



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



Mirjana Petronijević

**UTICAJ OKSIDACIONIH PROCESA NA BAZI OZONA, VODONIK-
PEROKSIDA I UV ZRAČENJA NA SADRŽAJ I REAKTIVNOST
PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJU U VODI**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2019.

Ova disertacija predstavlja rezultat višegodišnjeg istraživanja sprovedenog na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Posebnu zahvalnost dugujem Prof. dr Jasmini Agbabi pod čijim mentorstvom je ova disertacija urađena. Hvala joj za pomoć oko planiranja i izrade doktorske disertacije, kao i za spremnost i želju da svoje znanje podeli samnom.

Neizmernu zahvalnost bih uputila Prof. dr Slavici Ražić sa Farmaceutskog fakulteta u Beogradu za pomoć i podršku u oblasti jonske hromatografije, za konstruktivne savete, kao i za sve reči podrške koje mi je uputila tokom izrade disertacije.

Reci zahvalnosti dugujem i dr Sanji Panić, naučnom saradniku sa Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, za poverenje koje mi je ukazala pružeci mi priliku za usavršavanjem u okviru Projekta pod njenim rukovodstvom. Otvorivši mi vrata svoje laboratorije poklonila mi je svoje poverenje i udahнула snagu za nova naučna istraživanja i dostignuća.

Članovima komisije dr Aleksandri Tubić i dr Jeleni Molnar-Jazić upućujem posebnu zahvalnost za sve dobronamerne komentare i sugestije, koje su mi bile dragocene smernice prilikom pisanja disertacije.

Sa velikim zadovoljstvom želim da se zahvalim i svim kolegama iz Laboratorije za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, roditeljima i braći. Hvala im za nesebičnu podršku i ljubav, svojim delovanjem su mi dali dobar primer i bili dobar uzor. Bili su moj oslonac u teškim trenucima i snaga da istrajem do kraja u ostvarivanju svog cilja, s toga svoju doktorsku disertaciju posvećujem njima.

Mirjana

LISTA SKRAĆENICA KORIŠTENIH U RADU

AOC	Asimilirajući organski ugljenik (eng. <i>assimilated organic carbon</i>)
AOP	Unapređeni procesi oksidacije (eng. <i>advanced oxidation processes</i>)
BDOC	Biorazgradivi rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>biodegradable dissolved organic carbon</i>)
BIF	Inkorporacioni faktor broma (eng. <i>bromine incorporation factor</i>)
%Br	Maseni bilans broma u odabranim grupama dezinfekcionih nus-proizvoda izražen u procentima
CP	Hlorpikrin
C-DBP	Ugljenični dezinfekcioni nusprodukti
DBP	Dezinfekcioni nusprodukti (eng. <i>disinfection by-products</i>)
DHAA	Dihalosirćetne kiseline
DHAN	Dihaloacetonitrili
DNK	Dezoksiribonukleinska kiselina
DOC	Rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>dissolved organic carbon</i>)
DON	Rastvoreni organski azot (eng. <i>dissolved organic nitrogen</i>)
EDBP	Dezinfekcioni nusproizvodi „u fokusu istraživanja“ (eng. <i>emerging disinfection by products</i>)
EEM	Ekscitaciono-emisioni matriks (eng. <i>excitation-emission matrix</i>)
FA	Fulvinska kiselina (eng. <i>fulvic acid</i>)
FAF	Frakcija fulvinske kiseline (eng. <i>fulvic acid fraction</i>)
HA	Huminska kiselina (eng. <i>humic acid</i>)
HAF	Frakcija huminske kiseline (eng. <i>humic acid fraction</i>)
HAA	Halosirćetne kiseline (eng. <i>haloacetic acids</i>)
HAN	Haloacetonitrili
HK	Haloketoni
HNM	Halonitrometani
HPI-A	Hidrofilna kisela frakcija (eng. <i>hydrophilic acid fraction</i>)
HPI-NA	Hidrofilna nekisela frakcija (eng. <i>hydrophilic non-acid fraction</i>)
HPO-A	Hidrofobna frakcija (eng. <i>hydrophobic acid fraction</i>)
HPSEC	Ekskluziona hromatografija visokih performansi (eng. <i>high-performance size exclusion chromatography</i>)
IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
KV	Podzemna voda sa teritorije Kikinde
LP lampe	UV lampe niskog pritiska
MDL	Granica detekcije metode (eng. <i>method detection limit</i>)
MM	Molekulska masa
MP lampe	UV lampe srednjeg pritiska
MTBE	Metil- <i>tert</i> -butil etar
MW	Molekulska težina (eng. <i>molecular weight</i>)
MX	3-hloro-4-(dihlorometil)-5-hidroksil-2(5H)-furanon
nd	Nije detektovano
N-DBP	Dezinfekcioni nusprodukti koji sadrže azot
NTP	Normalni uslovi temperature i pritiska
OH[•]	Hidroksil radikali
PARAFAC	Paralelna faktorska analiza (eng. <i>parallel factor analysis</i>)
POM	Prirodne organske materije

PFBCAA	Potencijal formiranja bromhlorsirćetne kiseline
PFBCAN	Potencijal formiranja bromhloracetonitrila
PFBR	Potencijal formiranja bromoforma
PFBDHM	Potencijal formiranja bromdihlormetana
PFCP	Potencijal formiranja hlorpikrina
PFDBAA	Potencijal formiranja dibromsirćetne kiseline
PFDBAN	Potencijal formiranja dibromacetonitrila
PFDBHM	Potencijal formiranja dibromhlormetana
PFDBP	Potencijal formiranja dezinfekcionih nusproizvoda
PFDCAA	Potencijal formiranja dihlorsirćetne kiseline
PFDCAN	Potencijal formiranja dihloracetonitrila
PFDCP	Potencijal formiranja dihlorpropanona
PFHAA	Potencijal formiranja halosirćetnih kiselina
PFHL	Potencijal formiranja hloroforma
PFMBAA	Potencijal formiranja monobromsirćetne kiseline
PFMCAA	Potencijal formiranja monohlorsirćetne kiseline
PFTCAA	Potencijal formiranja trihlorsirćetne kiseline
PFTCAN	Potencijal formiranja trihloracetonitrila
PFTCP	Potencijal formiranja trihlorpropanona
PFTHM	Potencijal formiranja trihalometana
PQL	Granica kvantitacije metode
RNK	Ribonukleinska kiselina
RSD	Relativna standardna devijacija
SEC	Ekskluziona hromatografija isključenja po veličini
SM	Sintetički matriks
SPE	Ekstrakcija na čvrstoj fazi (eng. <i>solid phase extraction</i>)
SPFCP	Specifični potencijal formiranja hlorpikrina
SPFDBP	Specifični potencijal formiranja dezinfekcionih nus-proizvoda
SPFHAA	Specifični potencijal formiranja halosirćetnih kiselina
SPFHK	Specifični potencijal formiranja haloketona
SPFTHM	Specifični potencijal formiranja trihloracetonitrila
SUVA	Specifična UV apsorbanacija
THAA	Trihalosirćetne kiseline
THAN	Trihaloacetonitrili
THM	Trihalometani
TOC	Ukupni organski ugljenik (eng. <i>total organic carbon</i>)
TV	Podzemna voda sa teritorije Temerina
USEPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. <i>US Environmental Protection Agency</i>)
UV₂₅₄	Apsorbancija na 254 nm
UV-AOP	Unapređeni procesi oksidacije bazirani na UV zračenju (eng. <i>UV based advanced oxidation process</i>)
UV zračenje	Ultraljubičasto zračenje
WHO	Svetska zdravstvena organizacija (eng. <i>World Health Organization</i>)

Sadržaj

1. UVOD	4
2. OPŠTI DEO	7
2.1. PRIRODNE ORGANSKE MATERIJU U VODI	7
2.1.1. Struktura/sastav i osobine prirodnih organskih materija	8
2.1.2. Sadržaj i karakterizacija POM u vodi	14
2.1.3. Dostupne analitičke metode za određivanje sadržaja i karakterizaciju POM	16
2.1.4. Uticaj prirodnih organskih materija na kvalitet vode za piće	22
2.2. PRIMENA OKSIDACIONIH PROCESA U TRETMANU VODE ZA PIĆE	27
2.2.1. Primena ozona u tretmanu vode za piće	28
2.2.1.1. <i>Mehanizam delovanja ozona</i>	29
2.2.2. Primena UV fotolize u tretmanu vode za piće	32
2.2.3. Unapređeni procesi oksidacije bazirani na UV zračenju.....	34
2.2.3.1. <i>Primena O₃/UV procesa u tretmanu vode za piće</i>	34
2.2.3.2. <i>Primena H₂O₂/UV procesa u tretmanu vode za piće</i>	37
2.3. FORMIRANJE SPOREDNIH PROIZVODA OKSIDACIJE U VODI ZA PIĆE	39
2.3.1. Reaktivnost POM ka formiranju ugljeničnih nusproizvoda oksidacije (trihalometana, haloacetoničnih kiselina i haloaketonona).....	43
2.3.2. Reaktivnost POM ka formiranju dezinfekcionih nusproizvoda koji sadrže azot (haloacetoni nitrili i halonitrometani)	46
2.3.3. Formiranje neorganskih oksidacionih nusproizvoda	49
2.4. TOKSIKOLOGIJA ODABRANIH NUSPROIZVODA OKSIDACIJE	51
3. EKSPERIMENTALNI DEO	54
3.1. PLAN EKSPERIMENTA	54
3.2. ISPITIVANJE EFEKATA ODABRANIH OKSIDACIONIH PROCESA NA SADRŽAJ PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJU U VODI	56
3.2.1. Ultraljubičasta (UV) fotoliza	56
3.2.2. Ozonizacija	57
3.2.3. Tretman vode primenom vodonik-peroksida	58
3.2.4. Kombinovani tretman vode ozonizacijom i UV zračenjem (O ₃ /UV proces)	58
3.2.5. Kombinovani tretman vode vodonik-peroksidom i UV zračenjem (H ₂ O ₂ /UV proces)	59
3.3. TEHNIKA RADA	59
3.3.1. Određivanje sadržaja prirodnih organskih materija	59
3.3.2. Karakterizacija prirodnih organskih materija frakcionisanjem	60
3.3.3. Određivanje potencijala formiranja određenih DBP	61
3.3.3.1. <i>Određivanje koncentracije aktivnog hlora u rastvoru hipohlorita i potrebe vode za hlorom</i>	62

3.3.3.2. <i>Određivanje potencijala formiranja trihalometana</i>	62
3.3.3.3. <i>Određivanje potencijala formiranja halosirćetnih kiselina</i>	63
3.3.3.4. <i>Određivanje potencijala formiranja haloacetonitrila, haloetona i hlorpikrina</i>	64
3.3.4. <i>Određivanje ostalih hemijskih parametara</i>	65
3.3.5. <i>Određivanje stepena inkorporacije broma</i>	65
3.3.6. <i>Određivanje koncentracije ozona u vodi</i>	66
4. REZULTATI I DISKUSIJA	67
4.1. SADRŽAJ I KARAKTERISTIKE POM U PRIRODNOM I SINTETIČKOM MATRIKSU	67
4.2. UTICAJ PROCESA UV FOTOLIZE, OZONIZACIJE I H₂O₂ PROCESA NA SADRŽAJ I REAKTIVNOST POM U VODI	76
4.2.1. <i>Uticao procesa UV fotolize na sadržaj i reaktivnost POM u vodi</i>	76
4.2.1.1. <i>Uticao UV fotolize na ukupan sadržaj organskih materija u sintetičkom i prirodnom matriksu</i>	76
4.2.1.2. <i>Uticao UV fotolize na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u ispitivanim prirodnim i sintetičkom matriksu</i>	79
4.2.1.3. <i>Stepen inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon procesa UV fotolize</i>	87
4.2.2. <i>Uticao procesa ozonizacije na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi</i>	88
4.2.2.1. <i>Uticao procesa ozonizacije na ukupan sadržaj organskih materija u sintetičkom i prirodnim matriksima</i>	88
4.2.2.2. <i>Uticao procesa ozonizacije na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u ispitivanim sintetičkom i prirodnim matriksima</i>	90
4.2.2.3. <i>Stepen inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon procesa ozonizacije</i>	99
4.2.3. <i>Uticao primene H₂O₂ na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi</i>	101
4.2.3.1. <i>Uticao primene H₂O₂ na ukupan sadržaj organske materije u sintetičkom i prirodnim matriksima</i>	101
4.2.3.2. <i>Uticao primene H₂O₂ na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u sintetičkom i prirodnim matriksima</i>	103
4.2.3.3. <i>Stepen inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon tretmana vode vodonik-peroksidom</i>	109
4.2.3.4. <i>Uticao procesa UV fotolize, ozonizacije i oksidacije sa H₂O₂ na sadržaj i reaktivnost POM u vodi - poređenje procesa</i>	111
4.3. UTICAJ UNAPREĐENIH OKSIDACIONIH PROCESA NA PROMENU SADRŽAJA I REAKTIVNOST POM U VODI	114
4.3.1. <i>Uticao O₃/UV unapređenog oksidacionog procesa na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi</i>	114
4.3.1.1. <i>Uticao O₃/UV procesa na ukupan sadržaj organske materije u prirodnom i sintetičkom matriksu</i>	114
4.3.1.2. <i>Uticao O₃/UV procesa na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u prirodnom i sintetičkom matriksu</i>	118
4.3.1.3. <i>Stepen inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon O₃/UV procesa</i>	134

4.3.2. Uticaj H_2O_2/UV unapređenog oksidacionog procesa na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi	138
4.3.2.1. Uticaj H_2O_2/UV procesa na ukupan sadržaj organske materije u prirodnom i sintetičkom matriksu.....	139
4.3.2.2. Uticaj H_2O_2/UV procesa na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda u prirodnom i sintetičkom matriksu.....	142
4.3.2.3. Stepen inkorporacije broma u prirodnim matriksima nakon H_2O_2/UV unapređenog procesa	155
4.3.2.4. Uticaj unapređenih oksidacionih procesa O_3/UV i H_2O_2/UV na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi - poređenje procesa	158
5. ZAKLJUČAK	164
6. LITERATURA	168
Prilog I: Zakonska regulativa	191
Prilog II: Reaktivnost POM u vodi pre tretmana	195
Prilog III: Uticaj ispitivanih tretmana na sadržaj i reaktivnost POM	197

1. UVOD

Zdravstveno bezbedna voda za piće je oduvek bila važan resurs odgovoran za zdravlje stanovništva i neophodan uslov čovekovog opstanka na Zemlji. Jedan od najvećih problema sa kojim se čovečanstvo danas susreće je upravo obezbeđivanje zdravstveno bezbedne vode za piće. Trenutno dostupni vodeni resursi sadrže razne zagađujuće materije što tehnologiju njihove prerade čini kompleksnom, energetski zahtevnom i ekonomski nepovoljnom. S obzirom na sve oštrije zahteve koje postavljaju pravilnici o higijenskoj ispravnosti vode za piće, kao i trend daljeg pogoršanja kvaliteta površinskih voda, permanentno se radi na usavršavanju tehnologije pripreme vode za piće, kao i na uvođenju novih postupaka koji daju bolje rezultate u pogledu kvaliteta vode.

Jednu od najvećih poteškoća u procesu pripreme kvalitetne vode za piće predstavlja povećani sadržaj prirodnih organskih materija (POM) u vodnim resursima. Širom sveta, kao i na području AP Vojvodine, vodosnabdevanje stanovništva dominantno je orjentisan ka eksploataciji podzemnih voda, koje u svom sastavu imaju visok sadržaj POM. Prisustvo POM ima negativan uticaj na kvalitet vode za piće prouzrokujući specifičnu boju, miris i ukus vode, kao i zbog tendencije ka vezivanju i transportu organskih i neorganskih zagađujućih materija i formiranja toksičnih dezinfekcionih nusproizvoda (DBP).

Poznato je da POM u reakciji sa oksidacionim sredstvima, kao što su hlor i njegova jedinjenja, ozon, vodonik-peroksid i dr., i sa konstituentima vode (Br^- , I^- , $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$), formiraju oksidacione i/ili dezinfekcione nusproizvode. Broj nusproizvoda koji se mogu formirati tokom oksidacije POM je toliko veliki, da još uvek nije ustanovljeno koja sve jedinjenja mogu nastati, kao ni eventualni toksični uticaji na zdravlje ljudi. Grupe oksidacionih/dezinfekcionih nusproizvoda koje se dominantno formiraju nakon dezinfekcije vode hlorom, i samim tim im je posvećena najveća pažnja su trihalometani (THM) i halosirćetne kiseline (HAA). U novije grupe nusproizvoda, koje se zbog svog negativnog efekta na zdravlje smatraju visokoprioritetnim jedinjenjima, ubrajaju se haloacetonitrili (HAN), halonitrometani (HNM), haloketoni (HK), jodovani THM i HAA i dr. Na osnovu dokaza o negativnom uticaju na zdravlje određeni nusproizvodi dezinfekcije vode su u mnogim zemljama regulisani zakonom, koji pored propisanih maksimalnih dozvoljenih koncentracija u vodi za piće uključuju i podatke o nizu toksičnih efekata koje ova jedinjenja ispoljavaju u biološkim testovima *in vivo* i *in vitro*, kao i o uticaju na zdravlje ljudi. Pokazalo se da se na vrhu skale toksičnosti nalaze jedinjenja koja sadrže azot, kao i to da toksičnost raste od hlorovanih ka jodovanim jedinjenjima i sa povećanjem broja halogenih supstituenata. Kako bi se izbeglo formiranje ovih toksičnih jedinjenja i njihov ulazak u sistem za vodosnabdevanje, neophodno je ukloniti POM iz vode, kao njihove glavne prekursore. Optimalna strategija za sprečavanje dospeća neželjenih organskih jedinjenja, nastalih razgradnjom POM, u distribucione sisteme je uklanjanje organskih materija što ranije u procesu pripreme.

Danas se u tretmanu vode za piće primenjuju različiti procesi, koje možemo razvrstati na konvencionalne (koagulacija, flokulacija, adsorpcione tehnike) i savremene (O_3/UV i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Pored toga što je razvijen čitav niz procesa koji se primenjuju za uklanjanje POM iz vode, sadržaj i struktura ovih materija je specifična za svako područje, pa ne postoji univerzalno rešenje. Da bi se odabrala i optimizovala najpogodnija tehnologija za uklanjanje POM iz vode, važno je razumeti kako te tehnologije rade i kako na njihovu efikasnost utiču

drugi konstituenti vode. Konvencionalnim postupcima obrade vode POM je moguće ukloniti samo do određenog stepena. U današnje vreme vrlo često se pribegava upotrebi oksidacionih procesa u obradi vode za piće, kao što je npr. ozonizacija i primena višebarijernih sistema. Primenom ozona, pored dezinfekcije i selektivnog uklanjanja prekursora oksidacionih/dezinfekcionih nusproizvoda, ostvaruje se i niz drugih pozitivnih efekata u pogledu kvaliteta vode, usled oksidacije organskih i neorganskih materija prisutnih u vodi. Performanse ozonizacije, odn. generisanje radikalskih lančanih reakcija, mogu se unaprediti optimizacijom procesa, podešavanjem odgovarajuće pH vrednosti, dodatkom vodonik-peroksida ili katalizatora.

Sa pooštavanjem zahteva u pogledu kvaliteta vode sve se više pažnje poklanja primeni kombinacije dva ili više fizičko-hemijskih procesa, poznatijih pod nazivom unapređeni oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation process*, AOP). Osnovna karakteristika svih AOP je generisanje reaktivnih intermedijera kao što su hidroksil radikali (OH^\bullet), koji dovode do oksidacije ili/i mineralizacije organskih materija u vodi. Potencijal formiranja OH^\bullet u AOP je mnogo veći u odnosu na njihov potencijal formiranja prilikom procesa ozonizacije. AOP obuhvataju širok spektar procesa, a njihova raznolikost je uslovljena činjenicom da se OH^\bullet mogu formirati na različite načine, što omogućava usklađivanje sa različitim potrebama u tretmanu vode. Neki od unapređenih procesa oksidacije koji su našli svoju primenu u procesu pripreme vode za piće su procesi koji predstavljaju kombinaciju određenog oksidacionog sredstva sa UV zračenjem (eng. *UV based advanced oxidation process*, UV-AOP), kao što su O_3/UV i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proces. Uvođenjem UV zračenja nakon procesa oksidacije promovise se dekompozicija oksidacionog sredstva u slobodne radikalske vrste koje unapređuju oksidaciju POM, što omogućava njihovo lakše uklanjanje, a samim tim se i smanjuje produkcija nusproizvoda oksidacije.

Cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je utvrđivanje efekata različitih oksidacionih procesa na bazi ozona, vodonik-peroksida i UV zračenja na sadržaj i reaktivnost prirodnih organskih materija u različitim vodenim matriksima. U skladu sa tim, u ispitivanja su sprovedena na a) podzemnoj vodi, kao kompleksnom prirodnom vodenom matriksu i b) sintetičkom vodenom matriksu (rastvoru komercijalno dostupne huminske materije, kao model supstance prirodnih organskih materija). Za oksidacioni proces (ozonizacija, UV fotoliza, oksidacija sa H_2O_2 , kombinovani O_3/UV proces i kombinovani $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proces) pojedinačno ispitan je uticaj različitih doza oksidanata i reakcionih uslova, kako bi se:

- utvrdilo koji proces i pri kojim uslovima najefikasnije smanjuje sadržaj prirodnih organskih materija u vodi, obzirom da njihovo uklanjanje predstavlja poseban izazov tokom pripreme vode za piće. Takođe, na ovaj način bilo je moguće utvrditi i uticaj sadržaja, ali i karakteristika prirodnih organskih materija prisutnih u vodi na efikasnost primenjenog oksidacionog procesa.
- ispitao mehanizam delovanja navedenih oksidacionih procesa, odnosno njihov uticaj na strukturu i reaktivnost prirodnih organskih materija sa hlorom, kao najčešće primenjivanim dezinfekcionim sredstvom u tretmanu vode za piće. S obzirom da su THM, HAA, HAN, HK i hlorpikrin najčešće detektovani dezinfekcioni nusprodukti u vodi, određivanje potencijala formiranja ovih jedinjenja nakon pojedinačnih oksidacionih procesa je korišćeno kao indikator promena u strukturi i reaktivnosti prirodnih organskih materija, ali i efikasnosti ispitivanih oksidacionih procesa u uklanjanju prekursorskog materijala. Poseban akcenat u okviru ovih istraživanja je dat na ispitivanje uticaja primenjenih procesa na stepen inkorporacije broma u strukturu

prirodnih organskih materija i reaktivnost ka formiranju bromovanih nusprodukata, kao znatno toksičnijih jedinjenja u odnosu na njihove hlorovane analoge.

- ispitao uticaj navedenih oksidacionih procesa na stepen formiranja bromata, kao neorganskih oksidacionih nusprodukata, u vodi sa povećanim sadržajem bromida.

Rezultati doktorske disertacije ukazali su na mogućnost primene najsavremenijih oksidacionih tehnologija u tretmanu voda sa različitim sadržajem prirodnih organskih materija i doprineli boljem razumevanju promena u strukturi i reaktivnosti prirodnih organskih materija u vodi, posebno u pogledu formiranja bromovanih dezinfekcionih nusprodukata.

2. OPŠTI DEO

2.1. PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE U VODI

Prirodne organske materije (POM) se mogu definisati kao složen matriks organskog materijala sačinjenog iz različitih fizičkih struktura različitog hemijskog sastava i osobina (*Chen i sar., 2002*). Veoma su rasprostranjene u prirodi, prisutne su u zemljištu, površinskim i podzemnim vodama, a moguće ih je naći i u izvorištima vode za piće, gde nastaju kao posledica međusobne interakcije između hidrološkog ciklusa i biosfere i geosfere. Tip i karakter POM je veoma kompleksan, njihove karakteristike variraju od lokaliteta do lokaliteta na kome su nastale i uslovljene su sezonskim promenama (*Sharp i sar., 2006; Stubins i Dittmar, 2014; Brooks i sar., 2015; Sillanpää, 2015*).

Nastanak i razgradnja POM predstavljaju simultane i neprekidne procese, koji još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Hipotetička razmatranja nastanka POM ukazuju na dugotrajnost i složenost njihovog formiranja od organske materije, koja je u velikoj meri otporna na razlaganje. Polazna jedinjenja u tom procesu su glavni konstituenti biljaka (lignin, celuloza, hemiceluloza), ali u znatnom stepenu se u sintezu uključuju i ugljenihidrati, proteini, fenoli i masti (*Tan, 2003*). Organska materija koja postoji u prirodi predstavlja kompleksni sistem različitih supstanci, čiji sastav se kontinualno menja podležući transformaciji pod dejstvom fizičkih, hemijskih i bioloških faktora. Materijal koji nastaje transformacijom organske materije se može podeliti u dve glavne grupe. Prva grupa obuhvata organske materije koje još uvek nisu u potpunosti razložene, dok u drugu grupu spadaju organske materije koje se nalaze u naprednoj fazi transformacije, humifikacije, poznate kao humus, koje više nisu podložne intenzivnom raspadanju. Razlikujemo dve frakcije humusa, to su huminska i ne huminska frakcija (*Lehmann i Kleber, 2015*). Huminska frakcija se odnosi na huminske materije (HM), koje se formiraju putem biohemijske degradacije organske materije i metaboličke aktivnosti mikroorganizama (*Tan, 2003; Fabris i sar., 2008; Trevisan i sar. 2010*). Iako se formiraju mikrobiološkom dekompozicijom biljnih i životinjskih tkiva, huminske materije su znatno stabilniji molekuli od svojih prekursora (*Piccolo, 2002*).

POM koje su detektovane u površinskim vodama, mogu da potiču od spiranja sa zemljišta i difuzije sedimenta, planktona, i bakterija, kao i iz otpadnih voda i postrojenja za prečišćavanje (*Imai i sar., 2002*). POM u morskoj vodi može poticati od difuzije sedimenta i ostataka mikroorganizama, ili može biti posledica mešanja vode iz reka i potoka sa morskom vodom (*Morrissey i sar., 2014*). U podzemnim vodama POM predstavljaju rezultat kruženja vode u prirodi tokom kojeg dolazi do spiranja, rastvaranja i hemijskih promena, koje uključuju redukciju kiseoničnih funkcionalnih grupa (*Uyguner i Bekbolet, 2011*). Jedna od hipoteza koje objašnjavaju poreklo POM u podzemnim vodama se bazira na tome da se putem padavina iz zemljišta spiraju i izlužuju huminske materije i transportuju u sistem podzemnih voda. Druga hipoteza ukazuje na mogućnost da se huminske materije izlužuju iz organskog materijala koji se deponuje zajedno sa sedimentima koji obrazuju sedimentne stene vodonosnog sloja (*Boggs i sar., 1985*).

Sadržaj i struktura POM u podzemnoj vodi zavise od velikog broja faktora: u velikoj meri od prakse upravljanja zemljištem sa koga dolazi do spiranja organske materije u podzemne vode (*Bryan i sar., 2009*), od tipa vegetacije (*Peel, 2009; Yang i sar., 2013; Awad i*

sar., 2015), topografije (Ågren i sar., 2007), klime (Mattsson i sar., 2009; Yang i sar., 2013) i tipa zemljišta (Aitkenhead-Peterson i sar., 2005; Nosrati i sar., 2012). Najviše koncentracije rastvorene organske materije su zabeležene u vodonosnim slojevima, koji se nalaze ispod površina pod šumama, zatim pod livadama, dok su najniže vrednosti zabeležene pod površinama obradivog zemljišta (Haynes, 2000; Chantigny, 2003). U vodonosnim slojevima pod borovom šumom sadržaj rastvorene organske materije najmanje dva puta veći u odnosu na njihov sadržaj u vodi pod listopadnom šumom ili pašnjacima (Awad i sar., 2015). Takođe, klimatske promene i sezonske varijacije su značajan uzročnik promene sastava i sadržaja POM prvenstveno u površinskim vodama (Smith i Kamal, 2009; Delpla i sar. 2009; Worrall i Burt, 2009). Podaci iz severne Amerike i severne Evrope (Švedske, Norveške, Nemačke i Velike Britanije) ukazuju na značajan porast sadržaja organske materije u vodnim resursima u proteklih 10-20 godina, kao rezultat globalnog zagrevanja i intenzivnih padavina (Eikebrokk i sar., 2004; Korth i sar., 2004).

Veliki broj autora je uočilo značaj POM u akvatičnim sistemima i generalno životnoj sredini zbog njihovih specifičnih fizičko-hemijskih karakteristika (Schmitt i sar., 2003; Pallier i sar., 2010). Zbog svoje mogućnosti da primaju ili otpuštaju protone, POM imaju važnu ulogu u biogeochemijskim ciklusima u prirodi (Stubins i Dittmar, 2014). Pokazalo se da učestvuju u mobilizaciji hidrofobnih organskih jedinjenja, metala i radionuklida (Schmitt i sar., 2003; Pallier i sar., 2010), utiču na transport i degradaciju različitih zagađujućih materija. Takođe, prisusvo organske materije u vodi predstavljaju pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama (Murray i Parsons, 2004), kao i potencijalne prekursore za formiranje oksidacionih i/ili dezinfekcionih nusproizvoda tokom pripreme vode za piće (Bond i sar., 2009; Hong i sar., 2009; Dotson i sar., 2010; Lamsal i sar., 2011).

2.1.1. Struktura/sastav i osobine prirodnih organskih materija

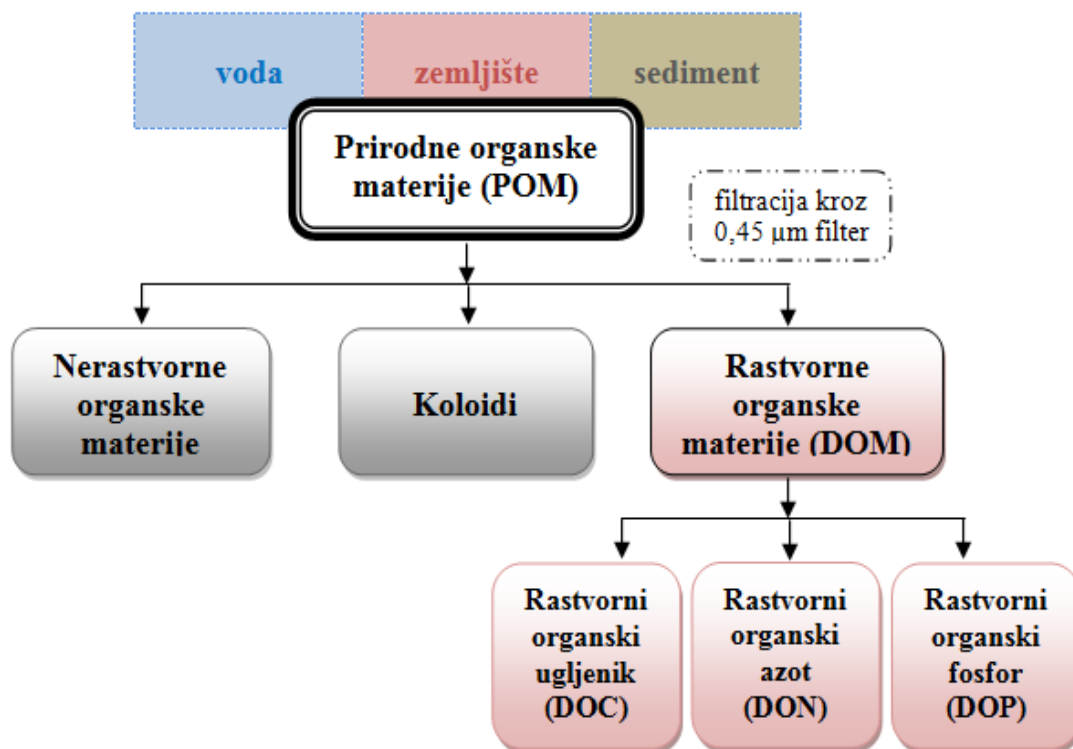
Poznato je da POM predstavljaju kompleksnu smešu komponenata, koja se sastoji iz grupe heterogenih makromolekula sačinjenih iz aromatičnih i alifatičnih ugljovodoničnih struktura različitih molekulskih masa (MM) i veličina, hidrofobnosti i funkcionalnih grupa (Leenheer i Croué, 2003; Matilainen i sar., 2010). Struktura POM je usko povezana sa njenim hemijskim sastavom i brojem funkcionalnih grupa, veličinom molekula, oblikom i agregacionim stanjem, koji se smatraju ključnim faktorima koji utiču na njihovu reaktivnost u vodi (Piccolo, 2001; Baalousha i sar., 2006). Definisane precizne i univerzalne hemijske strukture POM nije moguće izvršiti zbog složenosti ovih molekula, kao i zbog njihove raznovrsnosti, što dovodi do poteškoća u određivanju njihovih fizičko-hemijskih osobina. Većina dostupnih podataka o POM se odnosi na prosečne karakteristike i strukturu velike grupe poznatih komponenti koje ulaze u njihov sastav.

Na osnovu fizičko-hemijskih karakteristika POM mogu biti definisane kao slabo kisela, hidrofobna, aromatična, veoma reaktivna, ali slabo biološki razgradiva jedinjenja, tipa polielektrolita. Slaba biorazgradljivost POM može predstavljati izazov postrojenjima za tretman vode u cilju njihovog uklanjanja iz vode (Escobar i sar., 2001; Hem i Efraimsen, 2001).

Jedna od najznačajnijih podela POM je izvršena na osnovu njihove rastvorljivosti u vodi na rastvorne organske materije (eng. *dissolved organic matter*, DOM) i nerastvorne

organske materije (slika 1). U prirodnim vodama POM se mogu naći u rastvorenom obliku, u obliku koloida ili nerastvornih čestičnih materija. DOM mogu biti prisutne u vidu molekula i makromolekula, kao što su huminske materije, lignini, tanini, ugljeni hidrati, aminokiseline, proteini, masne kiseline (Leenher i Croué, 2003). Koloidi mogu biti sačinjeni od raznovrsnih supstanci, kao što su organske materije, neorganski materijal i biota, i variraju u veličini, obliku, strukturi i hemijskom sastavu (Baalousha i sar.,2011). Iako koloidi u svom sastavu uključuju širok spektar supstanci, često se smatra da su sastavljeni iz dve glavne komponente: neorganskih koloida i organskih makromolekula. Neorganski koloidi u prirodnim vodama prvenstveno sadrže aluminosilikate (tj. gline), okside aluminijuma, silicijuma, gvožđa i mangana. Organski makromolekuli, s druge strane, uglavnom čine huminske supstance, polisaharidi i proteini (Fan i sar., 2001; Philippe i Schaumann, 2014). Takođe, čestičnu organsku materiju čine i bakterije, plankton i minerali obloženi organskim materijama (Leenher i Croué, 2003).

Sastav DOM čini ugljenik (30-50%) (Westerhoff i Mash, 2002), tako da se sadržaj rastvorne organske materije može kvantifikovati na osnovu sadržaja rastvorenog organskog ugljenika (DOC). Sharp (2002) navodi da oko polovine suve mase DOM predstavlja DOC. Pored ugljenika, u elementarni sastav DOM ulaze i vodonik, kiseonik, azot, fosfor i sumpor, međutim, njihov procentualni sadržaj je znatno niži u odnosu na ugljenik. Iako je sadržaj ovih elemenata prilično nizak, njihovo prisustvo u DOM ima veliki uticaj za globalni biogeohemijski ciklus. U poređenju sa sadržajem organskog ugljenika, globalne zalihe organskog azota, fosfora i drugih organskih elemenata su znatno niže (Williams i sar., 2004).

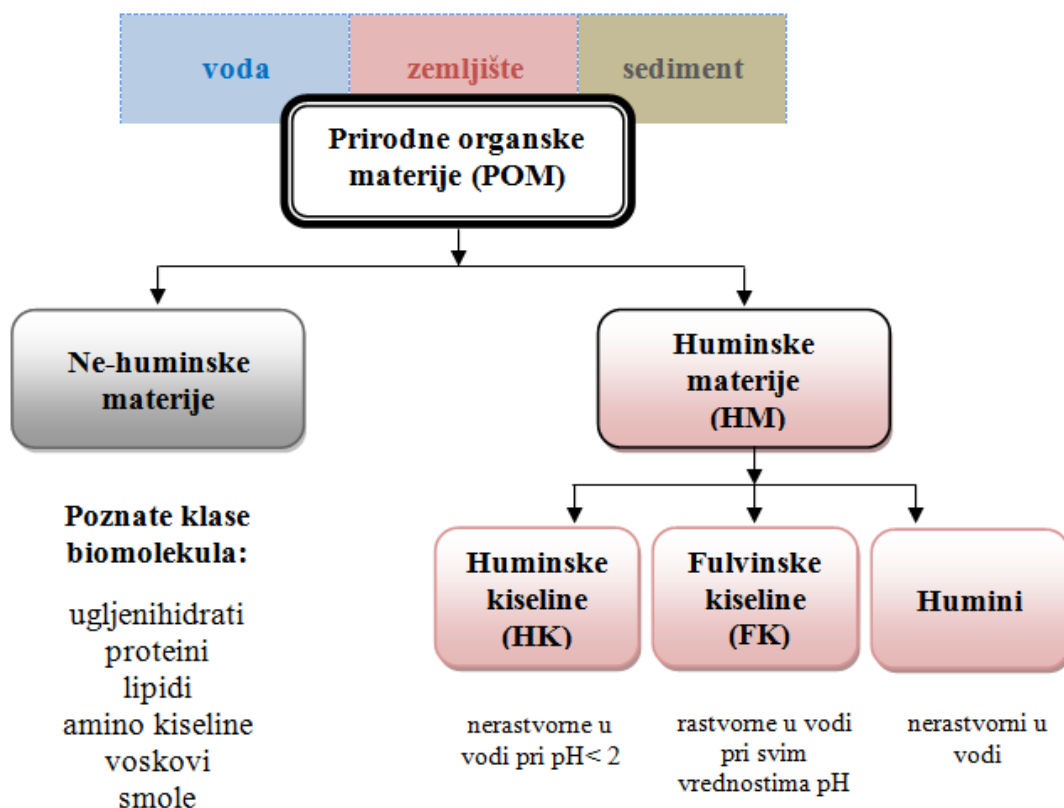


Slika 1. Podela POM prema rastvorljivosti.

Poslednjih decenija, veliki broj autora se bavio ispitivanjem porekla i sudbine rastvorenog organskog azota (eng. *dissolved organic nitrogen*, DON) u vodenim ekosistemima (McCarthy i sar., 1997; Leenheer, 2004). Pokazalo se da DON čini procentualno relativno mali maseni udeo DOM u prirodnim vodama (Westerhoff i Mash, 2002) i predstavlja kompleksnu smešu, koja se u najvećoj meri sastoji iz amino kiselina, amino šećera, amida, peptida i heterocikličnih azotnih jedinjenja (npr. pirimidina, imidazola, pirina i porfirina) (Leenheer, 2004). Sastav i karakteristike DOM su usko povezane sa mestom njihovog nastanka, tako da, npr. DOM koja potiče od akvatičnih algi ima visok sadržaj azota i nizak sadržaj ugljenika i fenolnih komponenata u svom sastavu. S druge strane, DOM koja potiče iz zemljišta ima relativno nizak sadržaj azota i visok nivo ugljenika i fenolnih struktura (Archer i Singer, 2006a).

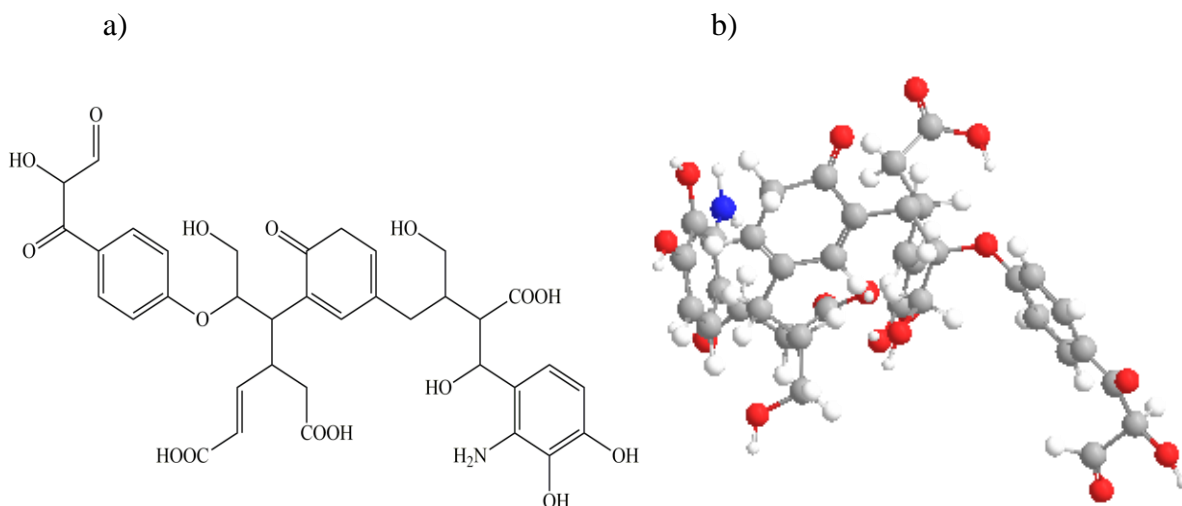
Takođe, POM prisutne u vodi se grubo mogu podeliti na: **ne-huminske materije**, koje sadrže komponente koje pripadaju poznatim organskim grupama kao što su amino kiseline, ugljovodonići, ugljenihidrati, masti, voskovi, smole, niskomolekularne kiseline i dr., i na veoma kompleksne heterogene **huminske materije** (Sohn, 2009; Lehmann i Kleber, 2015). Karakterizacija POM je prikazana na slici 2. Huminske materije čine 80-95% ukupnog sadržaja POM i imaju značajnu ulogu u procesima koji se odvijaju u prirodnim vodenim sistemima. Sadržaj ostalih konstituenata u POM je znatno niži. U elementarni sastav huminskih materija ulazi: ugljenik (40-60%), kiseonik (30-50%), vodonik (4-5%), azot (1-4%), sumpor (1-2%) i fosfor (0-0,3%) (Gaffney i sar., 1996; Sutzkover-Gutman i sar., 2010). Huminske materije prisutne u vodi su polarne, žuto do braon obojene organske kiseline, koje se izlužuju iz humusa tla i kopnenih i vodenih biljaka (Sein i sar., 1999). Huminske materije koje su smatrane za makromolekule sa širokim spektrom molekulskih težina i veličina su zapravo supramolekulske strukture sačinjene od manjih primarnih molekulskih struktura (< 1000 Da) (Tremblay i sar., 2007; Sleighter i sar., 2009), usled njihove agregacije vezivanjem vodoničnim i jonskim vezama i usled hidrofobnih interakcija (Marhaba i Van, 2000; Sutton i Sposito, 2005; Kleber i Johnson, 2010).

