkog aspekta i potrošnja električne energije po m^3 vode, UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ proces može biti adekvatna alternativa oksidacionog tretmana nešto konvencionalnijem UV/ H_2O_2 procesu.

Rezultati dobijeni tokom istraživanja ukazuju na mogućnost primene savremenih tehnologija (UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i UV/ HSO_5^- procesi) u tretmanu vode za uklanjanje strukturno različitih organskih zagađujućih materija, koji se nalaze na listi prioriternih supstanci Okvirne Direktive o vodama EU. Zabeleženi su benefiti nove grupe procesa, SR-AOPs, u tretmanu voda bogatih prirodnim organskim materijama različitih karakteristika. Rezultati istraživanja sa predloženim putevima razgradnje ispitivanih polutanata i detaljnim uvidom u efekte procesnih parametara i karakteristike vodenih matriksa, mogu se primeniti za unapređenje i primenu ispitivanih AOPs u tehnološkoj liniji obrade vode za piće, ali i za tretman otpadnih voda.

6. LITERATURA

1. Abbas, M., Adil, M., Ehtisham-ul-Haque, S., Munir, B., Yameen, M., Ghaffar, A., Abbas Shar, G., Tahir, M.S., Iqbal, M. (2018) *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review, *Sci. Total Environ.* **626**, 1295-1309.
2. Acero, J.L., Real, F.J., Benitez, F.J., Matamoros, E. (2019) Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents, *Sep. Purif. Technol.* **211**, 218-226.
3. Agbaba, J., Molnar, J., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Dalmacija, B. (2015) Effects of water matrix and ozonation on NOM fractionation and corresponding DBPs formation, *Water Sci. Technol.: Water Supply* **15** (1), 75-83.
4. Agbaba, J., Dalmacija, B., Molnar, J., Krčmar, D., Tubić, A., Watson, M. (2012) Karakterizacija prirodnih organskih materija u podzemnoj vodi na odabranim lokalitetima u Vojvodini, *Voda i sanitarna tehnika* **42** (2), 43-52.
5. Agbaba, J., Molnar Jazić, J., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Kragulj Isakovski, M., Dalmacija, B. (2016) Oxidation of natural organic matter with processes involving O₃, H₂O₂ and UV light: formation of oxidation and disinfection by-products, *RSC Adv.* **6**, 86212-86219.
6. Ahn, Y., Lee, D., Kwon, M., Choi, I., Nam, S.-N., Kang, J.-W. (2017) Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes, *Chemosphere* **184**, 960-968.
7. Al Hakim, S., Jaber, S., Eddine, N.Z., Baalbaki, A., Ghauch, A. (2020) Degradation of theophylline in a UV₂₅₄/PS system: Matrix effect and application to a factory effluent, *Chem. Eng. J.* **380**, 122478.
8. Ali, F., Khan, J.A., Shah, N.S., Sayed, M., Khan, H.M. (2018) Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations, *Process Saf. Environ.* **117**, 307-314.
9. Angkaew, A., Sakulthaew, C., Satapanajaru, T., Poapolathep, A., Chokeyaroenrat, C. (2019) UV-activated persulfate oxidation of 17β-estradiol: Implications for discharge water remediation, *J. Environ.Chem. Eng.* **7**, 102858.
10. Anipsitakis, G.P., Dionysiou D.D. (2004) Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Appl. Catal. B-Environ.* **54**, 155-163.
11. Antoniou, M., De la Cruz, A., Dionysiou, D.D. (2010) Intermediates and reaction pathways from the degradation of microcystin-Lr with sulfate radicals, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 7238-7244.
12. Ao, X., Liu, W. (2017) Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide, *Chem. Eng. J.* **313**, 629-637.
13. Ao, X., Sun, W., Li, S., Yang, C., Li, C., Lu, Z. (2019) Degradation of tetracycline by medium pressure UV-activated peroxymonosulfate process:

- Influencing factors, degradation pathways, and toxicity evaluation, *Chem. Eng. J.* **36**, 1053-1062.
14. APHA-AWWA-WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition. Washington, DC: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
 15. Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Khoei, S., Fakhri H. (2017a) Oxidative degradation of Triton X-45 using zero valent aluminum in the presence of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate, *Catal. Today* **280** (1), 199-207.
 16. Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T., Korkmaz, G., Sahin, C. (2017b) Removal of iopamidol, an iodinated X-ray contrast medium, by zero-valent aluminum-activated H₂O₂ and S₂O₈²⁻, *Chem. Eng. J.* **318**, 64-75.
 17. ATSDR (2019) Substance Priority List. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html> Pristupljeno: 10.11.2021.
 18. Bagal, M.V., Gogate, P.R. (2013) Photocatalytic and Sonophotocatalytic degradation of alachlor using different photocatalyst, *Adv. Environ. Res.* **2** (4), 261-277.
 19. Ballesteros, M.M.M., Sánchez P.J.A., Sánchez, G.J.L., de Oca M.L., López C.J.L., Oller, I., Rodríguez, M. (2008) Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation, *J. Hazard. Mater.* **155**, 342-349.
 20. Bhoi, Y.P., Mishra, B.G. (2018) Photocatalytic degradation of alachlor using Type-II CuS/BiFeO₃ heterojunctions as novel photocatalyst under visible light irradiation, *Chem. Eng. J.* **344**, 391-401.
 21. Bolton, J.R., Stefan, M.I. (2002) Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions, *Res. Chem. Intermed.* **28**, 857-870.
 22. Brahubshi, F., Kengara, F.O., Song, Y., Jiang X., Munch, J.C., Wang, F. (2017) Fate Processes of Chlorobenzenes in Soil and Potential Remediation Strategies: A Review, *Pedosphere* **27** (3), 407-420.
 23. Cardoso, I.M.F., Cardoso, R.M.F., Esteves da Silva, J.C.G. (2021) Advanced oxidation processes coupled with nanomaterials for water treatment, *Nanomaterials* **11** (8), 2045.
 24. Castro, G., Rodriguez, I., Ramil, M., Cela, R. (2017) Evaluation of nitrate effects in the aqueous photodegradability of selected phenolic pollutants, *Chemosphere* **185**, 127-136.
 25. Chang, Y.-K., Wu, Y.-S., Lu, C.-S., Lin, P.-F., Wu, T.-Y. (2015) Photodegradation of alachlor using BiVo₄ photocatalyst under visible light irradiation, *Water, Air, Soil Pollut.* **226** (6), 194.
 26. Chen, L., Cai, T., Cheng, C., Xiong, Z., Ding, D. (2018) Degradation of acetamiprid in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: a comparative study. *Chem. Eng. J.* **351**, 1137-1146.