Granica između huminskih i ne-huminskih materija u suštini nije oštra, jer se neke od ne-huminskih materija (npr. ugljeni hidrati) mogu naći kao sastavni deo strukturne kompozicije huminskih materija, međutim, u cilju karakterizacije često je neophodno identifikovati reaktivne funkcionalne komponente iz heterogene smeše (Archer i Singer, 2006b). Uobičajena podela huminskih materija načinjena je na osnovu njihove rastvorljivosti i svrstava ih u tri grupe: **huminske kiseline**, **fulvinske kiseline** i **humine** (slika 2) (Sutzkover-Gutman i sar., 2010; Does-Silva i sar., 2018).



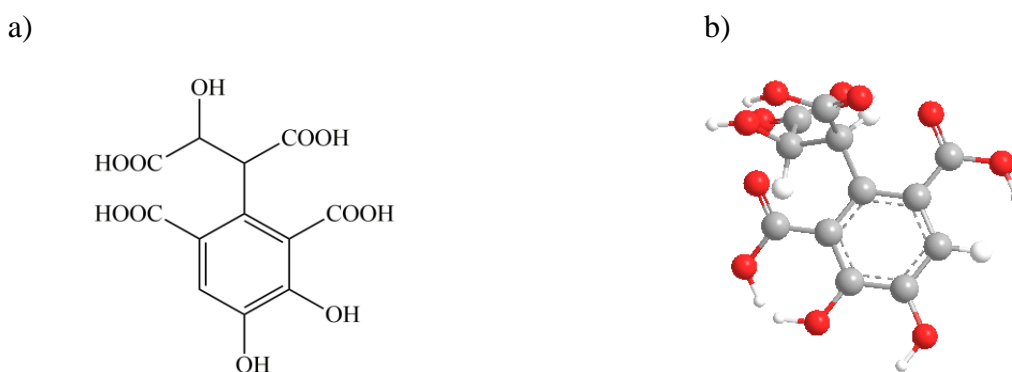
Slika 2. Klasifikacija POM prema rastvorljivosti (Sohn, 2009).

Huminske kiseline (HA) predstavljaju deo huminskih materija, koji je u vodi rastvoran samo u baznoj sredini, pri većim pH vrednostima. Predložena struktura huminske kiseline je prikazana na slici 3. Boja huminske kiseline jetamno-smeđa ili tamno-narandžasta. U vodi se nalaze u obliku koloida, asocijata sa glinom i oksidima gvožđa i aluminijuma. Molekulska masa ovih kiselina je između 2000 i 5000 Da ili veća, zbog čega se smatra da su prisutne u obliku koloida (Duan i Georgy, 2003). Za frakcije čije su molekulske težine u regionu >50 kDa pretpostavlja se da se sastoje od biološkog koloidnog materijala (Leenheer, 2004; Sanly i sar., 2007) i organometalnih kompleksa (Allpike i sar., 2005). U odnosu na fulvinske kiseline, huminske kiseline imaju manji broj kiselih karboksilnih grupa, veći broj fenolnih grupa i 2 do 10 puta veći molekul. Hidrofobnog su karaktera, sadrže dugačke lanace masnih kiselina (C12-C18). Procentualni sadržaj aromatičnih komponenata u huminskim kiselinama je veći nego u fulvinskim gde preovladavaju komponente alifatičnog karaktera. Huminske kiseline sadrže više ugljenika, sumpora i azota, a manje kiseonika od fulvinskih kiselina (Duan i Georgy, 2003).



Slika 3. Predložena a) molekulska (Sohn, 2009) i b) 3D struktura huminske kiseline.

Fulvinske kiseline (FA) ili fulvo kiseline čine deo huminskih materija koje se rastvaraju u vodi, pri svim pH vrednostima. Molekulska masa ovih kiselina je između 500 i 2000 Da, a njihova dužina je oko 60 nm, dok im je prečnik oko 2 nm. Žuto-smeđe su boje, po čemu je i nastalo njihovo ime (lat. *fulvus* znači žut). Manji udeo fulvinskih kiselina čine molekuli većih MM koji se nalaze u obliku koloida, dok veći udeo čine molekuli manjih dimenzija prisutni u rastvorenom obliku. Predložena struktura fulvinske kiseline je prikazana na slici 4. U odnosu na huminske kiseline, fulvo kiseline imaju manje i mnogo jače oksidovane jedinice i veći sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa. Stoga proizilazi i pretpostavka da su fulvinske kiseline verovatno oksidacioni produkti raspadanja huminskih kiselina (Vik i Eikebrokk, 1989).



Slika 4. Predložena a) molekulska (Sohn, 2009) i b) 3D struktura fulvinske kiseline.

Humini predstavljaju masu crne boje, sličnu bitumenu, koja je potpuno nerastvorna u kiselinama i bazama. Rice i MacCarthy (1989) ustanovili su da se humin izolovan iz rečnog sedimenta sastoji od bitumena (26%), huminskih kiselina (11%), lipida (oko 2%), a da ostatak čini nerastvoran deo. Kao glavni deo bitumena identifikovani su *n*-alkani sa dugim alkil-ostatkom (C₁₄-C₃₃), među kojima je dominantan onaj sa 27 C atoma, a kao sporedne komponente zasićene i nezasićene monokarbonske kiseline sa razgranatim nizom od 16-18 C atoma (Sutzkover-Gutman i sar., 2010).

Međutim, podela prema rastvorljivosti i precipitaciji u kiseloj sredini nije precizna, jer i za huminske i fulvinske kiseline postoje opsezi rastvorljivosti uslovljeni varijabilnošću i raspodelom funkcionalnih grupa. Za njihovu rastvorljivost je odgovoran anjonski karakter, puferski kapacitet, vezivanje metala i dr. (*Boggs i sar., 1985*). Huminske kiseline, što su više aromatične to su nerastvorljivije kada se karboksilne grupe protonuju na niskim pH vrednostima. Ovo omogućava huminskim materijalima da se ponašaju kao surfaktanti i da vezuju i hidrofilne i hidrofobne materije (*Gaffney i sar., 1996*).

Hemijska struktura huminskih materija iz podzemnih voda se razlikuje od strukture huminskih materija u površinskim vodama i u zemljištu (*Inamdar i sar., 2012*). Huminske materije iz podzemnih voda su bogatije u sadržaju ugljenika, a siromašnije u sadržaju kiseonika i azota u odnosu na huminske materije iz zemljišta. Ove razlike ukazuju na pitanje nastanka rastvorenih huminskih materija u podzemnim vodama. Pretpostavlja se da su huminske materije u zemljištu kompleksnije strukture, koje se degradiraju, pri čemu prvo nastaju huminske kiseline, a nakon toga fulvinske. Razlike u sastavu huminskih materija u podzemnim vodama i u zemljištu ukazuju da dolazi do dodatnih promena u karakteru huminskog materijala bilo pre nego što stignu do podzemnih voda, bilo u samom vodenom sistemu (*Boggs i sar., 1985*).

Takođe, niži sadržaj huminskih komponenata u podzemnim vodama na većim dubinama se može objasniti na dva načina: pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije molekula velikih molekulskih masa (*Ussiri i Johnson, 2004; Banaitis i sar., 2006*) na glinenim mineralima u zemljištu, odnosno da dolazi do njihove mikrobiološke modifikacije (*Aitkenhead-Peterson i sar., 2003; Sun i sar., 2013*) tokom kretanja rastvorene organske materije kroz profil zemljišta.

Prisustvo elektrolita i promena pH vrednosti može značajno izmeniti osobine strukturne površine i spektroskopsko/fotohemijske karakteristike POM u rastvorima (*Christl i Kretzschmar 2001; Her i sar., 2003*). Osim toga, za di- i multivalentne katjone, usled prisustva elektrostatičkih interakcija (interakcije poput kompleksiranja/efekta premošćavanja katjona između funkcionalnih grupa u/između POM sa katjonima) može dovesti do značajne izmene strukture POM kao takve (*Baalousha i sar., 2006; Wang i sar., 2013; Kloster i sar., 2013*).

Zbog velike raznolikosti sastava i strukture POM i niza faktora koji na njih utiču može se uočiti da klasifikacija POM nije oštra, već se integralne strukture huminskih i nehuminskih supstanci međusobno prožimaju. Poznavanje osobina i sadržaja u vodi prisutnih POM odvelikog je značaja za odabir odgovarajućeg tretmana pogodnog za njihovo uklanjanje iz vode, tako da je od izuzetnog značaja izvršiti određivanje sadržaja i karakterizaciju molekula POM za svaki pojedinačni lokalitet. Za detaljniju karakterizaciju POM, u cilju boljeg razumevanja njihovog ponašanja, transformacije i reaktivnosti sa konstituentima vode, kako u prirodnim uslovima, tako i tokom tretmana vode za piće, potrebno je primeniti savremene analitičke metode određivanja.

2.1.2. Sadržaj i karakterizacija POM u vodi

Celokupna karakterizacija POM je veoma složen i dugotrajan proces, koji predstavlja veliki izazov usled heterogenosti i kompleksnosti njihovog sastava (Liu i sar., 2008a). Direktno određivanje koncentracije huminskih materija u vodi je otežano zbog nedostataka u definisanosti njihove univerzalne hemijske strukture. U cilju dobijanja okvirne informacije o njihovom sadržaju pribegava se određivanju indirektnih surogat parametara koji se jednostavno prate, kao što su: ukupni organski ugljenik (eng. *total organic carbon*, TOC), rastvoreni organski ugljenik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC), utrošak KMnO_4 i dr. (Matilainen i sar., 2011). Mada se na osnovu ovih parametara ne dobijaju precizne informacije o sastavu organskog matriksa, oni pružaju osnovu za predviđanje hemijske reaktivnosti i ponašanja POM u vodi (Pei i sar., 2007). Podaci o elementarnom sastavu, veličini i masi molekula, zastupljenosti funkcionalnih grupa, hidrofilnosti i hidrofobnosti mogu se dobiti primenom različitih analitičkih metoda: fizičko-hemijskih, spektroskopskih i hromatografskih (Chow i sar., 2005; Matilainen i sar., 2011).

Kod većine vodenih ekosistema u svetu sadržaj DOC se kreće u opsegu od 40 do 4000 $\mu\text{mol/l}$ (1 mM DOC = 0,012 mg C/l) (Kortelainen i sar., 2004). Prema podacima Xenopoulos i sar. (2003) uobičajen sadržaj DOC u prirodnim vodama je oko 1-60 mg C/l. Zabeleženo je da se u podzemnim vodama DOC kreće uglavnom do 20 mg C/l, dok srednja vrednost DOC, dobijena analizom 100 podzemnih voda, iznosi 1,2 mg C/l (Ivančev-Tumbas, 2002). Kvalitet podzemnih voda u AP Vojvodini, posmatrano sa aspekta sadržaja POM, je neujednačen, počev od vode visokog kvaliteta koji odgovara normativima kvaliteta vode za piće, do voda čiji kvalitet zahteva veoma složen postupak prerade (srednji i severni Banat i zapadna Bačka). Sadržaj organskih materija u ovim vodama, izražen kroz potrošnju KMnO_4 , iznosi 20-150 mg/l, a u ekstremnim slučajevima i preko 200 mg/l (Dalmacija, 2009; Anon., 2013). U podzemnim vodama AP Vojvodine, koje služe za vodosnabdevanje naselja, POM se najčešće nalaze u koncentracijama 5-13 mg C/l TOC (Anon., 2013). Sadržaj DOC u podzemnim vodama se kreće od niskog (<3,0 mg C/l) (Molnar i sar., 2013; Petronijević i sar., 2015a; 2019), srednjeg (5-7 mg C/l) (Molnar i sar., 2013; Petronijević i sar., 2015b), dostižući na pojedinim lokacijama u Banatu i vrednost iznad 10 mg C/l (Tubić, 2010).

U cilju preciznijeg definisanja karakteristika POM, neophodno je izvršiti njihovo razdvajanje na homogenije komponente poznatih karakteristika. Metodom frakcionisanja POM, na određenoj pH vrednosti, može se izvršiti razdvajanje prisutne organske materije i izolovanje specifičnih podgrupa, hidrofilne i hidrofobne frakcije (Frimmel i Abbt-Braun, 2009; Matilainen i sar., 2011). Frakcionisanjem se mogu razdvojiti hidrofilna i hidrofobna faza, pri čemu svaka od njih može biti kisela, bazna ili neutralna. U sastav hidrofobne frakcije ulaze organska jedinjenja velikih MM sa aromatičnim prstenovima, fenolnim hidroksilnim grupama i konjugovanim dvostrukim vezama, a hidrofilnu frakciju čine jedinjenja niže MM sa alifatičnim karbonilnim i hidroksilnim grupama (Marhaba i sar., 2000; Marhaba i Van, 2000).

Brojne studije koje se bave ispitivanjem sastava POM u vodenim ekosistema su ustanovile da je sadržaj hidrofobnih huminskih komponenata velikih MM i težina znatno veći u površinskim nego u podzemnim vodama (Nissinen i sar., 2001; Fabris i sar., 2008; Inamdar i sar., 2012). Rezultati studije sprovedene na teritoriji Finske (analiza 34 prirodnih voda) takođe ukazuju na veću zastupljenost huminskih materija u rečnim vodama u odnosu na

jezerske vode, što se objašnjava time da u jezerima, kao stajaćim vodama, dolazi do sedimentacije huminskih molekula velikih MM, dok se u rekama usled neprekidnog proticanja vode sprečava sedimentacija velikih molekula (*Nissinen i sar., 2001*).

Sumirajući rezultate većeg broja studija koje su se bavile frakcionisanjem DOM iz različitih izvora, *Chow i sar. (2005)* navode da hidrofobna i hidrofilna frakcija mogu da čine oko 23-78 i 8-70% ukupnog sadržaja DOC, respektivno. Izvori vode u Norveškoj sadrže između 70 i 79% HA, što ukazuje na pretežno huminski karakter organskog materijala i samim tim jak izvor alohtonih organskih materija izlučenih iz tla (*Fabris i sar., 2008*). Sastav vode sa teritorije Australije je znatno raznovrsniji (*Fabris i sar., 2008*); prisutna organska materija je pretežno huminskog karaktera (58-73%), sa značajnim udelom neutralnih hidrofилnih komponenti (*Chow i sar., 1999*), koje ukazuju na veći doprinos autohtonih izvora POM, kao što su alge i bakterije (*Leenheer, 2004*).

Sadržaj rastvorenog organskog azota (DON) i rastvorenog organskog fosfora (DOP) u prirodnim vodama se kreće u opsegu 3-200 $\mu\text{mol/l}$ i 0,05-2 $\mu\text{mol/l}$, respektivno (*Kortelainen i sar., 2004*). Prema javnim podacima Geološkog programa za ocenu kvaliteta nacionalnih voda u SAD (ispitano 23 000 uzoraka vode), srednje koncentracije DON za površinske, plitke i duboke podzemne vode iznose 0,37; 0,24 i 0,18 mg N/l, respektivno (*Westerhoff i Mash, 2002*). Zalihe rastvorenog organskog fosfora je teško precizno odrediti, jer se radi o veoma niskim koncentracijama, koje se teško kvantifikuju usled prisustva visokih koncentracija neorganskog fosfata. Prosečna koncentracija DOP na velikim dubinama je oko 0,1 mM (*Loh i Bauer, 2000; Karl i Björkman, 2002*), dok sadržaj fosfora na globalnom nivou iznosi približno 0,14 Pmol-P (1 Pmol= 10^{15} mol) (*Dittmar i Stubbins, 2014*).

Rastvorni organski azot čini procentualno relativno mali udeo DOM u prirodnim vodama. Oko 87% DON čine komponente veličine ispod 10 kDa, dok je čak 67% njih je veličine manje od 1 kDa ukazujući na to da je većina DON prisutna u sirovoj vodi sačinjena od molekula malih dimenzija (*Pehlivanoglu-Mantas i Sedlak, 2008*). Međutim, *Lee i Westerhoff (2006)*, koji su se bavili određivanjem veličine frakcija DON u vodama sličnih karakteristika, kao što su vode iz reke Huron (<1 kDa 11%, >10 kDa 35%) i reke Salt (<1 kDa 47%, >3 kDa 35%), ukazuju da u sastav DON ulaze i komponente velikih dimenzija. Iako je ukupan sadržaj DON u vodi prilično ujednačen, različiti tipovi voda mogu sadržati različite komponente. DON velikih molekulskih težina može poticati od kombinovanih ili hidrolizovanih amino kiselina, heterocikličnog azota, poliamin peptida i biomolekularnog materijala (ribonukleinska kiselina (RNK) i dezoksiribonukleinska kiselina (DNK)) (*Westerhoff i Mash, 2002*).

Odnos DOC/DON se može koristiti kao potencijalni pokazatelj porekla POM u vodi (*Lee i sar., 2006*). Nizak DOC/DON odnos ukazuje na prisustvo više autohtonih izvora POM, dok visok DOC/DON odnos ukazuje na prevashodno prisutne alohtone izvore POM (*Aiken i Cotsaris, 1995*). Kod frakcija nižih molekulskih težina (<5 kDa) DOC/DON odnos je prilično ujednačen u odnosu na vrednosti dobijene kod frakcija većih dimenzija, kod kojih su primećene značajne oscilacije, što ukazuje da su azotne komponente visokih molekulskih masa podložnije promenama u toku vremena (*Xu i sar., 2011*).

Veliki broj studija je fokusiran na ispitivanjima vezanim za organske materije u vodi, zbog visokog procentnog udela koji imaju u POM, u cilju procene njihove reaktivnosti ili efikasnosti njihovog uklanjanja tokom procesa prečišćavanja vode. Velika raznolikost POM ukazuje na potrebu sagledavanja njihove strukture sa više aspekata, što iziskuje primenu

savremene metodologije pripreme i analize uzoraka, kao i visoku osetljivost analitičkih instrumenata.

2.1.3. Dostupne analitičke metode za određivanje sadržaja i karakterizaciju POM

Analitički pristupi za karakterizaciju i kvantifikaciju POM su bili predmet velikog broja studija (*Matilainen i sar., 2011; Minor i sar., 2014; Pan i sar., 2016*). Većina metoda koja se koristi za određivanje sadržaja POM u vodi je bazirana na tradicionalnim fizičkim, spektrofotometrijskim i fluorimetrijskim metodama. Kao što je već bilo reči u prethodnom poglavlju, sadržaj POM se najčešće predstavlja preko surogat parametara kvaliteta vode (TOC, DOC, vrednost UV apsorpcije na 254 nm (UV_{254}), boja, utrošak $KMnO_4$) (*Hansell i Carlson, 2002*). Prednost ovih parametara je to što se jednostavno i brzo prate i ne zahtevaju komplikovanu pripremu uzoraka i analitičku opremu. Međutim, ovim testovima možemo dobiti samo opšte informacije o koncentraciji organske materije, pri čemu pružaju jako malo podataka o njihovom karakteru (*Stenson, 2008*).

Karakterizacija POM se može zasnivati na dva osnovna pristupa. Prvi princip se zasniva na određivanju hemijskih karakteristika komponenti POM, dok drugi pristup obuhvata primenu tehnika frakcionisanja ili indirektna merenja na osnovu fizičkih ili spektralnih osobina POM (*Matilainen i sar., 2011*). Podaci o elementarnom sastavu, težini (MW) i masi molekula (MM), zastupljenosti funkcionalnih grupa, hidrofilitnosti i hidrofobnosti dobijaju se primenom različitih analitičkih metoda: fizičko-hemijskih (elementarna analiza, derivatizacija, termičko razlaganje, oksidativno i reduktivno razlaganje), spektroskopskih (UV-VIS, IR, FTIR, NMR, fluorimetrija) i hromatografskih (LC, GC, IC) (*Abbt-Braun i sar., 2004*). Primenom spektroskopskih metoda ne dolazi do izmena karakteristika analita tokom određivanja i stoga se ubrajaju u nedestruktivne analitičke metode. Ostale navedene metode se ubrajaju u destruktivne metode određivanja, jer tokom analize prouzrokuju određene izmene u strukturi POM, bilo usled izmene pH vrednosti, zagrevanja ili oksidacije.