27. Chen, L., Li, H., Qian, J. (2021) Degradation of roxarsone in UV-based advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard. Mater.* **410**, 124558.
28. Chen, T., Ma, J., Zhang, Q., Xie, Z., Zeng, Y., Li, R., Liu, H., Liu, Y., Lv, W., Liu, G. (2019) Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation, *Sci. Total Environ.* **690**, 878-890.
29. Cibati, A., Gonzalez-Olmos, R., Rodriguez-Mozaz, S., Buttiglieri, G. (2022) Unravelling the performance of UV/H₂O₂ on the removal of pharmaceuticals in real industrial, hospital, grey and urban wastewaters, *Chemosphere* **290**, 133315.
30. Criquet, J., Vel Leitner, N.K. (2009) Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere* **77**, 194-200.
31. Cvetnić, M., Ukič, S., Kušić, H., Bolanca, T., Lončarić Božić, A. (2017) Photooxidative degradation of pesticides in water; Response surface modeling approach, *J. Adv. Oxid.* **20** (1), 20160172.
32. De la Cruz, N., Romero, V., Dantas, R.F., Marco, P., Bayarri, B., Giménez, J., Esplugas, S. (2013) o-Nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors, *Catal. Today* **209**, 209-214.
33. de Melo, B.A.G., Motta, F.L., Santana, M.H.A. (2016) Humic acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, *Mater Sci Eng C* **62**, 967-974.
34. Deng, J., Shao, Y., Gao, S., Xia, C., Tan, C., Zhou, S., Hu, X. (2013) Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water, *Chem. Eng. J.* **222**, 150-158.
35. Dhaka, S., Kumar, R., Lee, S., Kurade, M.B., Jeon, B.-H. (2018) Degradation of ethyl paraben in aqueous medium using advanced oxidation processes: efficiency evaluation of UV-C supported oxidants, *J. Clean. Prod.* **180**, 505-513.
36. Dilmeghani, M., Zahir, K.O. (2001) Kinetics and mechanism of chlorobenzene degradation in aqueous samples using advanced oxidation processes, *J. Environ. Qual.* **30**, 2062-2070.
37. Ding, X., Gutierrez, L., Croue, J.-P., Li, M., Wang, L., Wang, Y. (2020) Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison, *Chemosphere* **253**, 126655.
38. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, *Off. J. Eur. Union* **348**, 84-97.
39. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the council of 12 august 2013 amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Off. J. Eur. Union L* **226**, 1-17.

40. Djadi, N., Kaabar, W. (2020) Photodegradation of alachlor by H₂O₂/UV process in aqueous media: kinetic modeling, *J. New Technol. Mater.* **10** (2), 55-63.
41. Dominguez, C.M., Oturan, N., Romero, A., Santos, A., Oturan, M.A. (2018) Optimization of electro-Fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane, *Catal. Today* **313**, 196-202.
42. Đurkić, T., Molnar Jazić, J., Watson, M., Bašić, B., Prica, M., Tubić, A., Maletić, S., Agbaba, J. (2020) Application of UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes for the degradation of 1,2,3-trichlorobenzene in different water matrices, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 59165-59179.
43. Đurkić, T., Molnar, Jazić, J., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S., Tubić, A., Dalmacija, B., Agbaba, J. (2019) Ultraviolet/hydrogen peroxide oxidative degradation of 1, 2, 3-trichlorobenzene: influence of water matrix and toxicity assessment, *Environ. Eng. Sci.* **36**, 947-957.
44. Fang, Z., Huang, R., Chelme-Ayala, P., Shi, Q., Xu, C., El-Din, M.G. (2019) Comparison of UV/persulfate and UV/H₂O₂ for the removal of naphthenic acids and acute toxicity towards *Vibrio fischeri* from petroleum production process water, *Sci. Total Environ.* **694**, 133686.
45. Fang, Z., Huang, R., How, Z.T., Jiang, B., Chelme-Ayala, P., Shi, Q., Xu, C., El-Din, G.M. (2020) Molecular transformation of dissolved organic matter in process water from oil and gas operation during UV/H₂O₂, UV/chlorine, and UV/persulfate processes, *Sci. Total Environ.* **730**, 139072.
46. Feigenbrugel, V., Loew, C., Le Calvé, S., Mirabel, P. (2005) Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **174**, 76-81.
47. Ferhi, S., Vieillard, J., Garau, C., Poulter, O., Demey, L., Beaulieu, R., Penalva, P., Gobert, V., Portet-Koltalo, F. (2021) Pilot-scale direct UV-C photodegradation of pesticides in groundwater and recycled wastewater for agricultural use, *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 106120.
48. Field, J.A., Sierra-Alvarez, R. (2008) Microbial degradation of chlorinated benzenes, *Biodegradation* **19**, 463-480.
49. Frontistis, Z. (2019) Degradation of the nonsteroidal anti-inflammatory drug piroxicam from environmental matrices with UV-activated persulfate, *J. Photochem. Photobiol. A* **378**, 17-23.
50. Frontistis, Z., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Mantzavinos, D. (2015) Ultraviolet-activated persulfate oxidation of; methyl orange: a comparison between artificial neural networks and factorial design for process modeling, *Photochem. Photobiol. Sci.* **14** (3), 528-535.
51. Fu, Y., Wu, G., Geng, J., Li, J., Li, S., Ren, H. (2019) Kinetics and modeling of artificial sweeteners degradation in wastewater by the UV/persulfate process, *Water Res.* **150**, 12-20.
52. Gao, L., Mao, Q., Luo, S., Cao, L., Xie, X., Yang, Y., Deng, Y., Wei, Z. (2020) Experimental and theoretical insights into kinetics and mechanisms of hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of sulfamethoxazole: Similarities and differences, *Environ. Pollut.* **259**, 113795.