Određivanje sadržaja POM primenom UV-VIS apsorpcione spektroskopije. UV-VIS apsorpciona spektroskopija predstavlja merenje slabljenja intenziteta snopa svetlosti nakon njegovog prolaska kroz uzorak i zasnovana je na Lambert-Beerovom zakonu (*Matilainen i sar., 2011*). UV apsorpcija je dobro merilo prisustva huminskih materija, jer one imaju aromatičnu strukturu i predstavljaju dominantni oblik organskih materija u prirodnim vodama. UV apsorpcija se javlja usled u vodi prisutnih organskih materija koje sadrže hromofore, odnosno kovalentne nezasićene veze ($C=C$, $C=O$, π -veze), i zato UV-VIS apsorpcija predstavlja dobar indikator prisustva huminskih materija u vodi.

Merenja apsorpcije na pojedinačnim talasim dužinama. Merenje UV apsorpcije se može vršiti na pojedinačnim talasnim dužinama ili duž čitave linije spektra (*Hur i sar., 2006*). Svaka talasna dužina od 220 do 280 nm se smatra pogodnom za procenu sadržaja POM, iako će molarna apsorptivnost varirati u zavisnosti od vrste hromofora u strukturi POM. Apsorpcija na 220 nm se povezuje i sa karboksilnim i sa aromatičnim hromoforima, dok apsorpcija na 254 nm je tipična za aromatične funkcionalne grupe (*Korshin i sar., 2009*). Odnos apsorpcija na dve različite talasne dužine, kao što su: A_{254}/A_{204} , A_{254}/A_{436} ili A_{250}/A_{365} , takođe mogu biti korisne u karakterizaciji POM (*Hur i sar., 2006; Spencer i sar., 2007; Li i sar., 2009*). Na primer, odnos A_{253}/A_{203} je u korelaciji sa formiranjem DBP (*Kim i*

Yu, 2007). Međutim, u delu spektra od 200 nm do 230 nm talasne dužine mogu nastati značajne greške zbog smetnji usled prisustva neorganskih jona, kao što su nitrati i sulfati (Her i sar., 2008a).

Diferencijalna apsorpcija. Alternativni pristup je merenje diferencijalne apsorpcije, što se definiše kao promena apsorpcije uzorka kao odgovor na uslovljeni proces, npr. hlorisanje (Ates i sar., 2007). Diferencijalna apsorpcija na 272 nm (ΔA_{272}) je u dobroj korelaciji sa sadržajem ukupnih THM i HAA (Roccaro i Vagliasindi, 2009) i samim tim se može koristiti za procenu formiranja DBP. Međutim, diferencijalna apsorpcija na 254 nm (ΔA_{254}) nije u korelaciji sa formiranjem ukupnih THM i HAA (Ates i sar., 2007).

Fluorescentna spektroskopija je spektrohemijska metoda, koja se zasniva na pobuđivanju molekula analita usled dejstva zračenja određene talasne dužine, i intenzitet emitovanog zračenja se meri na različitom talasnom dužinama. Osnovna prednost fluorimetrijskih u odnosu na tradicionalne metode je veća osetljivost i selektivnost merenja (Peiris i sar., 2010). Specifične talasne dužine pobuđenog stanja i emisije su karakteristične za određene molekulske konformacije, takozvane fluorofore, koje se koriste za procenu strukturnog sastava huminskih materija (Zhang i sar., 2008; Bierzoza i sar., 2009). Fluorimetrija se takođe može koristiti i za procenu prisustva biorazgradivih organskih komponenti (Hudson i sar., 2008).

Kompleksna 3-D fluorescentni ekscitaciono-emisioni matriks (eng. *3-D fluorescence excitation-emission matrix*, EEM) spektrofotometrijska tehnika omogućava vizualizaciju niza različitih fluorofora čije pobuđeno stanje i emisije pokrivaju opseg talasnih dužina od 200 do 500 nm. Tipična sirova voda može da sadrži dva glavna fluorescentna pika, takozvani huminski i proteinski fluorescentni maksimum (Baghoth i sar., 2009) ili tri pika koji potiču od komponenata nalik triptofanu, fulvinskim i huminskim fluoroforima (Baker i sar., 2008; Hudson i sar., 2008).

Analizom dobijenih EEM odgovarajućim multivarijantnim metodama moguće je izdvojiti uticaj pojedinačnih supstanci unutar merenog sistema, odrediti njihovu relativnu koncentraciju, izdvojiti pojedinačne spektre svake susptance koja fluorescira u posmatranom sistemu itd. Multivarijantna tehnika koja se najčešće koristi u ove svrhe je paralelna faktorska analiza (eng. *parallel factor analysis*, PARAFAC) (Lenhardt, 2014). PARAFAC analiza EEM fluorescentnih spektara se pokazala uspešnom na raznim poljima primene, za praćenje sudbine POM u različitim ekosistemima i usled uticaja brojnih biogeohemijskih procesa (Chen Jaffe, 2014; Cuss i sar., 2016).

Ukupan organski ugljenik (TOC)/rastvoreni organski ugljenik (DOC). Ukupni organski ugljenik predstavlja zbir čestičnih materija i rastvorenog organskog ugljenika. DOC se definiše kao sadržaj organskog ugljenika u uzorku vode profiltriranom kroz 0,45 μm membranski filter. TOC i DOC su najpogodniji parametri koji se koriste za određivanje sadržaja POM, kao i za praćenje efikasnosti tretmana u cilju njihovog uklanjanja. U osnovi sve metode za kvantifikaciju organskog ugljenika su zasnovane na oksidaciji. U savremenim tehnikama i instrumentaciji primenjuju se različite vrste oksidacionih koraka (spaljivanje, zračenje ili oksidaciona sredstava), kojima se organska materija oksiduje do ugljen-dioksida, čiji se sadržaj najčešće određuje infracrvenom spektroskopijom (IR) (Matilainen i sar., 2011).

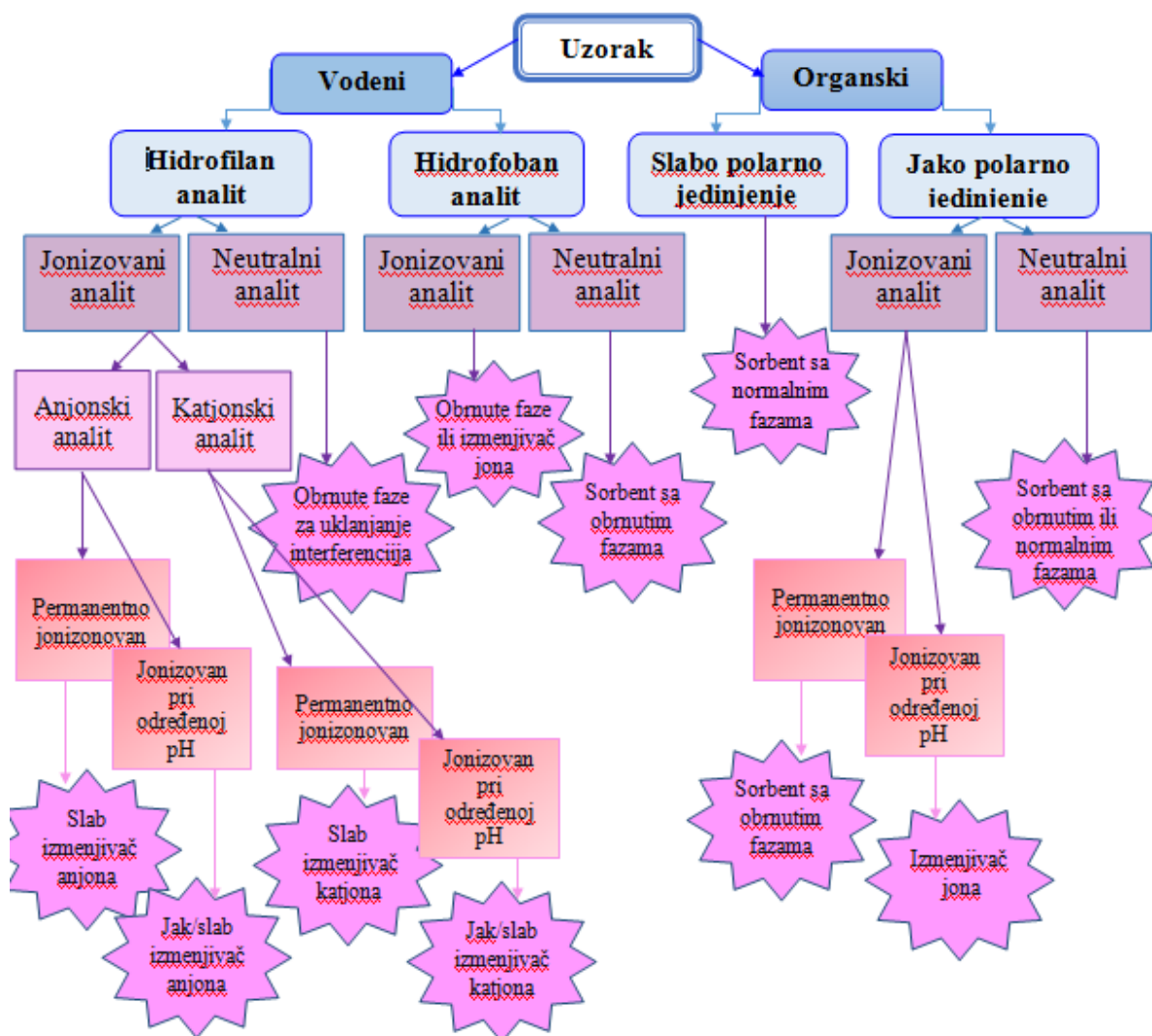
Biološki testovi se koriste za određivanje sadržaja biorazgradive organske materije u vodi. Generalno, postoje dva različita koncepta na kojima se mogu zasnivati biološki testovi:

1) asimilirajući organski ugljenik (eng. *assimilated organic carbon*, AOC), na osnovu koga se prati rast bakterijskih kultura, kao odgovor na sadržaj nutrijenata u vodi; i 2) biorazgradivi rastvoreni organski ugljenik (eng. *biodegradable dissolved organic carbon*, BDOC), na osnovu koga se određuje frakcija DOC, koja je asimilirana i mineralizovana od strane heterotrofnih bakterija (*Escobar i Randall, 2001*).

Pretpostavlja se da AOC u najvećoj meri čine komponente malih dimenzija, koje je veoma teško ukloniti iz vode. Takođe, biorazgradive su, čime doprinose rastu bakterija u distributivnom sistemu (*Escobar i Randall, 2001; Kang i sar., 2006; Matilainen i sar., 2006; Chen i sar., 2007; Chow i sar., 2009*). Metode za određivanje BDOC se u najvećoj meri koriste za određivanje biološke stabilnosti sirove i tretirane vode (*Chen i sar., 2007; Soh i sar., 2008; Zappia i sar., 2008; Yapsakli i Cecen, 2009*).

Specifična UV apsorbanacija (SUVA). Koncept SUVA vrednosti razvijen je kao surogat indikator za predviđanje prirode, odnosno strukture POM i efikasnosti hemijskog tretmana u uklanjanju POM i prekursora sporednih proizvoda dezinfekcije (*Karanfil i sar., 2002*). SUVA vrednost se izračunava na osnovu merenja apsorbanacije na 254 nm i DOC (SUVA, definisana kao $UV_{254} \times 100 / DOC$). Vrednost SUVA opisuje prirodu POM u vodi u smislu njene hidrofobnosti i hidrofilitnosti. Visoka SUVA vrednost ($> 4 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) ukazuje da u strukturi POM preovlađuju hidrofobne, visokomolekularne organske materije, dok niska SUVA vrednost ($< 2 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) ukazuje da su u vodi prisutna hidrofilna organska jedinjenja, niskih MM i sa malom gustinom naelektrisanja. SUVA vrednost u opsegu od 2-4 $\text{l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ ukazuje na smešu hidrofobnih i hidrofilih POM različitih MM (*Edzvald i Tobiason, 1999*).

Izolacija i koncentrisanje POM. Postoji niz različitih metoda koje se mogu koristiti za izolovanje i koncentrisanje POM, od kojih se najčešće primenjuju reverzna osmoza, uparavanje pod sniženim pritiskom (vakum destilacija) i liofilizacija. Reverzna osmoza se koristi u mnogim studijama za izolaciju POM, jer ima relativno mali uticaj na promenu fizičko-hemijskih svojstava POM (*Song i sar., 2009*). Pored toga, za koncentrisanje uzoraka se u velikoj meri koriste i različite sorpcione metode (*Aiken i sar., 1992; Croue, 2004*), kao što je npr. ekstrakcija na čvrstoj fazi (SPE). Nedostatak većine navedenih metoda je da se pored koncentrisanja organske materije koncentrišu i soli, koje su uvek prisutne u prirodnim vodama (*Croue, 2004*). SPE se u analitičkoj praksi koristi za izolovanje analita, njihovo koncentrisanje ili uklanjanje interferirajućih materija. Pored toga, primenom čvrstih sorbenata moguće je medijum uzorka zameniti nekim drugim tečnim ili gasovitim matriksom, povoljnijim za analizu (slika 5) (*Švarc-Gajić, 2012*). Tehnike SP ekstrakcije su dizajnirane tako da obezbede gotovo kvantitativnu retenziju analita. Ukupna efikasnost zavisi kako od efikasnosti sorpcije, tako i od efikasnosti desorpcije; samim tim, izbor sorbenta i operativni parametri trebaju biti adekvatno podešeni. Izbor sorbenta prvenstveno zavisi od tipa matriksa uzorka, ali i od hemijskih osobina analita. Pri izboru sorbenta važno je obratiti pažnju da li je matriks uzorka mešljiv sa vodom ili sa organskim rastvaračima; za vodene uzorke da li je analit jonizovan (katjon, anjon) ili nije, uticaj pH vrednosti, polarnosti analita; dok ukoliko je matriks mešljiv sa organskim rastvaračima treba obratiti pažnju na polarnost rastvarača.

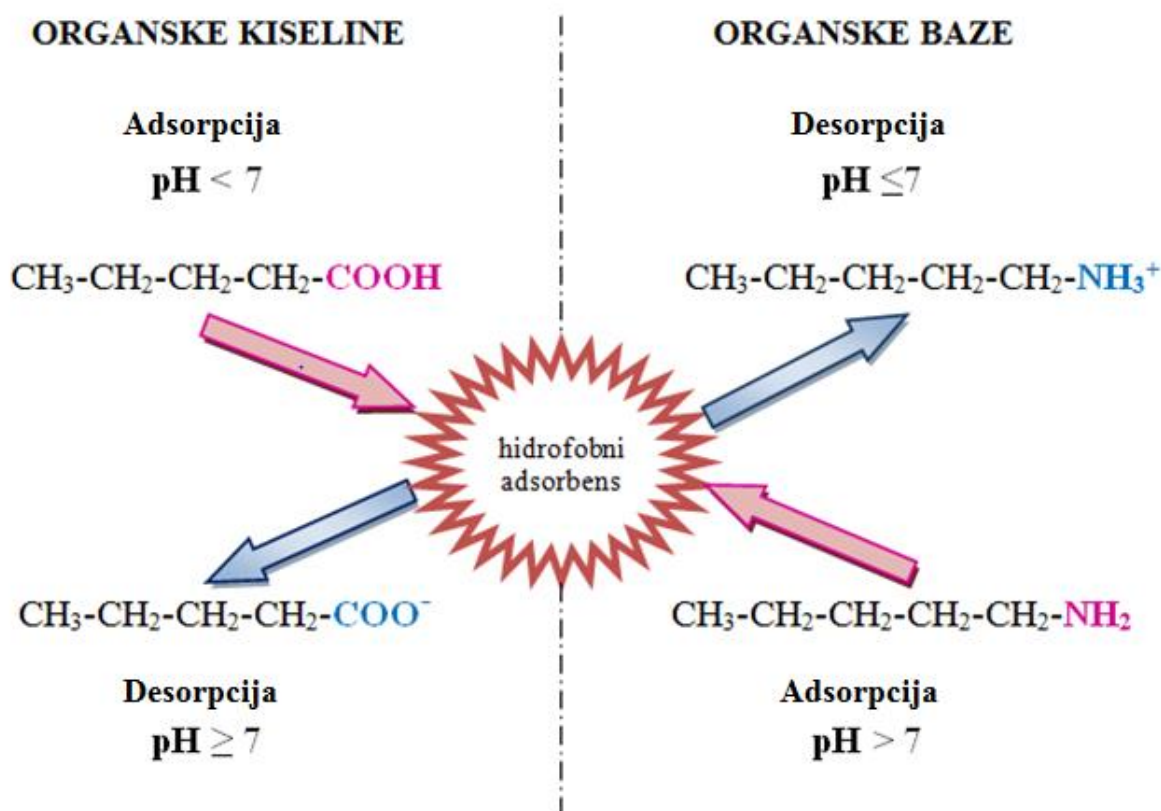


Slika 5. Odabir pogodnog rastvarača za ekstrakciju na čvrstoj fazi (Švarc-Gajić, 2012).

Primena metode frakcionisanja u karakterizaciji POM. Jedan od glavnih analitičkih problema u karakterizaciji akvatičnih POM je nedostatak adekvatnih procedura za frakcionisanje, pomoću kojih će se izdvojiti čiste komponente koje su pogodne za karakterizaciju primenom dostupnih standardnih tehnika. Metode hemijskog frakcionisanja koje se najčešće koriste su: precipitacija, ekstrakcija i adsorpciona hromatografija. Dostupne metode za fizičko frakcionisanje su: elektroforeza, ultrafiltracija, hromatografija raspodele čestica po veličini (SEC) i ultracentrifugiranje (Matilainen i sar., 2011).

Frakcionisanje POM pomoću smola. U procesu izolovanja i frakcionisanja akvatičnih POM na hidrofobne i hidrofilne frakcije široko se primenjuju XAD smole, najčešće XAD-4 i DAX-8 (Marhaba i sar., 2003; Chen i sar., 2008; Fabris i sar., 2008). Osnovni princip frakcionisanja huminskih materija zasnovan je na njihovoj različitoj rastvorljivosti u kiselinama i organskim rastvaračima na odgovarajućoj pH vrednosti (Steinberg, 2003). DAX-8 smola omogućava izolovanje hidrofobnih komponenata, odnosno organskih molekula velikih molekulskih masa i aromatičnog karaktera. XAD-4 smolom se vrši izolovanje slabo hidrofobnih kiselih frakcija, koje se obično definišu kao transfilne POM (Wei i sar., 2008)

U kiseloj sredini, karboksilne grupe organskih kiselina ne disosuju i mogu se adsorbovati na fiksiranoj hidrofobnoj fazi (XAD smola), formirajući sloj na njenoj površini (slika 6). Pri istim uslovima, organske baze se ne mogu adsorbovati na površini hidrofobnog adsorbensa, budući da su bazne funkcionalne grupe, npr. $-\text{NH}_2$ sada protonovane $-\text{NH}_3^+$. Organske baze se prve adsorbuju u neprotonovanoj sredini, baznoj sredini i pri neutralnoj pH vrednosti, dok se organske kiseline disociraju i desorbuju sa sorbenta. Hidrofilne komponente, koje ne pripadaju huminskim materijama se gube ovom separacijom (Steinberg, 2003). Sve novije procedure, koje primenjuju hemijsko frakcionisanje POM, su razvijane na osnovu opisanog mehanizma sorpcije i desorpcije organskih kiselina i baza (Chen i sar., 2008; Fabris i sar., 2008). Frakcionisanjem POM se može izdvojiti šest frakcija: *hidrofobna kisela*, *bazna i neutralna* i *hidrofilna kisela*, *bazna i neutralna* frakcija. *Hidrofobna kisela* frakcija potiče od zemljišne fulvinske kiseline, C₅-C₉ alifatičnih karboksilnih kiselina, fenolnih komponenata sa 1 ili 2 aromatična prstena itd. U sastav *hidrofobne bazne* frakcije ulaze aromatična jedinjenja sa 1 ili 2 aromatična prstena (izuzev piridina) i proteinske supstance, dok *hidrofobna neutralna* frakcija potiče od smeše ugljovodonika, estara, ketona i aldehida. *Hidrofilna kisela* frakcija potiče od smeše hidroksi kiselina i alifatičnih karboksilnih kiselina, a u *hidrofilnu baznu* frakciju spadaju piridin, peptidi i amino šećeri (Marhaba i sar., 2000).



Slika 6. Sorpcija i desorpcija organskih kiselina i baza (modifikovano iz Chen i sar., 2008; Fabris i sar., 2008).

Osnovni nedostatak procesa frakcionisanja je taj što se promenom pH vrednosti vode tokom frakcionisanja može, u određenom stepenu, narušiti nativna struktura POM.

Frakcionisanje POM primenom SEC. SEC je metoda frakcionisanja, koja se bazira na separaciji molekula na osnovu njihove molekularne veličine, tj. što su veći molekuli to je kraće vreme zadržavanja. Da bi se otklonili određeni nedostaci klasične gel hromatografije, razvijene su savremenije tehnike boljih performansi. Povezivanjem gel kolone sa aplikacijom tečnim hromatografom visokih performansi (HPLC) dobija se unapređena HPSEC tehnika (ekskluziona hromatografija visokih performansi), koja se pokazala kao veoma korisna za praćenje karakteristika POM tokom različitih koraka u tretmanu vode za piće (*Matilainen i sar., 2006; Lamsal i sar., 2011*). Ipak, pokazalo se da SEC profili ne sadrže dovoljno informacija za procenu potencijala formiranja DBP preostalih POM u vodi nakon tretmana (*Korshin i sar., 2009*).