53. Ghanbari., Moradi, M. (2017) Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chem. Eng. J.* **310** (1), 41-62.
54. Ghani, U., Asghar, H.N., Nadeem, H., Shahid, M., Zeshan, M.A., Niaz, A., Hussain, S., Hussain, S. (2021) Processes governing the environmental fates of alachlor in soil and aqueous media: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **685**.
55. Giannakis, S., Lin, K.-Y.A., Ghanbari, F. (2021) A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs), *Chem. Eng. J.* **406**, 127083.
56. Gideon, J., Mulligan, J., Hui, C., Cheng, S.-Y. (2021) UV and temperature effects on chloroacetanilide and triazine herbicides degradation and cytotoxicity, *Heliyon* **7**, e08010.
57. Giovanela, M., Crespo, J.S., Antunes, M., Adamatti, D.S., Fernandes, A.N., Barison, A., da Silva, C.W.P., Guégan, R., Motelica-Heino, M., Sierra, M.D. (2010) Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin, *J. Mol. Struct.* **981** (1-3), 111-119.
58. Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., Ledakowicz, S. (2017) Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds - A review, *Chem. Eng. J.* **310**, 437-456.
59. Gorito, A.M., Ribeiro, A.R., Almeida, C.M.R., Silva, A.M.T. (2017) A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation, *Environ. Pollut.* **227**, 428-443.
60. Goslan, E.H., Fearing, D.A., Banks, J., Wilson, D., Hills, P., Campbell, A.T., Parsons, S.A. (2002) Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of reservoir water, *J Water Supply Res* **T 51**, 475-482.
61. Gu, D., Guo, C., Hou, S., Lv, J., Zhang, Y., Feng, Q., Zhang, Y., Xu, J. (2019) Kinetic and mechanistic investigation on the decomposition of ketamine by UV-254 nm activated persulfate, *Chem. Eng. J.* **370**, 19-26.
62. Guerra-Rodríguez, S., Lado Ribeiro, A.R., Ribeiro, R.S., Rodríguez, E., Silva, A.M.T., Rodríguez-Chueca, J. (2021) UV-A activation of peroxymonosulfate for the removal of micropollutants from secondary treated wastewater, *Sci. Total Environ.* **770**, 145299.
63. Hatchard, C.G., Parker, C.A. (1956) A new sensitive chemical actinometer.II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. A* **235**, 518-536.
64. He, H., Ji, Q., Gao, Z., Yang, S., Sun, C., Li, S., Zhang, L. (2019) Degradation of tri(2-chloroisopropyl) phosphate by the UV/H₂O₂ system: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation, *Chemosphere* **236**, 124388.
65. Hou, J., He, X., Zhang, S., Yu, J., Feng, M., Li, X. (2021) Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review, *Sci. Total Environ.* **770**, 145311.

66. Hou, X., Zhan, G., Huang, X., Wang, N., Ai, Z., Zhang, L. (2020) Persulfate activation induced by ascorbic acid for efficient organic pollutants oxidation, *Chem. Eng. J.* **382**, 122355.
67. Hou, Y., Chu, W., Ma, M. (2012). Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation in the surface and ground water treatment plants using Yellow River as water source, *J. Environ. Sci.* **24** (7), 1204-1209.
68. Hua, Z., Kong, X., Hou, S., Zou, S., Xu, X., Huang, H., Fang, J. (2019) DBP alteration from NOM and model compounds after UV/persulfate treatment with post chlorination, *Water Res.* **158**, 237-245.
69. Huang, Kong, M., Coffin, S., Cochran, K.H., Westerman, D.C., Schlenk, D., Richardson, S.D., Lei, L., Dionysiou, D.D. (2020) Degradation of contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂ for water reuse: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis.
70. Ike, I.A., Linden, K.G., Orbell, J.D., Duk, M. (2018) Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* **338**, 651-669.
71. ISO 11348-1 (2008) Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test), Method using freshly prepared bacteria, British standard.
72. Jiang, F., Qiu, B., Sun, D. (2018) Advanced degradation of refractory pollutants in incineration leachate by UV/peroxymonosulfate, *Chem. Eng. J.* **349**, 338-346.
73. Kabira, H., Ghosh, A., Dutta, S., Saha, R. (2018) Effect of solvent viscosity on the properties of nanoscale zero valent iron: Insights into alachlor degradation, *J. Water Process. Eng.* **25**, 164-172.
74. Karpukhina, E., Mikheev, I., Perminova, I., Volkov, D., Proskurnin, M. (2019) Rapid quantification of humic components in concentrated humate fertilizer solutions by FTIR spectroscopy, *J. Soil Sediment.* **19**, 2729-2739.
75. Katsumata, H., Kaneco, S., Suzuki, S.T., Ohta, K., Yobiko, Y. (2006) Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution, *J. Photochem. Photobiol. A* **180**, 38-45.
76. Khan, S., He, X., Khan, J.A., Khan, H.M., Boccelli, D.L., Dionysiou, D.D. (2017) Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system, *Chem. Eng. J.* **318**, 135-142.
77. Khan, S., Sohail, M., Han, C., Khan, J.A., Khan, H.M., Dionysiou, D.D. (2021) Degradation of highly chlorinated pesticide, lindane, in water using UV/persulfate: kinetics and mechanism, toxicity evaluation, and synergism by H₂O₂, *J. Hazard. Mater.* **402**, 123558.
78. Kiejza, D., Kotowska, U., Polińska, W., Karpińska, J. (2021) Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern - A review, *Sci. Total Environ.* **790**, 148195.

79. Kilic, M.Y., Abdelraheem, W.H., He, X., Kestioglu, K., Dionysiou, D.D. (2018) Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs), *J. Hazard. Mater.* **367**, 734-742.
80. Kragulj, M. (2013) Uticaj ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima, Doktorska disertacija, PMF, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
81. Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.-M., Lee, J., Kang, J.-W. (2015) Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment. *Chem Eng J* **269**, 379-390.
82. Lado Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Puma, G.L., Silva, A.M.T. (2019) Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chem. Eng. J.* **363**, 155-173.
83. Lashuk, B., Yargeau, V. (2021) A review of ecotoxicity reduction in contaminated waters by heterogeneous photocatalytic ozonation, *Sci. Total Environ.* **787**, 147645.
84. Le, T.X.H., Nguyen, T.V., Yacouba, Z.A., Zoungrana, L., Avril, F., Nguyen, D.L., Petit, E., Mendret, J., Bonniol, V., Bechelany, M., Lacour, S., Lesage, G., Cretin, M. (2017) Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media, *Chemosphere* **172**, 1-9.
85. Lee, J., von Gunten, U., Kim, J.-H. (2020) Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks, *Environ. Sci. Technol.* **54**, 3064-3081.
86. Lee, Y.-M., Lee, G., Zoh, K.-D. (2021) Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and UV/persulfate reactions, *J. Hazard. Mater.* **403**, 123591.
87. Li H, Wang Y, Liu F, Tong L, Li K, Yang H, Zhang L (2018) Volatile organic compounds in stormwater from a community of Beijing, China, *Environ. Pollut.* **239**, 554-561.
88. Li, B., Zhu, J. (2016) Simultaneous degradation of 1,1,1-trichloroethane and solvent stabilizer 1,4-dioxane by a sono-activated persulfate process, *Chem. Eng. J.* **284**, 750-763.
89. Li, M., Li, W., Wen, D., Bolton, J.R., Blatchley, E.R., Qiang, Z. (2019) Micropollutant degradation by the UV/H₂O₂ process: kinetic comparison among various radiation sources, *Environ. Sci. Technol.* **53** (9), 5241-5248.
90. Lian, L., Yao, B., Hou, S., Fang, J., Yan, S., Song, W. (2017) Kinetic study of hydroxyl and sulfate radical-mediated oxidation of pharmaceuticals in wastewater effluents, *Environ. Sci. Technol.* **51** (5), 2954-2962.
91. Liew, C.S.M., Lee, H.K. (2021) Comparison of automated mixer-assisted mini-scale liquid-liquid extraction coupled with full evaporation dynamic headspace extraction with United States Environmental Protection Agency methods for the gas chromatography-mass spectrometric analysis of chlorinated benzenes, *J. Chromatogr. A* **1647**, 462131.