Primenom HPSEC veličina i MW POM se određuju poređenjem sa već postojećim standardima poznate molekulske mase. Standardi koji se najčešće koriste za određivanje raspodele molekulske težine POM su poli-stiren sulfonat (*Zhao i sar., 2009; Liu i sar., 2010*) i polietilen glikoli (*Zhang i sar., 2008*). Vrednosti MW dobijene HPSEC metodom su u dobroj korelaciji sa drugim tehnikama za merenje MW (*Assemi i sar., 2004*).

Određivanje elementarnog sastava POM. Tokom poslednjih nekoliko decenija razvijen je veliki broj metoda čijom primenom se može steći uvid u strukturu POM, ali mnoge od njih su veoma kompleksne i zahtevaju primenu sofisticiranih analitičkih instrumenata. Ipak, informacija o strukturalnim karakteristikama POM može biti veoma korisna za razumevanje ponašanja i reaktivnosti POM u različitim fazama tretmana vode (*Matilainen i sar., 2011*).

Najznačajnije metode koje se primenjuju za karakterizaciju POM i određivanje elementarnog sastava su: oksidativna i reduktivna degradacija, hidroliza, piroliza spregnuta sa gasnom hromatografijom, termička, radiohemijska i biološka degradacija, i elementarni sastav (*Matilainen i sar., 2011*). Primena MS se može znatno poboljšati ukoliko se spoji sa HPLC, omogućavajući direktnu analizu POM bez prethodne razgradnje ili derivatizacije molekula (*Reemtsma, 2009*). Razvoj FTICR-MS je omogućilo analizu POM na molekularnom nivou, omogućavajući razdvajanje pojedinačnih molekula iz kompleksne smeše POM. Multidimenzionalne NMR tehnike (*Mao i sar., 2007a,b*), zajedno sa FTICR-MS (*Reemtsma, 2009*), kojima se mogu određivati karakteristike dominantnih frakcija POM. Pomoću ovih metoda stiče se novi uvid u strukturne i funkcionalne karakteristike POM.

Potreba za što većim saznanjem o praktičnim, higijenskim i ekološkim posledicama prisustva POM u vodi ukazuje na neophodnost razvoja i primene novih metoda za karakterizaciju POM. Parametri kvaliteta vode nam pružaju određenu sliku o kvalitetu vode, na osnovu koje se mogu predvideti osobine i reaktivnost POM tokom tretmana, a samim tim i uticaj na zdravlje. Određivanje sadržaja POM, kao i poznavanje hidrofилnih i hidrofobnih struktura prisutnih u molekulima POM može poslužiti za odabir odgovarajućih procesa u cilju uklanjanja ciljanih organskih jedinjenja u tretmanu vode za piće. Za uklanjanje POM iz vode predložene su različite tehnologije sa različitim stepenom uspeha, kao što su konvencionalni (ozonizacija, UV fotoliza, tretman vodonik-peroksidom) i kombinovani (O_3/UV , H_2O_2/UV) procesi, o kojima će detaljnije biti reči u poglavlju 2.2.

2.1.4. Uticaj prirodnih organskih materija na kvalitet vode za piće

U Republici Srbiji kvalitet vode za piće je definisan Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (*Sl. list SRJ 42/98 i 44/99*) i njegova osnovna uloga je da ustanovi parametre kvaliteta koje mora zadovoljavati voda namenjena za ljudsku upotrebu. Prisustvo zagađujućih materija, mikroorganizama i radionukleida u vodi za piće utiču na upotrebnu vrednost vode, određujući njen kvalitet sa hemijskog, biološkog, mikrobiološkog i radiološkog aspekta (*Dalmacija, 2009*).

Organske materije prisutne u vodi imaju važnu ulogu u prirodi (*Murray i Parsons, 2004*), međutim, njihovo prisustvo u vodi za piće je uglavnom nepoželjno. U zavisnosti od sastava i količine POM prisutne u vodi, u mnogome zavisi kvalitet vode za piće, kao i odabir tretmana koji će se primeniti za pripremu vode odgovarajućeg kvaliteta. Mnogobrojna istraživanja, koja su se bavila ispitivanjem uticaja POM na distributivni sistem, ukazuju da imaju negativan uticaj sa više aspekata:

- **Uticaj na organoleptičke osobine vode za piće.** Prisustvo POM, naročito obojenih huminskih komponenata, dovodi do promene kvaliteta vode sa estetskog aspekta. Huminske materije daju vodi specifično žuto-braon obojenje i prouzrokuju specifičan (neprijatan) ukus i miris (*Agbaba, 2002; Matilainen i sar., 2002, 2011*), što ne odgovara normativima vode za piće.
- **Uticaj na mikrobiološki profil vode za piće.** POM prisutne u distribucionom sistemu mogu da služe kao izvor hrane za bakterije. Rastvorene i suspendovane organske materije utiču na dostupnost nutrijenata i predstavljaju pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama (*Xing i sar., 2012*).
- **Uticaj na hemijski profil vode za piće.** POM imaju sposobnost da kompleksiraju metale prisutne u vodi i samim tim mogu da utiču na njihovu biodostupnost. Sposobnost kompleksiranja može da maskira i prisustvo toksičnih materija i mikropolutanata u vodi, kao što su neki pesticidi ili policiklični-aromatični ugljovodoni (*Cabaniss, 2009*).
- **Uticaj na efikasnost tretmana vode za piće.** Takođe, POM stvaraju veliki broj smetnji prilikom pripreme vode za piće, smanjujući efikasnost oksidacionih i sorpcionih procesa. Tokom procesa ozonizacije POM se mogu transformisati u lako biorazgradive komponente (karboksilne kiseline, aldehide i ketone), koje pospešuju rast mikroorganizama (*Agbaba i sar., 2004; Matilainen i sar., 2010*). Tokom sorpcionih procesa mogu se blokirati aktivacioni centri na sorbentu stvarajući kompeticiju sa ciljanim organskim polutantima (*Abdullah, 2009*), doprinose prljanju površina membrana (*Her i sar., 2008b*), dok tokom koagulacije stabilizuju dispergovane i koloidne čestice. Kada se nalaze u većim koncentracijama mogu se istaložiti u distribucionom sistemu, kao i dovesti do pojave korozije.
- **Uticaj na toksikološki profil vode za piće.** POM stupaju u reakciju sa svim dezinfekcionim sredstvima, redukujući njihovo baktericidno dejstvo, što može izazvati organoleptičke, ali i zdravstvene probleme (*LeChevallier i sar., 2002*). Sva dezinfekciona sredstva su ujedno i jaki oksidansi, koji u reakcijama sa POM stvaraju niz novih jedinjenja, koja se zbog svog negativnog uticaja na zdravlje ljudi uglavnom moraju ukloniti pre ulaska vode u vodovodnu mrežu (*Krasner i sar., 2006; Liu i sar., 2008a, 2012*).

Kao što je navedeno, jedan od glavnih problema vezanih za prisustvo POM u resursima vode za piće jeste formiranje nusproizvoda oksidacije. Oksidaciona sredstva koja se koriste u tretmanu vode za piće, u cilju dezinfekcije i/ili promena karakteristika vode, u reakciji sa POM i konstituentima vode stvaraju niz sporednih proizvoda oksidacije (*Chu i sar., 2012*), takozvane oksidacione nusproizvode. Jedinjenja koja se formiraju kao rezultat samog procesa dezinfekcije (npr. hlorisanja, hloraminacije) se mogu nazvati i dezinfekcionim nusproizvodima (eng. *disinfection by-products*, DBP).

Do danas je identifikovano preko 600 nusproizvoda oksidacije u vodi za piće (*Richardson i sar., 2007, Richardson, 2011*), a glavni prekursori za formiranje organskih nusproizvoda su POM prisutne u vodi. Pored ovako velikog broja detektovanih nusproizvoda još uvek nisu poznata sva jedinjenja koja mogu nastati, kao ni njihovi eventualni toksični uticaji na zdravlje ljudi, posebno pri hroničnom unosu niskih koncentracija. Pored tretmana koji se primenjuje u pripremi vode veliki uticaj na to koje grupe jedinjenja će se formirati u velikoj meri imaju sastav i struktura POM prisutnih u vodi. Pokazalo se da huminske materije, koje preovladavaju u sastavu POM, predstavljaju dominantan prekursorski materijal u formiranju nusproizvoda oksidacije (*Molnar i sar., 2013; Agbaba i sar., 2016*).

Tretman vode ozonom dovodi do formiranja više od 50% asimilirajućeg organskog ugljenika; u najvećoj meri se formiraju karboksilne kiseline (26%), zatim aldo/keto- kiseline (7%) i aldehidi (4%) (*Richardson, 2003*). Iako AOC obično predstavljaju samo mali deo (0,1-9%) TOC u vodi za piće, prepoznat je kao jedan od najvažnijih parametara kvaliteta odgovornih za biološku stabilnost u toku procesa pripreme vode i skladištenju u distributivnim sistemima (*Escobar i Randall, 2001*). Asimilirajući organski ugljenik nastaje i primenom kombinovanih oksidacionih tretmana (H_2O_2/UV) (*Bazri i sar., 2012*), a prvenstveno se formiraju aldehidi (*Sarathy i Mohseni, 2009*) i hidroksi karboksilne kiseline (*Thomson i sar., 2004*).

Glavne klase nusproizvoda oksidacije, koje se formiraju u značajnim količinama u vodi za piće i od izuzetnog su značaja zbog njihovog uticaja na zdravlje, su prikazane u tabeli 1.

Dezinfekcija vode predstavlja osnovan i neophodan postupak u pripremi vode za piće, koji vodi ka formiranju niza sporednih proizvoda dezinfekcije. Najvažnije grupe dezinfekcionih nusproizvoda nastaju primenom četiri najzastupljenija dezinfekcionog sredstva (hlor, hlor-dioksida, hlor-amina i ozona). Vrsta primenjenog dezinfekcionog sredstva ima veliki uticaj na grupu jedinjenja koja će se formirati. Svaki oksidans uglavnom generiše "svoje" nus-proizvede. Tako npr., trihalometani (THM) i halosirćetne kiseline (HAA) nastaju kada se kao dezinfekciono sredstvo koristi hlor. Hlorit i hlorat primenom hlor-dioksida, bromat i aldehidi primenom ozona, nitrozoamini primenom hloramina. Prisutni su takođe i neki isti nus-proizvodi, nastali primenom različitih oksidacionih sredstava (tabela 1).

Najveći procenat nusproizvoda dezinfekcije, oko 30-60% ukupnih DBP, nastaju kada se kao dezinfekciono sredstvo koristi hlor (*Richardson, 2003; Karanfil i sar., 2008*). Najzastupljenije grupe DBP su THM i HAA, koje čine oko 20 i 10% ukupnih DBP, respektivno, dok se ostali idetifikovani DBP formiraju u znatno nižim koncentracijama (haloacetonitrili 2%, hloralhidrat 1%, cijanogen hlorid 1%). Neidentifikovani halogeni predstavljaju potencijalni rizik po zdravlje ljudi, jer se smatra da mogu biti toksičnija od do sada identifikovanih jedinjenja, tako da je pronalaženje i ispitivanje novih vrsta još uvek u toku.

Tabela 1 Važne grupe nusproizvoda oksidacije nastalih primenom različitih oksidacionih/dezinfekcionih sredstava i njihove molekulske strukture (modifikovano iz Sadiq i Rodriguez, 2004; Agus i sar., 2009)

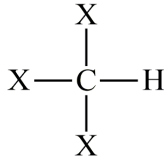
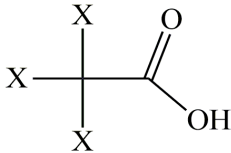
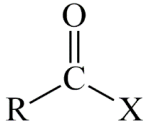
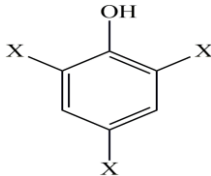
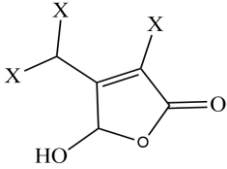
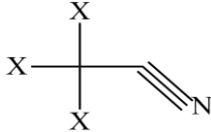
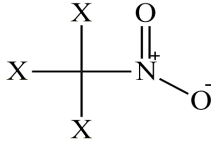
Grupa nusproizvoda i/ili glavni predstavnici	Oksidaciono/dezinfekciono sredstvo	Molekulska struktura
Organski nusproizvodi		
1	2	3
Trihalometani (THM)	Hlor/hipohlorit Hloramin Ozon	
Halosirćetne kiseline (HAA)	Hlor/hipohlorit Hloramin Ozon	
Haloketoni (HK)	Hlor/hipohlorit Hlor-dioksid Hloramin Ozon	
Halofenoli	Hlor/hipohlorit Ozon	
Halofuranoni (MX i analozi)	Hlor/hipohlorit Hlor-dioksid Hloramin	
Haloacetonitrili (HAN)	Hlor/hipohlorit Hloramin Ozon	
Halonitrometani (HNM)	Hlor/hipohlorit Hloramin	

Tabela 1 - nastavak

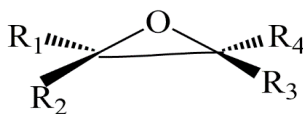
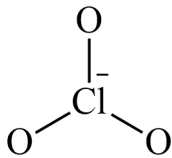
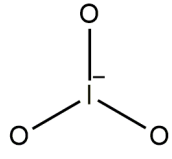
1	2	3
Cijanogen halidi	Hlor/hipohlorit Hloramin	$X-C\equiv N$
N-halogeni amini	Hlor/hipohlori Hloramin	$\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{N}}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array}$
Aldehidi	Hlor/hipohlorit Hlor-dioksid Ozon	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
Ketoni	Hlor-dioksid Hloramin Ozon	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$
Karboksilne kiseline	Hlor/hipohlorit Hlor-dioksid Ozon	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Epoksidi	Ozon	
Neorganski nusproizvodi		
Bromat	Ozon	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
Hlorit	Hlor-dioksid	$O-\overset{-}{\text{Cl}}-O$

Tabela 1 - nastavak

1	2	3
Hlorat	Hlor/hipohlorit Hloramin Hlor-dioksid Ozon	
Jodat	Ozon	
<i>X - atom halogena: hlora, broma, joda ili vodonika kao supstituenta</i> <i>R - alkil grupa</i>		

Iako je sadržaj ovih jedinjenja u vodi prilično nizak (njihove koncentracije iznose od nekoliko $\mu\text{g/l}$ pa do nekoliko desetina ili stotina $\mu\text{g/l}$) (Richardson, 2003; Kraster i sar., 2006; Richardson i sar., 2007), rezultati toksikoloških studija ukazuju da ispoljavaju toksičan efekat na zdravlje i u niskim koncentracijama (Plewa i sar., 2004ab, 2008). Kako je poslednjih decenija detektovan veliki broj oksidacionih nusproizvoda, bilo je teško fokusirati se na toksikološki aspekt svakog od njih. Iako je najveća zabrinutost bila usmerena na hlorisane nusproizvode, pokazalo se da su bromovana jedinjenja znatno toksičnija od svojih hlorovanih analoga (Singer, 2006), dok su se kao najtoksičnija pokazala jedinjenja koja sadrže azot (Plewa i sar., 2008). Jodovani nusproizvodi se procenjuju kao znatno toksičnija jedinjenja u odnosu na svoje hlorovane i bromovane analoge (Plewa i sar., 2004a; Wei i sar., 2013), mada se još uvek nalaze u fazi ispitivanja.

Zakonske regulative o maksimalnim dozvoljenim koncentracijama sporednih proizvoda oksidacije u vodi za piće date su u Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Sl. List, 1998), Direktivi EU o vodi za piće (Directive, 2015) i Smernicama SZO (WHO, 2011; 2017), koje uključuju i podatke o nizu toksičnih efekata koje ova jedinjenja ispoljavaju u testovima na životinjama *in vivo* i *in vitro*, kao i o uticaju na ljudsko zdravlje. U Prilogu I, Tabela PI-1 dat je aktuelan pregled zakonskih regulativa u oblasti kontrole nusprodukata oksidacije, dok su dostupne toksikološke informacije o pojedinim dezinfekcionim nusproduktima prikazane u tabeli PI-2. Zbog brojnih neželjenih efekata po zdravlje ljudi, THM su od strane USEPA regulisani na nivo od $80 \mu\text{g/l}$ (USEPA, 2000), a prema Pravilniku RS i Direktivi EU na nivo od $100 \mu\text{g/l}$ za ukupne THM. Preporučene maksimalno dozvoljene vrednosti za HAA, prema Pravilniku RS i Smernicama SZO, iznose 50 i $100 \mu\text{g/l}$ za dihlorsičetnu i trihlorsircetnu kiselinu, respektivno, dok je sadržaj bromata regulisan pravilnikom na $10 \mu\text{g/l}$.

U grupu oksidacionih nusproizvoda koji su u „fokusu“ istraživanja su, zbog mogućnosti ispoljavanja štetnih efekata po zdravlje ljudi, svrstani haloacetonitrili, halonitrometani, jodovani trihalometani, haloketoni, haloamini i analozi 3-hlor-4-

(dihlormetil)-5-hidroksil-2(5H)-furanona (MX) (Hu i sar., 2010). Terminom „dezinfekcioni nusproizvodi u razvoju“ ili emergentni DBP (eng. *emerging DBP, EDBP*) su obuhvaćeni svi DBP koji nisu regulisani pravilnicima EU ili SAD (Hebert i sar. 2010). Neki od dezinfekcionih nusprodukata su regulisani pravilnicima ili smernicama u pojedinim zemaljama, ali im nije u istoj meri posvećena pažnja kao što je to slučaj sa THM, HAA, bromatom i hloritom.

Najveći broj EDBP se javljaju u koncentracijama od nekoliko ng/l do nekoliko stotina ng/l i njihova toksičnost je veoma slabo izučena (Richardson i sar., 2007). Neka od ovih jedinjenja EDBP odabrana su kao ključna, na osnovu toksikoloških karakteristika, pojave u vodi za piće, klasifikacije od strane IARC/US EPA i dostupnih epidemioloških podataka (Prilog I, Tabela PI-3). Imajući u vidu da je Direktiva EU o vodi za piće trenutno u procesu revizije, smatra se da će uskoro biti regulisani i ostali DBP (Hebert i sar., 2010; Richardson i Ternes, 2011).

Najbolji pristup kontroli formiranja nusproizvoda oksidacije podrazumeva uklanjanje njihovih prekursora pre dezinfekcije. Smanjenjem sadržaja POM u vodi, kao njihovih glavnih prekursora, značajno se može smanjiti i produkcija organskih nusproizvoda nakon dezinfekcije, stoga će naredna poglavlja biti posvećena unapređenim oksidacionim procesima primenjivim u cilju smanjenja njihovog sadržaja i reaktivnosti POM ka formiranju toksičnih nusproizvoda.

2.2. PRIMENA OKSIDACIONIH PROCESA U TRETMANU VODE ZA PIĆE

Visok sadržaj organskih materija u vodi znatno otežava pripremu vode za piće. Primenom konvencionalnih (koagulacija-flokulacija i adsorpcija na aktivnom uglju), kao i modernih tehnika (makroporozne jonoizmenjivačke smole i membranski procesi), postiže se uklanjanje POM samo do određenog stepena (Tubić, 2010), što zahteva dodatna istraživanja u ovoj oblasti i traženje boljih rešenja.

Da bi se obezbedila voda za piće odgovarajućeg kvaliteta pribegava se primeni nove, savremenije tehnologije, koje će moći da odgovore na porast koncentracije POM u vodi. Alternativne tehnike kojima se pospešuje i ubrzava razgradnja organskih materija u vodi baziraju se na primeni jakih oksidansa (ozon i vodonik-peroksid), kao i njihovu kombinaciju sa dva ili više fizičko-hemijskih procesa (UV fotoliza, vakum-UV i elektroliza).

U okviru postrojenja za pripremu vode za piće ozon se prvobitno koristio u dezinfekcione svrhe, međutim, ubrzo je ustanovljeno da se njegovom primenom postiže niz drugih pozitivnih efekata u pogledu kvaliteta vode. Ozon kao jak oksidans dovodi do oksidacije organskih i neorganskih materija prisutnih u vodi, kao i do razgradnje prisutnih zagađujućih materija. Takođe, tretman vode ozonom se pokazao kao efikasan u smanjenju potencijala foriranja DBP (Lamsal i sar., 2011; Petronijević i sar., 2019).

U cilju dobijanja vode što boljeg kvaliteta sve češće se pribegava primeni savremenih tretmana koji se baziraju na kombinaciji dva ili više pojedinačnih procesa. Ovi kombinovani procesi se jednim imenom nazivaju unapređeni oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation process, AOP*). AOP se zasnivaju na generisanju visoko reaktivnih radikalskih vrsta, kao što

su hidroksil radikali (OH^{\bullet}), koji pored dezinfekcije vode utiču i na promenu molekulske strukture POM omogućavajući njihovo lakše uklanjanje iz vode. Hidroksil radikali su jedni od najmoćnijih poznatih oksidanasa. Potencijal formiranja OH^{\bullet} u AOP je mnogo veći u odnosu na njihov potencijal formiranja prilikom procesa ozonizacije pri istim uslovima (*Sillanpää i sar., 2018*). Konstante brzina reakcije između OH^{\bullet} i organskih jedinjenja se kreću u rasponu od 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*Parsons i sar., 2004*). Odgovarajućom kombinacijom konvencionalnih procesa, a u skladu sa specifičnostima izvorišta, može se postići zadovoljavajući kvalitet vode i minimizirati negativan uticaj na zdravlje ljudi. Raznolikost AOP je uslovljena činjenicom da se OH^{\bullet} mogu formirati na različite načine, što omogućava usklađivanje sa različitim potrebama u tretmanu vode.