92. Lin, C.-C., Wu, M.-S. (2018) Feasibility of using UV/H₂O₂ process to degrade sulfamethazine in aqueous solutions in a large photoreactor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **367**, 446-451.
93. Lin, J.C., de Luna, M.D.G., Aranzamendez, G.L., Lu, M.C. (2016) Degradation of acetaminophen via K₂S₂O₈-doped TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation, *Chemosphere* **155**, 388-394.
94. Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Chiang, K., Drikas, M., Amal, R. (2008) Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – Fractionation and molecular weight characterisation studies, *Chemosphere* **72** (2), 263-271.
95. Liu, X., Liu, Y., Lu, S., Wang, Z., Wang, Y., Zhang, G., Guo, X., Guo, W., Zhang, T., Xi, B. (2020) Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/H₂O₂ and UV/PS (persulfate): Efficiency, factors and mechanism, *Chem. Eng. J.* **385**, 123987.
96. Liu, Y., He, X., Duan, X., Fu, Y., Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D.D. (2016) Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: Kinetics and mechanism, *Water Res.* **95**, 195-204.
97. López, A., Coll, A., Lescano, M., Zalazar, C. (2018) Advanced oxidation of commercial herbicides mixture: experimental design and phytotoxicity evaluation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25**, 21393-21402.
98. Lopez-Alvarez, B., Villegas-Guzman, P., Peñuela, G.A., Torres-Palma, R.A. (2016) Degradation of a toxic mixture of the pesticides carbofuran and iprodione by UV/H₂O₂: Evaluation of parameters and implications of the degradation pathways on the synergistic effects, *Water Air Soil Pollut.* **227** (6), 1-13.
99. Lou, Y.-Y., Genestea, F., Soutrelb, I., Amraneb, A., Fourcadeb, F. (2020) Alachlor dechlorination prior to an electro-Fenton process: Influence on the biodegradability of the treated solution, *Sep. Purif. Technol.* **232**, 115936.
100. Lu, X., Shao, Y., Gao, N., Chen, J., Zhang, Y., Xiang, H., Gui, Y. (2017) Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **141**, 139-147.
101. Luo, C., Jiang, J., Ma, j., Pang, S., Liu, Y., Song, Y., Guan, C., Li, J., Jin, Y., Wu, D. (2016) Oxidation of the odorous compound 2,4,6-trichloroanisole by UV activated persulfate: kinetics, products, and pathways, *Water Res.* **96**, 12-21.
102. Luo, C., Gao, J., Wu, D., Jiang, J., Liu, Y., Zhou, W., Ma, J. (2019) Oxidation of 2,4-bromophenol by UV/PDS and formation of bromate and brominated products: A comparison to UV/H₂O₂, *Chem. Eng. J.* **358**, 1342-1350.
103. Luo, C., Ma, J., Jiang, J., Liu, Y., Song, Y., Yang, Y., Guan, Y., Wu, D. (2015) Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H₂O₂, UV/HSO₅⁻ and UV/S₂O₈²⁻, *Water Res.* **80**, 99-108.
104. Ma, J., Yang, Y., Jiang, X., Xie, Z., Li, X., Chen, C., Chen, H. (2018) Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water, *Chemosphere* **190**, 296-306.

105. Martinia, J., Orge, C.A., Faria, J., Pereira, M.F.R., Soares, O.S.G.P. (2018) Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes, *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 4054-4060.
106. Masten, S.J., Galbraith, M.J., Davies, S.H.R. (1996) Oxidation of 1,3,5-trichlorobenzene using advanced oxidation processes, *Ozone Sci. Eng.* **18**, 535-547.
107. Mendes, K., Hall, K., Spokas, K., Koskinen, W., Tornisielo, V. (2017) Evaluating agricultural management effects onalachlor availability: tillage, green manure, and biochar, *Agronomy* **7** (4), 64.
108. Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. (2018) Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Res.* **139**, 118-131.
109. Mnif, W., Hassine, A.I.H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B. (2011) Effect of endocrine disruptor pesticides: A Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **8**, 2265-2303.
110. Molnar Jazić, J., Agbaba, J., Tubić, A., Kragulj Isakovski, M. (2020) Unapređeni oksidacionui procesi u zaštiti životne sredine, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine.
111. Molnar Jazić, J., Đurkić T., Kragulj Isakovski, M., Watson, M., Maletić, S., Tubić, A., Agbaba, J. (2018) Uticaj pH vrednosti i vodenog matriksa na UV/H₂O₂ oksidativnu degradaciju 1,2,3-trihlorbenzena, *Voda i sanitarna tehnika* **5-6**, str. 29-37.
112. Molnar Jazić, J., Đurkić, T., Bašić, B., Watson, M., Apostolović, T., Tubić, A., Agbaba, J. (2020) Degradation of a chloroacetanilide herbicide in natural waters using UV activated hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate processes, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **6**, 2800-2815.
113. Molnar, J. (2011) Efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi, Doktorska disertacija, PMF, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
114. Molnar, J., Agbaba, J., Dalmacija, B., Tubić, A., Krčmar, D., Maletić, S., Tomašević, D. (2013) The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter, *Chem. Eng. J.* **222**, 435-443.
115. Molnar, Jazić, J., Agbaba, J., Tubić, A., Watson, M., Đurkić, T., Krčmar, D., Dalmacija, B. (2018) Effect of photochemical advanced oxidation processes on the formation potential of emerging disinfection by-products in groundwater from part of the Pannonian Basin, *Water Sci. Technol.* **19** (5), 1388-1395.
116. Montazeri, B., Uzun, O.K., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hanci, T. (2020) UV-Activated persulfate oxidation of a commercially important fungicide: case study with iprodione in pure water and simulated tertiary treated urban wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 22169-22183.
117. Mosteo, R., Miguel, N., Martin-Muniesa, S., Ormad, M.P., Ovelheiro, J.L. (2009) Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation

- processes used during the drinking water production process, *J. Hazard. Mater.* **172** (2-3), 661-666.
118. Niederer, C., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.-U., 2007. Elucidating differences in the sorption properties of 10 humic and fulvic acids for polar and nonpolar organic chemicals, *Envir. Sci. Tech.* **41**, 6711-6717.
119. Nienow, A.M., Bezares-Cruz, J.C., Poyer, I.C., Hua, I., Jafvert, C.T. (2008) Hydrogenperoxide-assisted UV photodegradation of Lindane, *Chemosphere* **72**, 1700-1705.
120. Nitoi, I., Oncescu, T., Oancea, P. (2013) Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process, *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 305-309.
121. Olak-Kucharczyk, M., Ledakowicz, S. (2017) Advanced oxidation of preservative agents in H₂O₂/UVC system - Kinetics study, transformation products and toxicity assessment, *J. Hazard. Mater.* **333**, 348-357.
122. Olatunde, O.C., Kuvarega, A.T., Onwudiwe, D. (2020) Photo enhanced degradation of contaminants of emerging concern in waste water, *Emerg. Contam.* **6**, 283-302.
123. Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Dursun, D. (2014) Investigation of the toxicity of common oxidants used in advanced oxidation processes and their quenching agents, *J. Hazard. Mater.* **278**, 330-335.
124. Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Dursun, D., Genc, B., Mita, D.G., Guida, M., Mita, L. (2015a) Degradation and toxicity assessment of the nonionic surfactant triton™ X-45 by the peroxymonosulfate/UV-C process, *Photochem. Photobiol. Sci.* **14** (3), 569-575.
125. Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D.G., Guida, M. (2015b) S₂O₈²⁻/UV-C and H₂O₂/UV-C treatment of Bisphenol: assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water, *Chemosphere* **119**, S115-S123.
126. Oncescu, T., Nitoi, I., Oancea, P., Mihai, S., Lucian, C., Laurentiu, D. (2008) Photosensitized chlorobenzene degradation by UV/H₂O₂ oxidation, *J. Adv. Oxid. Technol.* **11** (1), 149-154.
127. Paniagua, C.E.S., Ricardo, I.A., Marson, E.O., Gonçalves, B.R., Trovó, A.G. (2019) Simultaneous degradation of the pharmaceuticals gemfibrozil, hydrochlorothiazide and naproxen and toxicity changes during UV-C and UV-C/H₂O₂ processes in different aqueous matrixes, *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103164.
128. Papagiannaki, D., Medana, C., Binetti, R., Calza, P., Roslev, P. (2020) Effect of UV-A, UV-B and UV-C irradiation of glyphosate on photolysis and mitigation of aquatic toxicity, *Sci. Rep.* **10**, 20247.
129. Peng, Y., Tang, H., Yao, B., Gao, X., Yang, X., Zhou, Y. (2021) Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review, *Chem. Eng. J.* **414**, 128800.
130. Pereira, S.P., Santos, S.M.A., Fernandes, M.A.S., Deus, C.M., Martins, J.D., de Lima M.C.P. Vicente, J.A.F., Videira, R.A., Jurado, A.S. (2021) Improving

- pollutants environmental risk assessment using a multi model toxicity determination with in vitro, bacterial, animal and plant model systems: The case of the herbicide alachlor, *Environ. Pollut.* **286**, 117239.
131. Qian, F., He, M., Wu, J., Yu, H., Duan, L. (2019) Insight into removal of dissolved organic matter in post pharmaceutical wastewater by coagulation-UV/H₂O₂, *J. Environ. Sci.* **76**, 329-338.
132. Qiang, Z., Liu, C., Dong, B., Zhang, Y. (2010) Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O₃/H₂O₂ advanced oxidation process, *Chemosphere* **78**, 517-526.
133. Radović-Vučić, M., Baošić, R., Mitrović, J., Petrović, M., Velinov, N., Kostić, M., Bojić, A. (2021) Comparison of the advanced oxidation processes in the degradation of pharmaceuticals and pesticides in simulated urban wastewater: Principal component analysis and energy requirements, *Process Saf. Environ.* **149**, 786-793.
134. Ramasahayam, S. (2014). Trichlorobenzenes, Reference Module in Biomedical Sciences Encyclopedia of Toxicology, 3rd edn. p. 819-822.
135. Rathi, B.S., Kumar, P.S., Vo, D.-V.N. (2021) Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment, *Sci. Total Environ.* **797**, 149134.
136. Real, F.J., Benitez, F.J., Rodriguez, C. (2007) Elimination of benzene and chlorobenzenes by photodegradation and ozonation processes, *Chem. Eng. Commun.* **194**, 811-827.
137. Reints, W., Pratt, D.A., Korth, H.-G., Mulder, P. (2000) O-O bond dissociation enthalpy in di(trifluoromethyl) peroxide (CF₃OOCF₃) as determined by very low pressure pyrolysis. Density functional theory computations on O-O and O-H bonds in (fluorinated) derivatives, *J. Phys. Chem.* **104**, 10713-10720.
138. Rezaee, R., Maleki, A., Jafari, A., Mazloomi, S., Zandsalimi, Y., Mahvi, A.H. (2014) Application of response surface methodology for optimization of natural organic matter degradation by UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *J. Environ. health Sci. Eng.* **12** (67), 1-8.
139. Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2015) An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* **75**, 33-51.
140. Rodrigues A., Brito A., Janknecht P., Proenc M.F., Nogueira R. (2008) Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration, *J. Environ. Monitor.* **11** (2), 377-382.
141. Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R. (2017) Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chem. Eng. J.* **323**, 361-380.
142. Rogowska, J., Cieszynska-Semenowicz, M., Ratajczyk, W., Wolska, L. (2020) Micropollutants in treated wastewater, *Ambio.* **49**, 487-503.

143. Rueda, M., Juan, J., Levchuk, I., Fernández Ibanez, P., Sillanpää, M. (2020) A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters, *J. Clean. Prod.* **258**, 120694.
144. Samios, S., Lekkas, T., Nikolaou, A., Golfinopoulos, S. (2007) Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds, *Desalination* **210**, 125-137.
145. Senthilnathan, J., Philip, L. (2010) Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂. *Chem. Eng. J.* **161**, 83-92.
146. Shad, A., Chen, J., Qu, R., Dar, A.A., Bin-Jumah, M., Allam, A.A., Wang, Z. (2020) Degradation of sulfadimethoxine in phosphate buffer solution by UV alone, UV/PMS and UV/H₂O₂: Kinetics, degradation products, and reaction pathways, *Chem. Eng. J.* **398**, 125357.
147. Shah, N.S., He, X., Khan, H.M., Khan, J.A., O'Shea, K.E., Boccelli, D.L., Dionysiou, D.D. (2013) Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study, *J. Hazard. Mater.* **263**, 584-592.
148. Sharma, J., Mishra, I.M., Kumar, V. (2015) Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems. *J. Environ. Manage.* **156**, 266-275.
149. Sharma, J., Mishra, I.M., Kumar, V. (2016) Mechanistic study of photo-oxidation of Bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium persulfate (SPS), *J. Environ. Manage.* **166**, 12-22.
150. Shu, Z., Bolton, J.R., Belosevic, M., and Gamal El Din, M. (2013) Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Water Res.* **47**, 2881-2889.
151. Sillanpää, M., Ncibi, M.C., Matilainen, A. (2018) Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review, *J. Environ. Manage.* **208**, 56-76.
152. Službeni list Autonomne Pokrajine Vojvodine (2010) Strategija vodosnabdevanja i zaštite voda u AP Vojvodini. Broj 1/2010.
153. Službeni list RS (2014) Uredom o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizane. Broj 24/2014.
154. Službeni list RS (2019) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Broj 28/2019.
155. Službeni list SRJ (1998) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Broj 42/98.
156. Službeni list SRJ (1999) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. Broj 44/99.
157. Son, Y., Lee, Y.-M., Zoh, K.-D. (2020) Kinetics and degradation mechanism of tris (1-chloro-2-propyl)phosphate in the UV/H₂O₂ reaction, *Chemosphere* **260**, 127461.
158. Song, W., Ravindran, V., Pirbazari, M. (2008) Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of

- natural and synthetic organic compounds in groundwater, *Chem. Eng. Sci.* **63** (12), 3249-3270.
159. Spina, M., Venâncio, W., Rodrigues-Silva, C., Copetti Pivetta, R., Diniz, V., Rath, S., Guimarães, J.R. (2021) Degradation of antidepressant pharmaceuticals by photoperoxidation in diverse water matrices: a highlight in the evaluation of acute and chronic toxicity, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 24034-24045.
160. Stankov, V., Novak Stankov, M., Cvetnić, M., Sigurnjak Bureš, M., Ukić, S., Kučić Grgić, D., Lončarić Božić, A., Kušić, H., Bolanča, T. (2021) Environmental aspects of UV-C-based processes for the treatment of oxytetracycline in water, *Environ. Pollut.* **277**, 116797.
161. Sun, P., Pavlostathis, S.G., Huang, C.H. (2014) Photodegradation of veterinary ionophore antibiotics under UV and solar irradiation, *Environ. Sci. Technol.* **48**, 13188-13196.
162. Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Zhang, V., Sui, M., Deng, J., Zhou, S. (2013) Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS, *J. Hazard. Mater.* **260**, 1008-1016.
163. Teodosiu, C., Gilca, A.F., Barjoveanu, G., Fiore, S. (2018) Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *J. Clean. Prod.* **197**, 1210-1221.
164. Tian, J., Wu, C., Yu, H., Gao, S., Li, G., Cui, F., Qu, F. (2018) Applying ultraviolet/persulfate(UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter(NOM)in surface water, *Water Res.* **132**, 190-199.
165. Titchou, F.E., Zazou, H., Afanga, H., Gaayda, J.E., Akbour, R.A., Nidheesh, P.V., Hamdani, M. (2021) Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes, *Chem. Eng. Process.* **169**, 108631.
166. Tran, H.D.M., Boivin, S., Kodamatani, H., Ikehata, K., Fujioka, T. (2022) Potential of UV-B and UV-C irradiation in disinfecting microorganisms and removing *N*-nitrosodimethylamine and 1,4-dioxane for potable water reuse: A review, *Chemosphere* **286**, 131682.
167. Tubić, A. (2010) Efekti primene ozona, ozon/vodonik-peroksida i hipohlorita na promenu sadržaja prirodnih organskih materija i oksidacionih nusproizvoda u vodi nakon procesa koagulacije, flokulacije i adsorpcije, Doktorska disertacija, PMF, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
168. Tubić, A., Agbaba, J., Dalmacija, B., Molnar, J., Maletić, S., Watson, M., Ugarčina, Perović S. (2013) Insight into changes during coagulation in NOM reactivity for trihalomethanes and haloacetic acids formation, *J. Environ. Manage.* **118**, 153-160.
169. Tufail, A., Price, W.E., Mohseni, M., Pramanik, B.K., Hai, F.I. (2021) A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity, *J. Water Process. Eng.* **40**, 101778.