2.2.1. Primena ozona u tretmanu vode za piće

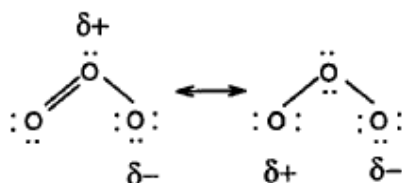
Ozon se decenijama uspešno primenjuje u mnogim delovima sveta za tretman vode, uključujući vodu za piće, industrijske otpadne vode, vodu za hlađenje i dr. Kao veoma jako oksidaciono sredstvo, koje brzo reaguje sa mikroorganizama i sa većinom neorganskih i organskih jedinjenja prisutnim u vodi, može se primenjivati u cilju dezinfekcije vode i/ili kao oksidacioni tretman. S obzirom na sve veće zagađenje vode materijama koje se ne mogu ukloniti standardnim postupcima prečišćavanja, vrlo često se pribegava upotrebi ozona u procesima pripreme vode za piće (*Agbaba i sar., 2004*).

Primenom ozona u tretmanu vode se postižu brojni pozitivni efekti. Ozon dovodi do poboljšanja organoleptičkih osobina vode (uklanja komponente koje vodi daju neugodan ukus, miris i obojenost vode). Najefikasnije je dezinfekciono sredstvo, deluje pri malom vremenu kontakta i niskim koncentracijama u odnosu na druga dezinfekciona sredstva koja se koriste, baktericidno dejstvo je brzo (deluje 300-3000 puta brže od hlora) (*Nikolić i Antonijević, 2006*). Ozon deluje u širokom opsegu vrednosti temperature i pH. Ima široku primenu, kao sredstvo za primarnu dezinfekciju, kontrolu formiranja THM i HAA i kao sredstvo za oksidaciju brojnih polutanata. U odsustvu bromida ne dolazi do formiranja halogenih nusproizvoda oksidacije. Nakon razgradnje ozona kao rezidual javlja se jedino kiseonik (*Hoigne i Bader, 1988*).

Ipak, pored brojnih prednosti primene ozona u tretmanu vode, ovaj postupak ima i određene nedostatke. Ozon dovodi do formiranja nehalogenih nusproizvoda oksidacije (aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline i dr.) (*Zhong i sar., 2017*). U vodama koje sadrže bromid dolazi do formiranja bromata (*Parrino i sar., 2014; Heeb i sar., 2014*). Generisanje ozona zahteva velike količine električne energije, tako da su investicioni i operativni troškovi visoki (oko 10-15 puta veći nego kod hlora). Pri visokim vrednostima temperature i pH ozon brzo podleže razgradnji. Osim toga, ozon je vrlo korozivan i toksičan gas.

2.2.1.1. Mehanizam delovanja ozona

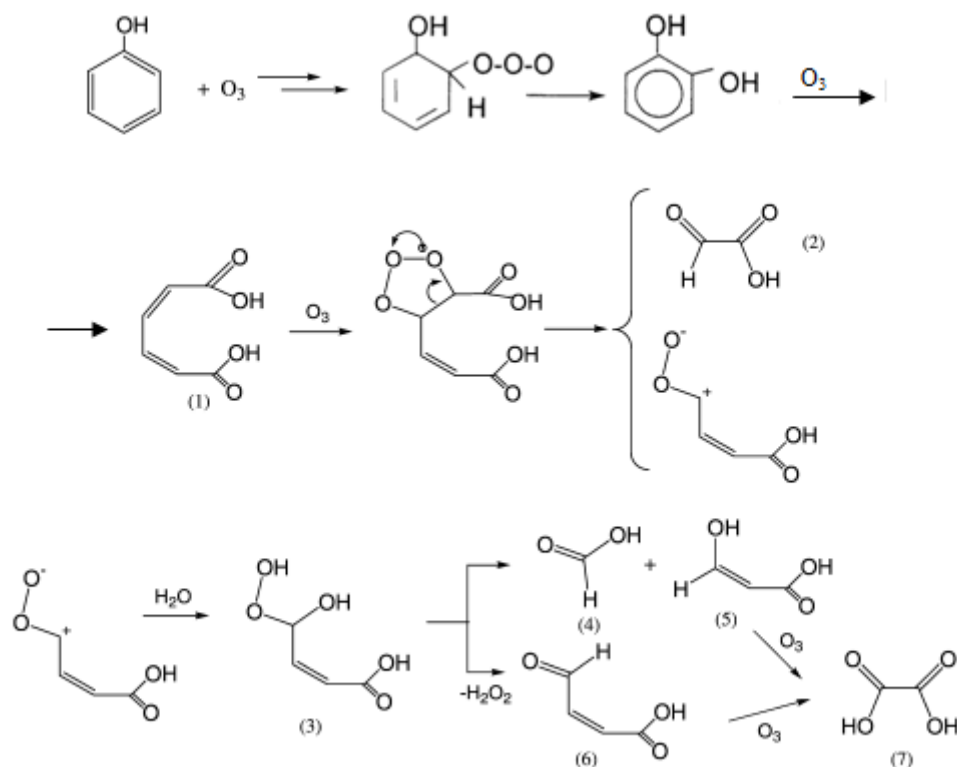
Hemija ozona u vodenom rastvoru je izuzetno kompleksna. Hemijske karakteristike ozona uslovljene su rezonantnom strukturom molekula (slika 7) (Langlais i sar., 1991). Kao rezultat visoke reaktivnosti, ozon je u vodi veoma nestabilan. Postojanost u vodi rastvorenog ozona, odnosno vreme njegovog poluraspada zavisi od više faktora: koncentracije ozona, pH vrednosti i sadržaja organskih i neorganskih komponenata prisutnih u vodi.



Slika 7. Elektronske strukture ozona.

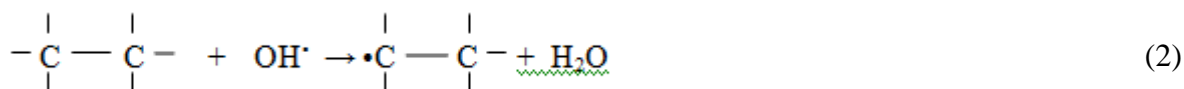
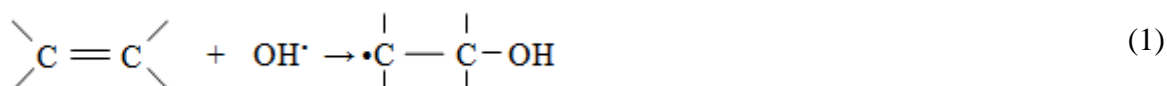
Zahvaljujući svojoj strukturi, ozon može da reaguje sa različitim supstancama prisutnim u vodi na dva načina: **direktnim (selektivnim) reakcijama** molekula ozona (putem dipolne cikloadicije, elektrofilnih i nukleofilnih reakcija) i/ili indirektnim (**neselektivnim reakcijama radikalnih vrsta**) koje se formiraju dekompozicijom ozona (Mosteo i sar., 2009). Na koji način će ozon reagovati sa organskim materijama zavisi od pH vrednosti, temperature, karbonatne tvrdoće, alkaliteta, turbiditeta, sadržaja i strukture POM, sadržaja nitritnog azota i dr. Takođe, delovanje ozona se može pojačati i u prisustvu katalizatora (TiO₂ i MnO₂) (Zhang i sar., 2008a,b; Mosteo i sar., 2009) i vodonik-peroksida (Rodriguez-Chueca i sar., 2015).

U **direktnim reakcijama** ozon reaguje sa organskim materijama putem elektrofilne adicije na dvostruku vezu, po mehanizmu koji je prvi opisao Criegee (1975). Na slici 8 je prikazan primer direktne (selektivne) reakcije ozona sa aromatičnim molekulima. Direktne reakcije POM sa ozonom se najvećim delom mogu pripisati interakciji između ozona i aromatičnih prstenova prisutnih u strukturi POM. Nakon formiranja nekoliko intermedijera, kao finalni proizvodi se izdvajaju karboksilne kiseline, alkoholi i aldehidi (Hammes i sar., 2006; Wert i sar., 2007; Zhong i sar., 2017).



Slika 8. Šematski prikaz mehanizma direktne oksidacije fenola ozonom (1 - mukonska kiselina, 2 - glioksalna kiselina, 3 - hidroksi-hidroperoksid, 4 - formalna kiselina, 5 - 3-hidroksi-2-propenska kiselina, 6 - 4-okso-2-butenska kiselina, 7 - oksalna kiselina (modifikovano iz von Gunten, 2003; Hammes i sar., 2006).

Reakcije radikalskog tipa mogu se odvijati daljom reakcijom ozona sa POM, u slabo baznim uslovima, pri kojima dolazi do razgradnje ozona i formiranja OH^\bullet , koji takođe mogu da reaguju sa POM radikalnim mehanizmom, reakcijama adicije na dvostruke veze (reakcija 1) ili oduzimanjem H-atoma supstratu (reakcija 2), gradeći pri tome centralni C-radikal (Kleiser i Frimmel, 2000):



Centralni C-radikali zatim stupaju u brze reakcije sa kiseonikom formirajući organske peroksil radikale. Međusobnim reakcijama peroksil radikala mogu se formirati ketoni, aldehidi i/ili ugljen dioksid (Kleiser i Frimmel, 2000). Brzina oksidacije zavisi od tipa radikala, kao i od koncentracije kiseonika i zagađujućih materija (Parsons i sar., 2004).

U zavisnosti od cilja tretmana, molekulski kao i radikalski mehanizam delovanja ozona, mogu imati značajne efekte. U slučaju dezinfekcije, put direktne oksidacije je važniji. Slobodni radikali nastali dekompozicijom ozona generalno imaju manju efikasnost u inaktivaciji mikroorganizama. S druge strane, kinetika direktne reakcije molekulskog ozona za oksidaciju POM i određenih mikropolutanata može biti previše spora, pa su reakcije radikalskog tipa značajnije (*von Gunten, 2003*).

Tretman vode ozonom dovodi do smanjenja sadržaja POM u vodi uz minimalnu mineralizaciju. Ozon i/ili OH^{*} radikali nastali razgradnjom ozona dovode do razgradnje i transformacije visokomolekularnih organskih komponenata u molekule nižih molekulskih masa i težina, koje su veće hidrofilnosti i lakše biološki razgradive (*Tubić, 2010; Ratpuktdi i sar., 2010; Lamsal i sar., 2011; Molnar, 2011*). Takođe, usled ozonizacije dolazi do formiranja bromata u vodama koje sadrže bromid (*Agbaba i sar., 2016; Petronijević i sar., 2019*).

Istraživanja velikog broja autora ukazuju da primena ozona u velikoj meri može poboljšati efikasnost tretmana vode za piće. Tretman prirodnih voda ozonom pokazuje visoku efikasnost u uklanjanju UV apsorbujućih komponenata, međutim ne pokazuje značajan uticaj na mineralizaciju POM (*Frimmel i sar., 2000; Tubić, 2010; Ratpuktdi i sar., 2010; Lamsal i sar., 2011*). Tretman vode sa visokim sadržajem POM primenom doze ozona od 0,1-0,9 mg O₃/mg DOC postiže se smanjenje sadržaja DOC za 2-11% u odnosu na sirovu vodu (*Tubić, 2010*). Nakon tretmana vode ozonom (4,04 mg O₃/l ili ~1,4 mg O₃/mg DOC) zabeleženo je smanjenje sadržaja DOC i UV₂₅₄ za 6 i 57%, respektivno (*Lamsal i sar., 2011*). Primena visokih doza ozona (1,0-4,0 mg O₃/mg DOC) u tretmanu vode sa srednjim nivoom POM (4,18 mg DOC/l) prouzrokuje smanjenje sadržaja DOC za 5-10%, pri čemu povećanje doze ozona pospešuje efikasnost procesa (*Ratpuktdi i sar., 2010*). Primenom doze ozona od 0,4-3,0 mg O₃/mg DOC u tretmanu voda sa visokim sadržajem POM (DOC~10 mg C/l) postignuto je smanjenje sadržaja DOC za 10-25% u prirodnoj podzemnoj vodi i za 17-48% u rastvoru komercijalne HA (*Molnar, 2011*).

Pored smanjenja ukupnog sadržaja POM, ozon dovodi do izmene u njihovoj hemijskoj strukturi oksidujući hidrofobne aromatične komponente POM velikih dimenzija u hidrofilnije lakše biološki razgradive komponente (*Huang i sar., 2005; Hammes i sar., 2006; Lamsal i sar., 2011; Wu i sar., 2013; Chu i sar., 2015*). Dejstvom ozona (~1,4 mg O₃/mg DOC) može se u značajnoj meri smanjiti udeo frakcija POM veličine > 900 Da i 600-900 Da za 25 i 68%, respektivno (*Lamsal i sar., 2011*). Kao rezultat razgradnje visokomolekularnih komponenata povećava se sadržaj POM malih dimenzija (300-600 Da) za oko 13% (*Frimmel i sar., 2000*). Sadržaj DON se ne menja značajno nakon ozonizacije, međutim, uočeno je da ozon dovodi do oksidacije frakcija većih od 30 Da i porasta sadržaja nižih frakcija veličine 10-30 i 5-10 Da (*Xu i sar., 2011*).

Afinitet ozona ka molekulima velikih MM može biti posledica visoke konstante brzine reakcije između OH^{*} i visokomolekularnih komponenata (*Thomson i sar., 2004a*). *Westerhoff i sar.* (1999) su primetili pozitivnu korelaciju između MM i aromatičnosti, kao i između MM i konstante brzine reakcije između OH^{*} i POM. Komponente velikih MM su uglavnom aromatične prirode, tako da mogu imati veći broj reakcionih centara u svojoj strukturi u odnosu na komponente manjih MM. Jedinjenja većih MM reaguju utoliko brže koliko im je veća molarna adsorptivnost u odnosu na jedinjenja nižih MM (*Thomson i sar., 2004a*).

Bitan faktor koji pored sastava i strukture polazne POM utiče na njihovu sudbinu tokom ozonizacije je primenjena doza oksidacionog sredstva. Prethodne studije su pokazale da povećanje doze ozona doprinosi razgradnji i mineralizaciji POM u vodi (*Huang i sar., 2005; Ratpuktdi i sar., 2010; Molnar i sar., 2013*). Oksidacija POM dejstvom niske doze ozona dovodi do formiranja polarnijih nusproizvoda u odnosu na početne strukture ukazujući da su zadržale svoje aromatične strukture ili konjugovane dvostruke veze i nakon tretmana. U uslovima primene visokih doza ozona dolazi do degradacije aromatičnih komponenata i amina/amino kiselina u manje molekule alifatičnog karaktera kao što su aldehidi, ketoni i proste organske kiseline (*Huang i sar., 2005*). Primena doza ozona od 1,0; 2,0 i 4,0 mg O₃/mg DOC u tretmanu vode (4,18 mg DOC/l) rezultovala je razgradnjom hidrofobne kisele frakcije (HPOA) za 33; 26 i 21%, dok sadržaj hidrofilne neutralne frakcije (HPIN) raste za 42; 49 i 54%, respektivno (*Ratpuktdi i sar., 2010*). Povećanjem doze ozona u tretmanu podzemnih voda sa teritorije AP Vojvodine (3,0-6,5 mg DOC/l) povećava se i sadržaj hidrofilne frakcije za do 70%. Niži stepen oksidacije je zabeležen kod voda čije POM su pretežno hidrofilnog karaktera i kod voda sa visokim alkalitetom (*Molnar i sar., 2013*).

Međutim, smanjenje sadržaja hidrofobnih aromatičnih komponenata nakon ozonizacije, kao glavnih prekursora nusproizvoda oksidacije, ne umanjuje rizik od njihovog formiranja. Novoformirana alifatična jedinjenja predstavljaju potencijalni prekursorski materijal, koji nakon dezinfekcije može dovesti do produkcije štetnih DBP. Iz tog razloga, neophodno je optimizovati proces u cilju uklanjanja ciljanog prekursorskog materijala, kako najzastupljenijih oksidacionih nusprodukata, tako i nusproizvoda koji još uvek nisu u dovoljnoj meri istraženi.

2.2.2. Primena UV fotolize u tretmanu vode za piće

Proces UV fotolize podrazumeva interakciju veštačkog ili prirodnog UV zračenja sa ciljanim molekulima i jedinjenjima, pri čemu dolazi do indukcije niza fotohemijskih reakcija (*Gjessing i Källqvist, 1991; Frimmel, 1994, 1998*). Direktna fotoliza zavisi od sposobnosti jedinjenja da apsorbuju emitovano zračenje. UV zračenje se danas široko primenjuje u dezinfekcione svrhe, međutim, kao tretman u cilju uklanjanja POM još uvek se nalazi u fazi istraživanja.

Primena UV-C zračenja ima značajan uticaj na distribuciju MM POM, što dovodi do transformacije visokomolekularnih UV apsorbujućih komponenata u jedinjenja niske MM (*Frimmel, 1994*). Eksperimenti u kojima se koriste UV-A, UV-B i UV-C zračenje (*Frimmel, 1998; Parkinson i sar., 2001; Meng i sar., 2016*) su potvrdili da UV zračenje dovodi do stvaranja lako biorazgradivih jedinjenja, što može uticati na stabilnost vode.

Rastvorena organska materija (DOM) prisutna u vodi može da apsorbuje UV zračenje i pređe u triplet pobuđeno stanje DOM (³DOM*). Tako aktivirana DOM se dalje može razgraditi na manje molekule (*Wang i sar., 2015*). Stoga, tretman vode UV zračenjem obično rezultira promenama u strukturi i molekulskim karakteristikama DOM. Apsorbancija zračenja na 254 nm je karakteristična za organske komponente koje sadrže C=C, C=O ili aromatične funkcionalne grupe (*Wang i sar., 2012a*). Razgradnja visoko aromatičnih DOM, koje su znatno osetljivije na dejstvo UV zračenja, ukazuje da je nakon zračenja došlo do raskidanja dvostrukih veza u molekulima DOM i povećanja hidrofilnosti (*Meng i sar., 2016*). *Valencia i*

sar. (2013) ukazuju da je razgradnja FAF u hidrofilnije komponente brža u odnosu na HAF pri dejstvu UV zračenja. Karboksilne grupe, koje preovlađuju u strukturi fulvinskih komponenata, se lakše oksiduju od fenolnih grupa na pH 7, čime se objašnjava njihova intenzivnija razgradnja tokom tretmana.

UV fotoliza ne dovodi do izmene tipa funkcionalnih grupa u molekulima POM, već utiče na relativnu zastupljenost različitih funkcionalnih grupa, što dovodi do promene u hemijskom sastavu DOM (Meng i sar., 2016). Različite funkcionalne grupe imaju različitu osetljivost na UV zračenje. Helms i sar. (2014) su utvrdili da se pod uticajem UV zračenja aromatični ugljovodonici prvenstveno razgrađuju, dok ugljenohidratne i amidno/peptidne strukture ostaju nepromenjene. Ovim se ukazuje na to da UV zračenje ima veću sklonost ka razgradnji nezasićenih polimera i povećanju broja O-H veza, i pretpostavlja se da je to glavni razlog smanjenja vrednosti UV₂₅₄ nakon tretmana (Meng i sar., 2016).

Na efikasnost tretmana vode UV fotolizom veliki uticaj ima primenjena doza UV zračenja (Kleiser i Frimmel, 2000; Goslan i sar., 2006; Sindelar i sar., 2014). U procesu dezinfekcije se primenjuju niske doze UV zračenja (40-100 mJ/cm²) pogodne za uklanjanje mikroorganizama, ali, neefikasne u uklanjanju organskih polutanata u vodi. Doze zračenja koje se primenjuju u komercijalne svrhe tretmana vode za piće su znatno veće u odnosu na tipične doze koje se koriste za dezinfekciju i iznose do 2000 mJ/cm² (Sarathy i Monseny, 2010). Prethodne studije su pokazale da UV fotoliza kada se primenjuje kao samostalan proces ne dovodi do značajnijeg smanjenja vrednosti DOC i UV₂₅₄ (Chin i Bérubé, 2005; Lamsal i sar., 2011), a samim tim ni do smanjenja potencijala ka formiranju nusproizvoda oksidacije (Hua i Reckhow, 2013). U uslovima ograničene energije UV zračenja, nezasićene veze ne bivaju kompletno oksidovane, već se transformišu u karboksilnu kiselinu, aldehide i dr. (Yang i sar., 2008; Wenk i sar., 2013), što može izazvati povećanje sadržaja fulvinskih i huminskih komponenata nakon UV tretmana (Han i sar., 2016).

Iako je dokazano da UV fotoliza menja hemijske i biološke osobine POM, značajno smanjenje sadržaja POM je zapaženo samo pri veoma visokim dozama UV zračenja, npr. 2,7-26,1 J/cm² (Sindelar i sar., 2014), 16-233 J/cm² (Kleiser i Frimmel, 2000), 200 J/cm² (Parkinson i sar., 2003) i do 1110 J/cm² (Goslan i sar., 2006). Primena visokih doza zračenja favorizuje stvaranje visoko reaktivnih intermedijera koji učestvuju u nizu reakcija oksidacije, kojima se postiže mineralizacija organskog ugljenika do ugljen-dioksida (Frimmel, 1994).

Glavne prednosti primene procesa UV fotolize su to što je efikasan u uklanjanju patogenih mikroorganizama *Cryptosporidium parvum* i *Giardialamblija* i ne dovodi do direktnog formiranja pravilnikom regulisanih DBP (Dotson i sar., 2010). Primena UV lampi niskog pritiska (LP lampa) ne dovodi do povećanja toksičnosti vode nakon tretmana. Takođe, UV tretman poseduje i neke nedostatke: pri dozama koje su prihvatljive u tretmanu vode za piće pokazao se neefikasnim u uklanjanju POM (Chin i Bérubé, 2005; Lamsal i sar., 2011), visoka efikasnost se postiže pri veoma visokim dozama UV zračenja (Goslan i sar., 2006; Sindelar i sar., 2014), primena UV lampi srednjeg pritiska (MP lampa) dovodi do formiranja nusproizvoda oksidacije.

Efikasnost direktne fotolize se povećava kada se zračenje kombinuje sa oksidansima, npr. sa vodonik-peroksidom, čija fotokatalitička disocijacija povećava broj OH^{*} radikala (Rosenfeldt i sar., 2006), olakšavajući procese degradacije različitih polutanata u vodi, kao i dezinfekciju vode (Swaim i sar., 2008). Kombinovanjem fotohemijskog tretmana vode sa

nekim od hemijskih tretmana degradacija POM se ubrzava i ovi procesi su poznati pod nazivom unapređeni oksidacioni procesi (Chin i Bérubé, 2005).

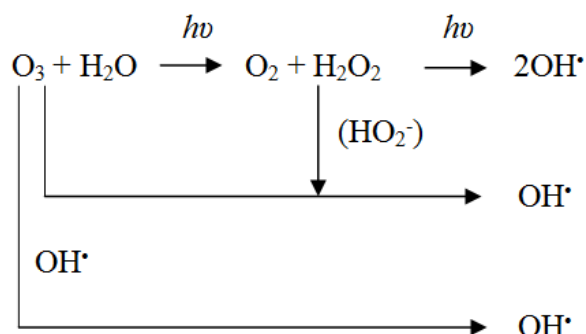
2.2.3. Unapređeni procesi oksidacije bazirani na UV zračenju

Veliki broj sprovedenih studija bio je fokusiran na primeni ozona, vodonik-peroksida i oksidacionih procesa koji uključuju njihovu kombinaciju sa UV zračenjem (UV-AOP), u cilju procene njihovog potencijala ka razgradnji organskih materija prisutnih u vodi i kontrole formiranja nusproizvoda oksidacije (Matilainen i Sillanpää, 2010; Dotson i sar., 2010; Lamsal i sar., 2011; Sillanpää i sar., 2018). UV-AOP i ozon-AOP sistemi, pored toga što su pokazali značajnu efikasnost u uklanjanju organskih zagađujućih materija u različitim tipovima voda (Lanao i sar., 2008), nekoliko najnovijih studija je pokazalo i mogućnost njihove primene za uklanjanje POM prisutnih u resursima vode za piće (Matilainen i Sillanpää, 2010).

Homogeni fotohemijski procesi, kao što su O_3/UV i H_2O_2/UV , su našli primenu i u procesu pripreme vode za piće, i pokazali su zadovoljavajuće rezultate. Međutim, zbog različitosti u kvalitetu sirove vode, kao i specifičnosti prisutne POM, a u cilju što efikasnijeg uklanjanja iste, neophodno je detaljno ispitati mehanizam delovanja ovih procesa i izvršiti optimizaciju za svaku vodu i pojedinačni lokalitet.

2.2.3.1. Primena O_3/UV procesa u tretmanu vode za piće

O_3/UV proces je jedan od unapređenih procesa oksidacije koji se primenjuje u cilju postizanja efikasne oksidacije i degradacije u vodi prisutnih organskih polutanata. Proces se zasniva na ozračivanju UV zračenjem vodenog sistema, koji je prethodno zasićen ozonom. Kombinacijom procesa UV zračenja sa ozonizacijom pospešuje se produkcija OH^\bullet , koji zatim stupaju u reakciju sa POM dovodeći do njihove razgradnje i mineralizacije. Mehanizam formiranja OH^\bullet u toku O_3/UV procesa prikazan je na slici 9.



Slika 9. Reakcioni putevi formiranja OH^\bullet usled O_3/UV procesa (Ratpukdi i sar., 2010).

Usled O₃/UV procesa dolazi do formiranja nekoliko različitih oksidacionih vrsta kao što su H₂O₂ i OH[•] sledeći različite reakcione puteve (*Hoigné, 1998*). Reakcije koje se odvijaju su date jednačinama (reakcija 3-6). U slučaju kada je rastvoreni ozon izložen UV zračenju, efikasno biva fotolizovan do pobuđenog atoma kiseonika (O(¹D)), koji sa vodom gradi H₂O₂. Nastali H₂O₂ dalje može da stupi u reakciju sa ozonom (reakcija 6) ili da fotolizuje do OH[•] (reakcija 7) (*Wang i sar., 2009; Zoschke i sar., 2012*):



Tokom protekle decenije O₃/UV procese privukao veliku pažnju u poljima pripreme vode za piće i tretmana otpadnih voda. Brojne studije ukazuju na to da se O₃/UV proces pokazao kao efikasniji za razgradnju sintetičkih organskih jedinjenja od same ozonizacije (*Amat i sar., 2005; Ku i sar., 2006*). Takođe, primena O₃/UV procesa postiže značajnu efikasnost u pogledu uklanjanja POM u odnosu na samu ozonizaciju (*Chin i Bérubé., 2005; Ratpukdi i sar., 2010; Lamsal i sar., 2011; Petronijević i sar., 2015a,b; 2019*), međutim, broj istraživanja koja se bave ispitivanjima efekta O₃/UV procesa na saržaj POM u vodi za piće je ograničen.

Na efikasnost O₃/UV procesa takođe utiče i veliki broj faktora kao što su: primenjena doza ozona i UV zračenja, temperatura, pH vrednost, koncentracija prisutnih organskih polutanata i prisustvo “skupljača” OH[•]. Obzirom na različite karakteristike voda koje se podvrgavaju tretmanu (u pogledu vrste i sadržaja konstituenata), prisustvo organskih komponenti koje apsorbuju UV zračenje može rezultovati smanjenjem efikasnosti O₃/UV procesa. Ovo se odnosi pre svega na optički aktivne komponente (npr. fenoli), koje apsorbuju jedan deo UV zračenja, što onemogućava njihovo potpuno razlaganje do CO₂ i H₂O. Takođe, OH[•] mogu reagovati i sa karbonatnim/bikarbonatnim jonima prisutnim u sirovoj vodi, što značajno smanjuje količinu OH[•] radikala dostupnih za oksidaciju POM (*Gottschalk i sar., 2000*). pH vrednost ima značajan uticaj na mineralizaciju DOC tokom O₃/UV procesa, dok je uticaj na vrednost UV₂₅₄ apsorbcije dosta slabiji (*Beltrán i sar., 1995; Ratpukdi i sar., 2010*). Stepem oksidacije POM se smanjuje sa porastom pH vrednosti tokom procesa. Pri višim pH vrednostima koncentracija karbonata raste (efektivniji “skupljač” OH[•] u poređenju sa bikarbonatima), što rezultira smanjenjem OH[•] dostupnih za reakciju sa POM (*Ratpukdi i sar., 2010*).

Povećanje doze ozona i UV zračenja pospešuje uklanjanje POM tokom kombinovanog procesa, izraženo na osnovu vrednosti DOC i UV₂₅₄ (*Ratpukdi i sar., 2010; Petronijević i sar., 2015a,b; 2019*). Sa povećanjem doze ozona obezbeđuje se dodatni raspoloživi molekulski ozon i OH[•] (nastali fotolizom ozona) potrebni za mineralizaciju POM. Autori *Chin i Bérubé* (2005) su pri dozi ozona od 4 mg/l (~3,0 mg O₃/mg DOC) i UV zračenja od 130 mJ/cm² u vodi (1,3 mg TOC/l) postigli oko 15% mineralizacije. *Lamsal i sar.* (2011) su dobili znatno bolje rezultate primenom O₃/UV procesa (~1,4 mg O₃/mg DOC, 1140 mJ/cm²) postižući smanjenje sadržaja TOC i UV₂₅₄ od 31 i 88%, respektivno. Sa povećanjem primenjene doze ozona (1,0-3,0 mg O₃/mg DOC; 120 W) povećava se efikasnost uklanjanja POM, pri čemu se postiže značajan stepen mineralizacije (20-28%) i smanjenje hidrofobnosti POM za do 74%

(*Ratpukdi i sar., 2010*). Takođe, *Ratpukdi i sar.* su utvrdili da pri istim reakcionim uslovima procesa povećanje pH vrednosti vode smanjuje efikasnost procesa.

Oksidacioni procesi ne dovode samo do mineralizacije POM već uporedo dovode do promena njihovih strukturalnih karakteristika povećavajući hidrofilni karakter POM (*Ratpukdi i sar., 2010*). Primenom O₃/UV procesa istovremeno dolazi do oksidacije i hidrofилne i hidrofobne frakcije, dok se tokom procesa ozonizacije parcijalno oksiduje prvo hidrofobna, a zatim hidrofilna frakcija POM (*Gong i sar., 2008*). Kao i u slučaju same ozonizacije, primena O₃/UV procesa dovodi do razgradnje hidrofobnih HPON i HPOA frakcija i do povećanja sadržaja hidrofilnih HPI-A i HPI-NA frakcija. O₃/UV tretman vode (pri pH 7) pri visokim dozama ozona (1,0 i 3,0 mg O₃/mg DOC, 120 W) dovodi do smanjenja sadržaja HPOA frakcije za 21 i 11%, dok je sadržaj HPIN povećan za 62 i 72%, respektivno (*Ratpukdi i sar., 2010*).

Poznato je da oksidacioni procesi dovode do razgradnje visokomolekularnih organskih komponenata koje se nalaze u opsegu veličine 1050-1400 Da, formirajući komponente manjih dimenzija (350-700 Da). Ozon je efikasan u oksidaciji molekula manjih MW (< 350 Da). OH radikali mogu biti odgovorni za degradaciju POM bogatih molekulima velikih MW (*Ratpukdi i sar., 2010*). Do sličnih rezultata su došli *Lamsal i sar.* (2011) da ozon u kombinaciji sa UV zračenjem prouzrokovao je kompletno uklanjanje POM MW > 900 Da, pri čemu nije utvrđen porast POM manjih dimenzija. To ukazuje da pored primenjene doze oksidacionog sredstva na ishod procesa veliki uticaj ima struktura polazne komponente.

Može se zaključiti da primena O₃/UV procesa ima niz prednosti kao što su: postiže se naknadna dezinfekcija, znatno je efikasniji u odnosu na pojedinačne procese (O₃ ili UV) pri istim reakcionim uslovima (*Ratpuktdi i sar., 2010; Lamsal i sar., 2011; Zhao i sar., 2013*), generiše veće količine OH^{*} u poređenju sa H₂O₂/UV pri istim dozama oksidansa, efikasan je u uklanjanju prekursora DBP (*Lamsal i sar., 2011*), efikasan je u smanjenju sadržaja organskih polutanata prisutnih u vodi (*Illés i sar., 2014*). Takođe, proces poseduje i brojne nedostatke: energetski je zahtevan i skup proces, energetski manje efikasan proces za generisanje veće količine OH^{*} u poređenju sa H₂O₂/UV i H₂O₂/O₃ (*Parsons, 2004*), visoki troškovi kiseonika potrebnog za generisanje ozona (*Parsons, 2004*), postoji rizik od formiranja bromata u vodama koje sadrže bromid (*Zhao i sar., 2013; Agbaba i sar., 2016*), može doći do difuzionih ograničenja pri prenosu ozona u sistemu, interferirajuće komponente (npr. nitrati, gvožđe, mutnoća) mogu apsorbovati UV zračenje time smanjujući efikasnost procesa (*Gottschalk i sar., 2000; Parsons, 2004*), UV lampe predstavljaju potencijalnu opasnost od kontaminacije vode živom, potencijalna opasnost od formiranja AOC, kao i formiranja THM i HAA nakon procesa u kombinaciji sa post hlorisanjem (*Agbaba i sar., 2016*).

Na osnovu svega navedenog, uočava se da na efikasnost AOP utiče veliki broj faktora, tako da je postupak potrebno sagledati sa svih aspekata i optimizovati proces u cilju postizanja pripreme vode što boljeg kvaliteta, kako u pogledu ukupnog sadržaja POM, tako i potencijala POM ka formiranju nusproizvoda oksidacije.

2.2.3.2. *Primena H₂O₂/UV procesa u tretmanu vode za piće*

H₂O₂/UV proces je primer homogenog fotohemijskog AOP. Uprkos sve većem interesovanju za ovaj proces u tretmanu vode, dostupan je mali broj informacija o njegovom uticaju na prisutne POM, kao i uticaj na reaktivnost POM ka formiranju nusproizvoda dezinfekcije. Generalno, efikasnost homogenih fotohemijskih oksidacionih procesa je takođe zasnovan na primeni OH[•], koji su generisani u reakcionim smešama *in situ*, direktnom fotolizom H₂O₂ primenom UV zračenja (reakcija 8) (Zoschke i sar., 2012):



Formiranje radikala se odvija prema radikalskom lančanom mehanizmu (reakcije 9 i 10), zatim sledi terminacija (reakcije 11 i 12), što je prikazano sledećim reakcijama:



Kombinacija UV zračenja i H₂O₂ tretmana (oksidacioni potencijal 1,8 eV) je pokazala visok stepen redukcije POM i generisanja OH[•] (Goslan i sar., 2006; Matilainen i Sillanpää, 2010). Mehanizam oksidacije POM hidrosilnim radikalima (reakcija 15), prikazana je reakcijom 13 (Jo i sar., 2011).



H₂O₂/UV proces se pokazao kao efikasan tretman voda različitog tipa (Beltrán i sar., 1993; Bazri i sar., 2012). Pokazalo se da primena kombinovanog procesa postiže znatno veću efikasnost u pogledu uklanjanja POM, a samim tim i u smanjenju produkcije sporednih nusproizvoda, u poređenju sa pojedinačnim procesima oksidacije vodonik-peroksidom i UV fotolizom (Lamsal i sar., 2011). Efikasnost procesa zavisi od velikog broja faktora kao što su: primenjeni reakcioni uslovi procesa (doza H₂O₂ i UV zračenja), prisustvo “skupljača” OH radikala, pH vode, alkalitet, kao i sastav i struktura POM prisutne u vodi (Sarathy i Mohseni, 2007; Sindelar i sar., 2014).

Prevenција od formiranja toksičnih DBP tokom H₂O₂/UV proces se može vršiti na dva načina: primenom rigoroznih reakcionih uslova procesa koji će dovesti do kompletne oksidacije ili mineralizacije POM (Sindelar i sar., 2014) ili primenom tretmana srednje jačine pri čemu dolazi do parcijalne oksidacije POM u hidrofilnije lakše biorazgradive komponente (Bazri i sar., 2012).

Primena rigoroznih reakcionih uslova procesa (visoke doze H₂O₂ i UV zračenja) postiže značajan stepen mineralizacije i uklanjanja UV apsorbujućih komponenata (11-82% TOC i 27-100% UV₂₅₄) (Kleiser i Frimmel, 2000; Thomson i sar., 2004b; Toor i Mohseny, 2007; Sindelar i sar., 2014). H₂O₂/UV tretman (100 mg H₂O₂/l; 26,1 J/cm²) vode bogate POM (26-36 mg DOC/l) postignuto je značajno smanjenje sadržaja POM (82% TOC i 97% UV₂₅₄) (Sindelar i sar., 2014). Pretpostavlja se da primenom visokih doza H₂O₂ i UV zračenja dolazi do povećanog generisanja OH^{*}, koji su veoma efikasni u smanjenju sadržaja POM, a samim tim i u smanjenju potencijala ka formiranju nusproizvoda oksidacije (Matilainen i Sillanpää, 2010). Međutim, iako se postiže značajna efikasnost procesa, navedene doze su izvan ekonomski prihvatljivog opsega za komercijalnu primenu tretmana uklanjanja polutanata iz vode za piće.

Primena doza H₂O₂ i UV zračenja koje se nalaze u opsegu koncentracija prihvatljivim u tretmanima pripreme vode za piće (20 mg H₂O₂/l, <2000 mJ/cm²) prouzrokuje znatno niži stepen mineralizacije POM (Sarathy i Mohseni, 2009, 2010; Bazri i sar., 2012), dok u nekim slučajevima može dovesti do povećanja sadržaja TOC (Sarathy i Mohseni., 2007). Parcijalna oksidacija POM vodi ka njihovoj razgradnji i transformaciji u niskomolekularne komponente povećavajući hidrofilni karakter POM (Goslan i sar., 2006; Wang i sar., 2006; Sanly i sar., 2007). Porast hidrofilnog karaktera POM je najvećim delom posledica formiranja aldehida (Sarathy i Mohseni, 2007, 2009) i hidroksi karboksilnih kiselina (Thomson i sar., 2004b). Sa povećanjem doze UV zračenja tokom AOP zabeležen je porast AOC kako u prirodnim tako i u sintetičkim vodama sa različitim sadržajem POM (Bazri i sar., 2012). Prisustni karbonati stupaju u kompeticiju sa POM za dostupne OH^{*} (Sarathy i sar., 2011), samim tim smanjujući efikasnost procesa u uklanjanju POM; dok, porast alkaliteta smanjuje produkciju AOC (Bazri i sar., 2012).

Povećanje doze UV zračenja tokom primenjenog AOP pospešuje uklanjanje POM u vodi (Bazri i sar., 2012; Sindelar i sar., 2014). Bazri i sar. (2012) su utvrdili da se sa porastom doze UV zračenja tokom tretmana (10 mg H₂O₂/l, 500-2000 mJ/cm²) postiže značajan stepen uklanjanja POM (12-25% TOC i 38-50% UV₂₅₄) u prirodnim vodama (1,45-4,81 mg DOC/l). Tretman vode sa visokim sadržajem POM primenom doze H₂O₂ od 10 mg H₂O₂/l i doze UV zračenja od 2700 mJ/cm² postiže smanjenje 17% UV₂₅₄ i 4% DOC, dok dalje povećanje doze UV zračenja (3500 mJ/cm²) pospešuje efikasnost procesa (31 i 4% smanjenja, respektivno) (Sindelar i sar., 2014). Optimalna koncentracija H₂O₂ potrebna za degradaciju huminskih kiselina je 3,2-16,3 mM, dok su za tretman površinske vode sa visokim sadržajem DOC neophodne veće koncentracije H₂O₂ (Wang i sar., 2006). Određivanje optimalne doze H₂O₂ je neophodno iz razloga jer se pri prekomernoj dozi H₂O₂ može smanjiti efikasnost procesa (Tuhkanen, 2004; Wang i sar., 2006; Rosenfeldt i Linden, 2007; Song i sar., 2008).

Metodom hemijskog frakcionisanja uočeno je da H₂O₂/UV proces smanjuje udeo hidrofobnih kiselih struktura POM, dok se paralelno povećava sadržaj hidrofilnih kiselih i/ili hidrofilnih neutralnih frakcija POM usled oksidativne transformacije (Buchanan i sar., 2006; Sanly i sar., 2007; Liu i sar., 2008b, 2010). Takođe, H₂O₂/UV proces dovodi do razgradnje POM veličine 1000-1500 Da na komponente veličine <500 Da, pri čemu se sadržaj hidrofilne frakcije povećava sa porastom doze UV zračenja (Bazri i sar., 2012). Lamsal i sar. (2011) su tretmanom vode postigli uklanjanje 85% POM dimenzija >900 Da i 100% uklanjanja POM veličine 600-900 Da.

Veći stepen smanjenja UV apsorbujućih komponenata u odnosu na stepen mineralizacije ukazuje da se hromofore makro-molekula POM, koje se sastoje uglavnom od aromatičnih prstenova, brže oksiduju u odnosu na niskomolekularne POM. Polarni hidrofilni nusprodukti su manje podložni napadima OH[•] i ne mogu se u potpunosti mineralizovati (Sanly i sar., 2007; Liu i sar., 2008ab; 2010). Intermedijerni fragmenti obično prolaze niz složenih reakcija pre mineralizacije. Takođe, u mnogim istraživanjima je primećena dominantna degradacija hidrofobnih jedinjenja (Zhang i Jian, 2006; Katsumata i sar., 2008; Liu i sar., 2010).