170. Venkiteshwaran, K., Kennedy, E., Graeber, C., Mallick, S.P., McNamara, P.J., Mayer, B.K. (2021) Conversion of soluble recalcitrant phosphorus to recoverable orthophosphate form using UV/H₂O₂, *Chemosphere* **278**, 130391.
171. Waclawek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V.T., Černík, M., Dionysiou, D.D. (2017) Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review, *Chem. Eng. J.* **330**, 44-62.
172. Wang, F., Wang, W., Yuan, S., Wang, W., Hu, Z.-H. (2017) Comparison of UV/H₂O₂ and UV/PS processes for the degradation of thiamphenicol in aqueous solution, *J. Photoch. Photobio. A* **348**, 79-88.
173. Wang, J., Wang, S. (2018) Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chem. Eng. J.* **334**, 1502-1517.
174. Wang, J., Wang, S. (2020) Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism, *Chem. Eng. J.* **401**, 126158.
175. Wang, J., Wang, S. (2021) Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview, *J. Clean. Prod.* **315**, 128202.
176. Wang, L., Xu, H., Jiang, N., Wang, Z., Jiang, J., Zhang, T. (2020) Trace cupric species triggered decomposition of peroxymonosulfate and degradation of organic pollutants: Cu(III) being the primary and selective intermediate oxidant, *Environ. Sci. Technol.* **54** (7), 4686-4694.
177. Wang, Q., Rao, P., Li, G., Dong, L., Zhang, X., Shao, Y., Gao, N., Chu, W., Xu, B., Deng, J. (2020) Degradation of imidacloprid by UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes: Kinetics, impact of key factors and degradation pathway, *Ecotox. Environ. Safe.* **187**, 109779.
178. Wang, Q., Shao, Y., Gao, N., Chu, W., Deng, J., Shen, X., Lu, X., Zhu, Y., Wei, X. (2016) Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **63**, 379-385.
179. Wang, Q., Shao, Y., Gao, N., Liu, S., Dong, L., Rao, P., Chu, W., Xu, B., An, N., Deng, J. (2020) Impact of zero valent iron/persulfate preoxidation on disinfection byproducts through chlorination of alachlor, *Chem. Eng. J.* **380**, 122435.
180. Wang, Y., Roddick, F.A., Fan, L. (2017) Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon, *Chemosphere* **185**, 297-308.
181. Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M. (2012) Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* **46**, 2815-2827.
182. Wong, C.C., Chu, W. (2003) The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources, *Chemosphere* **50** (8), 981-987.
183. World Health Organization (2017) World health statistics 2017: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals.

184. Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., Zhao, Q. (2020) A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: degradation, efficiency, and mechanism, *Front. Chem.* **8**, 592056.
185. Xiao, R., Ma, J., Luo, Z., Wei, Z., Spinney, R., Hu, W.-P., Dionysiou, D.D., Zeng, W. (2020) Experimental and theoretical insight into hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of carbamazepine, *Environ. Pollut.* **257**, 113498.
186. Xiao, X., Zhang, L., Zhang, W., Lim, K.-Y., Webster, R.D., Lim, T.-T. (2016) Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes, *Water Res.* **102**, 629-639.
187. Xie, P., Ma, J., Liu, W., Zou, J., Yie, S. (2015) Impact of UV/ persulfate pretreatment on the formation of disinfection byproducts during subsequent chlorination of natural organic matter, *Chem. Eng. J.* **269**, 203-211.
188. Xin, X., Sun, S., Zhou, A., Wang, M., Song, Y., Zhao, Q., Jia, R. (2020) Sulfadimethoxine photodegradation in UV-C/H₂O₂ system: Reaction kinetics, degradation pathways, and toxicity, *J. Water Process. Eng.* **36**, 101293.
189. Xu, T., Xiao, X.M., Liu, H.Y. (2005) Advanced oxidation degradation of dichlorobenzene in water by the UV/H₂O₂ process, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **40**, 751-765.
190. Yang, C., Wang, X., Zhang, L., Dong, W., Yang, C., Shi, X., Fan, Y., Wang, Y., Lv, H., Wang, W., Zhao, Y. (2020) Investigation of kinetics and mechanism for the degradation of antibiotic norfloxacin in wastewater by UV/H₂O₂, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **115**, 117-127.
191. Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., Yi, K., Hou, L., Li, X., Wang, D. (2019) Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water, *Chem. Eng. J.* **378**, 122149.
192. Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R. (2010) Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.* **179**, 552-558.
193. Yang, W., Zhou, M., Oturan, N., Li, Y., Oturan, M.A. (2019) Electrocatalytic destruction of pharmaceutical imatinib by electro-Fenton process with graphene-based cathode, *Electrochim. Acta* **305**, 285-294.
194. Yang, Y., Chen, Z., Zhang, J., Wu, S., Yang, L., Chen, L., Shao, Y. (2021) The challenge of micropollutants in surface water of the Yangtze River, *Sci. Total Environ.* **780**, 146537.
195. Ye, C., Ma, X., Deng, J., Li, X., Li, Q., Dietrich, A.M. (2022) Degradation of saccharin by UV/H₂O₂ and UV/PS processes: A comparative study, *Chemosphere* **288**, 132337.
196. Ye, T., Zhang, T.-Y., Tian, F.-X., Xu, B. (2021) The fate and transformation of iodine species in UV irradiation and UV-based advanced oxidation processes, *Water Res.* **206**, 117755.

197. Yuan, Y. Q., Ning, X. A., Zhang, Y. P., Lai, X. J., Li, D. P., He, Z. L. (2020) Chlorobenzene levels, component distribution, and ambient severity in wastewater from five textile dyeing wastewater treatment plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **193**, 110257.
198. Zdart, J., Jesionowski, T., Pinelo, M., Meyer, A.S., Iqbal, H.M.N., Bilal, M., Nguyen, L.N., Nghiem, L.D. (2022) Free and immobilized biocatalysts for removing micropollutants from water and wastewater: Recent progress and challenges, *Bioresour. Technol.* **344**, 126201.
199. Zhang, J., Liu, J., He, C.-S., Qian, C., Mu, Y. (2018) Formation of iodo-trihalomethanes (I-THMs) during disinfection with chlorine or chloramine: Impact of UV/H₂O₂ pre-oxidation, *Sci. Total Environ.* **640-641**, 764-771.
200. Zhang, X., Yao, J., Zhao, Z., Liu, J. (2019) Degradation of haloacetonitriles with UV/peroxymonosulfate process: Degradation pathway and the role of hydroxyl radicals, *Chem. Eng. J.* **364**, 1-10.
201. Zhang, Y., Lia, L., Pan, Z., Zhu, Y., Shao, Y., Wang, Y., Yu, K. (2020) Degradation of sulfamethoxazole by UV/persulfate in different water samples: Influential factors, transformation products and toxicity, *Chem. Eng. J.* **379**, 122354.
202. Zhang, Y., Zhang, J., Xiao, Y., Chang, V.W., Lim, T.T. (2017) Direct and indirect photodegradation pathways of cytostatic drugs under UV germicidal irradiation: process kinetics and influences of water matrix species and oxidant dosing, *J. Hazard. Mater.* **324**, 481-488.
203. Zhang, Y., Zhang, J., Xiao, Y., Chang, V.W.C., Lim, T.-T. (2016) Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate, *Chem. Eng. J.* **302**, 526-534.
204. Zhang, Y., Zhao, Y.-G., Maqbool, F., Hu, Y. (2022) Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review, *J. Water Process. Eng.* **45**, 102496.
205. Zhao, X., Li, Y., Lu, J., Zhou, L., Chovelon, J.-M., Q., Ji, Y. (2021) UV/H₂O₂ oxidation of chloronitrobenzenes in waters revisited: Hydroxyl radical induced self-nitration, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **410**, 113162.
206. Zhong, X., Cui, C., Yu, S. (2017) Identification of oxidation intermediates in humic acid oxidation, *Ozone Sci Eng.* **40** (2), 93-104.
207. Zhou, X., Liu, D., Zhang, Y., Chen, J., Chu, H., Qian, Y. (2018) Degradation mechanism and kinetic modeling for UV/peroxydisulfate treatment of penicillin antibiotics, *Chem. Eng. J.* **341**, 93-101.
208. Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M., Ouyang, W. (2019) Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic contaminated soil remediation: A review, *Chem. Eng. J.* **372**, 836-851.
209. Zhu, H., Jia, R., Sun, S., Feng, G., Wang, M., Zhao, Q., Xin, X., Zhou, A. (2019) Elimination of trichloroanisoles by UV/H₂O₂: Kinetics, degradation mechanism, water matrix effects and toxicity assessment, *Chemosphere* **230**, 258-267.

BIOGRAFIJA



Tajana Simetić (rođ. Đurkić) je rođena 19.06.1990. godine u Jajcu, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu „Petar Kočić“ je završila u Temerinu, a srednju medicinsku školu „7. April“ u Novom Sadu. Osnovne akademske studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine upisala je 2009. godine, a završila 2013. godine sa prosečnom ocenom 9,56. Iste godine je upisala Master akademske studije hemije - modul analitička hemija, koje je završila 2014. godine sa prosečnom ocenom 10. Za postignut uspeh tokom osnovnih i master studija više puta je nagrađivana priznanjima koja dodeljuje Prirodno-

matematički fakultet u Novom Sadu, a 2014. godine je bila dobitnik specijalnog priznanja za izuzetan uspeh tokom studija od strane Srpskog hemijskog društva.

U želji da nastavi naučno i stručno usavršavanje, 2014. godine na matičnom fakultetu upisala je Doktorske akademske studije zaštite životne sredine. Od 2014. godine je kao stipendista, a od 2018. godine kao zaposlena, uključena u realizaciju projekta „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta“ (III 43005), finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Od 2020. godine je zaposlena na programu naučno-istraživačkog rada. Oblast naučnog istraživanja je izučavanje i primena unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu vode, sa posebnim osvrtnom na ispitivanje degradacije organskih zagađujućih materija u različitim vodenim matriksima.

U zvanje istraživača saradnika izabrana je 2020. godine. Autor i koautor je četiri rada u časopisima međunarodnog značaja (kategorije M21, M22 i M23), tri rada u nacionalnim časopisima (kategorije M51, M52 i M53), i preko 20 saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama. Stručni rad je realizovala kroz aktivno učešće u nekoliko projekata za potrebe privrede koji su obuhvatali monitoring vode i sedimenta i procese pripreme vode za piće. Pored naučnog rada, bila je uključena i u realizaciju praktične nastave na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, na predmetima Osnovi kontrole kvaliteta životne sredine, Zaštita vazduha, Zagađenje vazduha i Unapređeni oksidacioni procesi, koji se realizuju na Osnovnim akademskim studijama hemije - Kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom, Osnovnim akademskim studijama zaštite životne sredine i na Master akademskim studijama zaštite životne sredine. Takođe, učestvovala je u promociji Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kroz niz aktivnosti uključujući Otvorena vrata Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Hemijski vikend i radionica Zeleni festival. Član je Srpskog hemijskog društva i Udruženja za mlade istraživače iz oblasti voda („Young Water Professionals Serbia“).

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Деградација одабраних органских загађујућих материја у води применом унапређених оксидационих процеса
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије заштите животне средине на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду. Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом, у периоду до 2020. године, део су пројекта под називом „Унапређење ремедијационих технологија и развој метода за процену ризика загађених локалитета“ (Ш43005) финансираног од стране Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије и пројекта „Испитивање механизма транспорта загађујућих материја и развој метода <i>in-situ</i> и <i>ex-situ</i> ремедијације у зони обалске филтрације, као подлога имплементацији Стратегије водоснабдевања и заштите вода АП Војводине“ финансиран од стране Покрајинског секретаријата за високо образовање и научноистраживачку делатност. Од 2020. године истраживање је настављено у оквиру програма број 451-03-9/2021-14/200125 Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије.
1. Опис података

1.1 Врста студије

Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају

докторска дисертација

1.2 Врсте података

а) квантитативни

б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту _____

г) административни подаци: навести врсту _____

д) узорци ткива: навести врсту _____

ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____

е) текст, навести врсту преглед научне литературе

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати лабораторијски експерименти и аналитичка мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv

б) SPSS фајл, датотека _____

с) PDF фајл, датотека .pdf

d) Текст фајл, датотека _____

е) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff

ф) Остало, датотека .orj

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли 22

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) 1500-2500

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је дефинисан примењеном методом

б) варијабле које се више пута мере односе се на концентрације органских загађујућих материја у води пре и након примењених третмана; физичко-хемијски параметри квалитета воде; процесни параметри

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као инкорпориране у постојеће фајлове

Напомене:

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност

података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент, навести тип лабораторијски експерименти испитивања утицаја унапређених оксидационих процеса на разградњу органских загађујућих материја у различитим воденим матриксама
- б) корелационо истраживање, навести тип моделовање кинетике разградње органских загађујућих материја; корелациона анализа између различитих варијабли и евалуација резултата; анализа главних компоненти; развој предиктивног модела разградње
- ц) анализа текста, навести тип прикупљање литературних података
- д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC-MS), гасна хроматографија са детектором са захватом електрона (GC-μECD), јонска хроматографија (IC), ТОЦ анализатор, UV/VIS спектрофотометар, LUMISTox, Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR), рН-метар, кондуктометар.

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да(Не)

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података?
Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан и евалуиран на основу статистичке анализе и процене добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата мерења и поређењем експериментално добијених резултата и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу је извршена статистичком контролом изведеног резултата

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности

(https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
 - b) Подаци су анонимизирани
 - ц) Остало, навести шта
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство- некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Тајана Симетић, е-mail: tajana.djurkic@dh.uns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Тајана Симетић, е-mail: tajana.djurkic@dh.uns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Тајана Симетић, е-mail: tajana.djurkic@dh.uns.ac.rs