Na osnovu svega navedenog uočava se da primena H₂O₂/UV procesa ima brojne prednosti: ne dovodi do formiranja bromata (von Gunten, 2003), znatno je efikasniji u pogledu razgradnje organske materije u odnosu na efikasnost kada se H₂O₂ i UV primenjuju odvojeno (Lamsal i sar., 2011), nije limitiran transferom mase za razliku od ozonizacije, primenjuje se u pripremi vode za piće, H₂O₂ je rastvorljiv u vodi i može se primeniti u visokim koncentracijama u procesu pripreme vode za piće. Takođe, ispitivani proces poseduje i određene nedostatke: mutnoća vode umanjuje prodiranje UV zračenja, dovodi do formiranja AOC, koji dovodi do smanjenja biološke stabilnosti vode (Thomson i sar., 2004b; Sarathy i Monseni, 2007, 2009; Bazri i sar., 2012), stehiometrijski niži stepen generisanja OH[•] u poređenju sa O₃/UV, interferirajuće komponente mogu da apsorbuju UV zračenje i postoji rizik od porasta produkcije THM i HAA u kombinaciji sa hlorisanjem (Sakai i sar., 2013).

Primena AOP u pripremi vode za piće je pokazala visoku efikasnost u pogledu smanjenja ukupnog sadržaja POM, međutim, postavlja se pitanje o njihovom uticaju na reaktivnost POM ka formiranju sporednih proizvoda oksidacije, kao potencijalno toksičnih jedinjenja. Nepovoljan efekat koji nusproizvodi ispoljavaju na zdravlje ljudi ukazuje na neophodnost detaljnijeg ispitivanja faktora koji utiču na reaktivnost POM, kao i mehanizma formiranja odabranih grupa nusproizvoda oksidacije.

2.3. FORMIRANJE SPOREDNIH PROIZVODA OKSIDACIJE U TRETMANU VODE ZA PIĆE

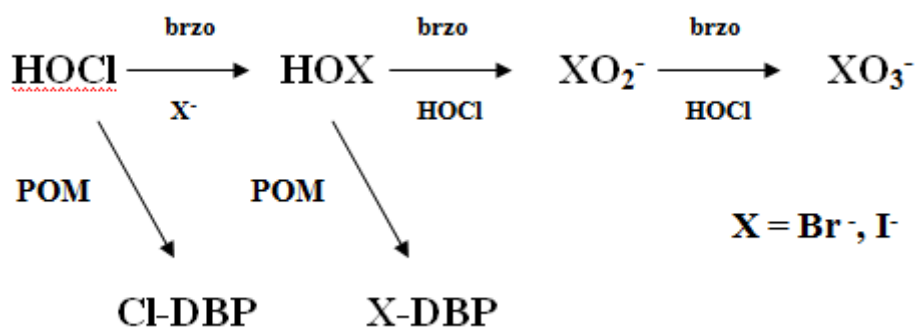
Kao što je već bilo reči u ranijim poglavljima, prirodne organske materije predstavljaju kompleksnu smešu različitih hidrofilnih/hidrofobnih jedinjenja, od kojih fenolne komponente čine jedne od osnovnih strukturnih jedinica, a njihova reaktivnost je ključni parametar za razumevanje reaktivnosti POM, kao i mehanizma formiranja nusproizvoda oksidacije tokom procesa pripreme vode za piće. Oksidaciona sredstva, kao što su ozon, vodonik-peroksid, hlor i derivati hlora (hloramin i hlor-dioksid), koja se primenjuju u cilju uklanjanja patogenih mikroorganizama i/ili poboljšanja karakteristika vode, mogu stupiti u reakciju sa POM, antropogenim kontaminantima, bromidima i/ili jodidima prisutnim u vodi, dovodeći do formiranja sporednih proizvoda oksidacije (Chu i sar., 2010; Richardson i Postigo, 2012).

Proces formiranja nusproizvoda oksidacije je u velikoj meri uslovljen sastavom i fizičko-hemijskim karakteristikama POM (Chu i sar., 2010; Nosrati i sar., 2012; Ritson i sar., 2014). Smatra se da su glavni prekursori odgovorni za formiranje nusproizvoda hidrofobne POM (bogate huminskim i fulvinskim komponentama) sa visokim sadržajem fenolnih hidroksilnih i konjugovanih dvostrukih veza (Hua i Reckhow, 2007; Bond i sar.,

2009; Liu i sar., 2010). Zbog svoje specifične strukture huminske materije pokazuju znatno veći potencijal ka formiranju nusproizvoda dezinfekcije (PFDBP) u odnosu na ne-huminske materije (Kim i sar., 2004). U mnogim slučajevima, hidrofilne POM imaju značajnu ulogu u formiranju nusproizvoda oksidacije (Hua i Reckhow, 2007; Liu i sar., 2008b; Bond i sar., 2009; Bazri i sar., 2012). PFDBP predstavlja značajan parameter karakterističan za vodu za piće kojim se izražava ukupan potencijal POM ka formiranju određenih klasa DBP pri ekstremno visokim dozama dezinfekcionog sredstva.

Usled procesa oksidacije/dezinfekcije fenolne grupe bivaju snažno aktivirane i usmerene ka reakcijama elektrofilne aromatične supstitucije u orto- i para- položajima. Proizvodi reakcije fenola sa HOX su mono-, di- i trihalofenoli. Navedene reakcije su detaljno ispitane iz razloga jer nastali nusproizvodi pogoršavaju ukus i miris vode za piće (Gallard i sar., 2003; Acero i sar., 2005). Međutim, kod određenih fenolnih komponenata, naročito fenola koji sadrže dve hidroksilne grupe u meta položaju, reakcioni put uključuje otvaranje aromatičnog prstena i produkciju pravilnikom regulisanih DBP (Boyce i Hornig, 1983). S druge strane, oksidacija fenolnih jedinjenja može dovesti i do formiranja hinonskih struktura (Wenk i sar., 2013). Ove reakcije transfera elektrona zavise od elektronskih osobina supstituenata i elektron-akceptorski supstituenti mogu u potpunosti inhibirati ovu reakciju. Osim toga, halohinoni su predviđeni kao potencijalni DBP (Bull i sar., 2006), koji ispoljavaju potencijalno kancerogeno dejstvo po zdravlje ljudi (Mills i sar., 1998). Jednom formirani, hinoni su prilično nestabilni u rastvoru zbog reakcija izomerizacije/polimerizacije i/ili njihove razgradnje.

Pri pH vrednostima karakterističnim za vodu za piće (pH 7-9), halogeni ($X^- = Cl^-, Br^-$ i I^-) se u vodi mogu javiti u obliku kiseline (HOX) ili u obliku anjona (OX^-), i u reakciji sa POM dovode do formiranja halogenih organskih jedinjenja. Hlor u vodi ima nižu pKa vrednost (7,5) u odnosu na brom (8,8), tako da oksidaciona/dezinfekciona sredstva (npr. hlor, ozon) mogu brzo oksidovati bromid (Br^-) i jodid (I^-) do hipobromaste kiseline ($HOBr/OBr^-$) ili hipojodaste kiseline (HOI/OI^-) (Bichsel i von Gunten, 2000). Predloženi mehanizam formiranja halogenih nusproizvoda nakon dezinfekcije vode je prikazan na slici 10.



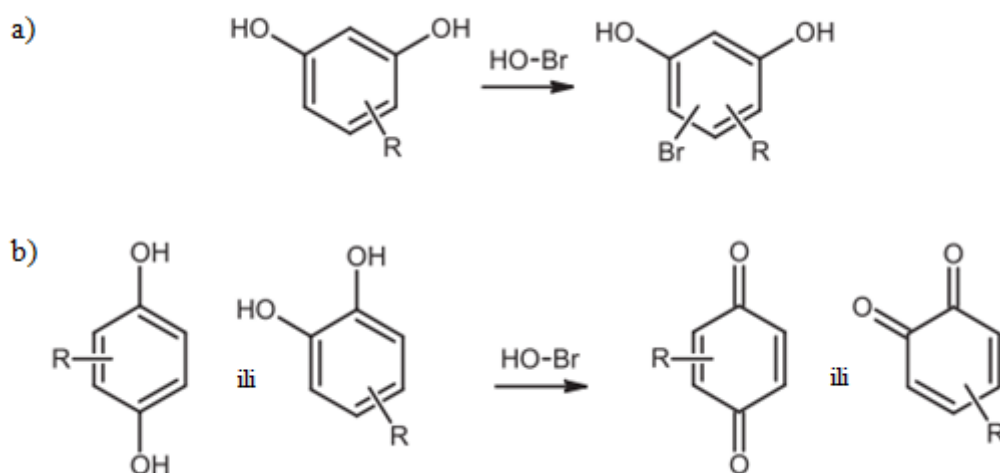
Slika 10. Predloženi mehanizam formiranja halogenih DBP u toku hlorisanja vode.

U odsustvu bromida formiraće se samo hlorovani DBP, dok sa porastom sadržaja bromida specijacija DBP se pomera od mešoviti hlorobromo- ka bromovanim vrstama. Međutim, do pojave bromovanih DBP može doći i u vodama koje ne sadrže bromid, kao rezultat prisustva nečistoća u dezinfektansu, npr. pri dezinfekciji vode hipohloritom (Bond i sar., 2014). U slučajevima kada je u vodi prisutan i rastvoreni organski azot (nitrati/nitriti)

može doći do formiranja organskih nusproizvoda koji sadrže azot, koji takođe mogu imati jedan ili više supstituisanih atoma halogena. U slučajevima kada se kao dezinfekciono sredstvo koristi ozon, atomi halogena se mogu oksidovati do neorganskog hlorata, bromata i/ili jodata. Koji će specifični nusproizvodi nastati zavisi od molekulskih struktura koje se podvrgavaju dejstvu dezinfekcionog sredstva, sadržaja halogenih jona, pH vrednosti i drugih faktora (Zhang i Minear, 2002).

Iako je sadržaj hlora znatno veći u odnosu na sadržaj broma u toku procesa dezinfekcije, konkurencija između dva halogena za supstituciona mesta je veoma intenzivna. Većina prirodnih voda sadrže bromid u koncentracijama od 0,01 do 0,5 mg/l (Kampioti i Stephanou, 2002; Chow i sar., 2007).

POM u vodi mogu stupiti u reakciju sa prisutnim jonima halogena na dva načina: putem reakcija oksidacije, odnosno cepanjem C=C veza (transfer elektrona) i/ili reakcijama elektrofilne aromatične supstitucije (tj, zamena funkcionalnih grupa atomom halogena) (Bichsel i von Gunten, 2000; Gallard i von Gunten, 2002; Criquet i sar., 2015). Sadržaj bromida u vodi je ključni faktor za procese transfera elektrona u kojima bromid katalizuje ukupnu stopu oksidacije tokom hlorisanja i za reakcije elektrofilne aromatične supstitucije u kojima inkorporacija bromida u strukturu organske materije može dovesti do formiranja štetnih bromovanih nusproizvoda. Reakcioni mehanizmi a) elektrofilne aromatične supstitucije i b) transfera elektrona na polihidroksilna aromatična jedinjenja su ilustrovani na slici 11.



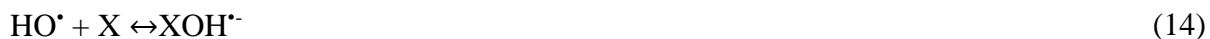
Slika 11. Mehanizam reakcije broma sa polihidroksiaromatičnim komponentama (Criquet i sar., 2015).

Hidrofobne frakcije POM imaju visok afinitet ka reakciji sa hlorom (Wang i sar., 2012a,b,c), dok veću reaktivnost ka formiranju bromovanih nusproizvoda imaju hidrofilne frakcije POM (Farre i sar., 2013). Reaktivnost broma sa fenolnim jedinjenjima pri pH 7 se kreće u opsegu od 10^4 do 10^7 $M^{-1} s^{-1}$, dok brzina pri reakciji sa hlorom iznosi od 10^1 do 10^6 $M^{-1} s^{-1}$ (Heeb i sar., 2014; Criquet i sar., 2015). Takođe, distribucija organskih funkcionalnih grupa i veza između C atoma u POM imaju značajan uticaj na njihovu reaktivnost sa atomima halogena (Westerhoff i sar., 2004). Criquet i sar. (2015) ukazuju da su za POM ipak znatno važnije reakcije oksidacije u odnosu na reakcije elektrofilne aromatične supstitucije

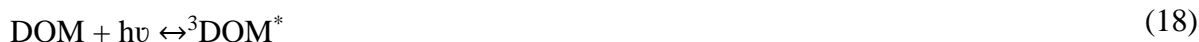
(inkorporacija broma). Stepem inkorporacije broma u visoko hidrofobnim frakcijama POM iznosi oko 20%, dok u reakciji sa POM fulvinskog karaktera inkorporacija broma iznosi manje od 10%.

Poznato je da bromovani nusproizvodi mogu izazvati veći zdravstveni rizik u odnosu na svoje hlorovane analoge (*Richardson, 2003*). Radi jednostavnijeg razumevanja mehanizma formiranja bromovanih DBP, kao i praćenje njihove sudbine nakon primenjenih tretmana vode, razvijen je specifičan indeks na osnovu koga se lakše može kvantifikovati stepen supstitucije bromom tokom formiranja DBP. Jedna od izvedenih veličina je inkorporacioni faktor broma (eng. *bromine incorporation factor*, BIF), koji se definiše kao odnos između molarne koncentracije broma inkorporiranog u određenu klasu DBP i molarne koncentracije DBP u toj klasi. Veliki broj studija se bavio procenom supstituisanog broma u DBP (*Yang i sar., 2012; Hua i Reckhow, 2012, 2013*), i utvrđeno je da što je veći odnos brom/hlor to je i stepen inkorporacije broma veći.

Pored uticaja na specijaciju formiranih nusproizvoda, joni halogena (Cl^- , Br^-) su poznati i kao “skupljači” OH^\bullet , koji mogu uticati na efikasnost AOP tretmana (npr. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) smanjujući stepen uklanjanja polutanata. Hidroksil radikali, koji nastaju usled AOP, mogu da reaguju sa jonima halogena formirajući reaktivne halogene vrste, kao što je prikazano reakcijama 14-17 (*Zhang i sar., 2003*). U reakciji hlorida sa OH^\bullet dolazi do formiranja hloridnih radikala (Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ i ClOH^\bullet), koji su selektivniji od OH^\bullet (*Grebel i sar., 2010*). Iz tog razloga je efikasnost uklanjanja aromatičnih zagađujućih materija iz slanih voda znatno niža nego u slatkim vodama. Sa druge strane, bromidi takođe mogu reagovati sa OH^\bullet dovodeći do formiranja bromovanih radikala (Br^\bullet , $\text{Br}_2^{\bullet-}$ i BrOH^\bullet). Reaktivne bromovane vrste dalje deluju kao direktni bromirajući agensi na prisutne organske materije, dovodeći do formiranja bromovanih produkata. Prisustvo bromida i hlorida u reakciji sa OH^\bullet može dovesti do formiranja ClBr^\bullet radikala (*Zhang i sar., 2003*).



Triplet pobuđeno stanje DOM, koje nastaje usled dejstva UV zračenja (reakcija 18), takođe može konvertovati jone halogena u slobodne radikale (*Grebel i sar., 2012*). Interakcije između jona halogena i POM tokom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesa uključuju sledeće: velika jonska jačina inhibira put transfera elektrona sa $^3\text{DOM}^*$ (*Parker i sar., 2013*), halogeni se u reakciji sa $^3\text{DOM}^*$ konvertuju u radikalske vrste prema reakciji 19 (*Grebel i sar., 2012*), i halogeni u reakciji sa OH^\bullet formiraju halogen radikale (*Zhao i sar., 2011*).





Halogeni radikali i OH^{\cdot} imaju različite reakcione puteve. Hidroksil radikali favorizuju reakcije elektrofilne aromatične supstitucije u orto i para položaju, dok radikali halogena ($\text{X}^{\cdot-}$ i $\text{X}_2^{\cdot-}$) preferiraju reakcije transfera elektrona, odnosno oksidacije aromatičnih komponenata. Pored toga što mogu delovati kao skavendžeri OH^{\cdot} , halogen radikali mogu u značajnoj meri doprineti degradaciji organskih materija zbog svoje visoke selektivnosti ka grupama koje su bogate elektronima. Za razliku od OH^{\cdot} , radikali halogena dovode do formiranja drugačijih specifičnih nusproizvoda, čiju potencijalnu toksičnost je potrebno dodatno ispitati (*Li i sar., 2015*).

2.3.1. Reaktivnost POM ka formiranju ugljeničnih nusproizvoda oksidacije (trihalometana, halosirćetnih kiselina i haloketona)

Glavni prekursori ugljeničnih nusproizvoda (C-DBP), kao što su trihalometani (THM), halosirćetne kiseline (HAA) i haloketoni (HK), su POM prisutne u prirodnim vodama, koje bivaju oksidovane usled tretmana vode za piće oksidacionim sredstvima. C-DBP se najčešće formiraju u hlorisanoj vodi. Mogu se formirati i u vodi koja se dezinfikuje hloraminom, ali u znatno nižim koncentracijama (*Liu i sar., 2012; Wang i sar., 2014*). Studija sprovedena u SAD u periodu od 2004-2005. godine (obuhvata 9 distribucionih sistema vode za piće, 11 površinskih i 10 podzemnih voda) ukazuje da su srednje vrednosti potencijala formiranja THM i HAA znatno veće u površinskim vodama (~6,98 mg DOC/l) i sistemima vode za piće (~2,78 mg DOC/l) u odnosu na vrednosti zabeležene u podzemnoj vodi (~1,15 mg DOC/l) (*Chen i Westerhoff, 2010*). Srednja vrednost potencijala formiranja THM (PFTHM) u podzemnim vodama iznosi 54,2 $\mu\text{g/l}$, dok su srednje vrednosti zabeležene u distributivnom sistemu i površinskim vodama 2-5 puta veće i iznose 118 i 244 $\mu\text{g/l}$, respektivno. Srednje vrednosti za potencijal formiranja HAA (PFHAA) u distributivnim sistemima, površinskim i podzemnim vodama iznose 108; 282 i 40 $\mu\text{g/l}$, respektivno.

THM i HAA se formiraju u distribucionoj mreži sve dok god ima rezidualnog hlora. Koncentracija ovih jedinjenja raste sa porastom vremena reakcije između dezinfekcionog sredstva i POM. Formiranje ovih DBP je direktno povezano sa sadržajem organskog ugljenika, tipom i dozom primenjenog dezinfekcionog sredstva, pH vrednošću, temperaturom, koncentracijom bromida/jodida i dr. Prilikom dezinfekcije vode hlor-dioksidom ne dolazi do formiranja THM, međutim, nizak nivo THM se može javiti zbog nečistoća prisutnih u hlor-dioksidu. Nastanak THM, raste sa porastom pH i najveći je pri pH 8, dok nastanak HAA raste sa smanjenjem pH vrednosti (*Shan i sar., 2012*).

Smatra se da se formiranje THM uglavnom odvija prema dvostepenom mehanizmu. U strukturi POM prvo dolazi do supstitucije vodonikovih atoma hlorom u α položaju keto grupe. Nakon toga vrši se cepanje hlorovanih POM i formiranje THM i organske kiseline, što je katalizovano hidroksilnim jonima (*Frimmel i sar., 1999*). Drugi način formiranja THM započinje oksidacijom alkoholne grupe u keto grupu, hlorom. Povećanje sadržaja keto grupa se može postići preuzimanjem atoma vodonika od strane alifatičnih struktura POM. Drugi mogući reakcioni put koji povećava PFTHM jeste reakcija OH^{\cdot} sa aromatičnim strukturama. Kao oksidacioni proizvodi mogu se formirati fenoli (*Chu i sar., 2009*). Vezivanje OH grupe

za aromatične strukture povećava reaktivnost ovih jedinjenja prema hloru dovodeći do formiranja mono-, di- ili trihlorfenola, koji mogu da utiču na ukus i miris vode.

Struktura POM u smislu distribucije hidrofobne, odnosno hidrofilne frakcije takođe ima veliki uticaj na reaktivnost sa hemijskim oksidansima. Jedna grupa autora smatra hidrofobnu/nepolarnu kiselu frakciju POM osnovnim prekursorskim materijalom THM i HAA (*Liang i Singer, 2003; Chow i sar., 2006; Chen i sar., 2008; Jung i Son, 2008; Zhang i sar., 2009*), dok druga grupa autora smatra da je hidrofilna/polarna frakcija POM glavni prekursor ovih DBP (*Hwang i sar., 2001; Zhao i sar., 2006; Kanokkantung i sar., 2006*). U slučaju individualnih HAA, poznato je da dihalogen- i trihalogen supstituisane HAA (DHAA i THAA, respektivno) imaju različite prekursore i reakcione puteve, koji su uslovljeni pH vrednošću (*Hua i Reckhow, 2013*). Prekursori THAA su većinom organske strukture bogate fenol- hidroksil- funkcionalnim grupama, dok DCAA nastaju iz struktura u kojima preovladavaju karboksilne i/ili alkoholne hidroksil- grupe (*Wang i sar., 2014*).

Hidrofobna frakcija POM (kao znatno reaktivnija sa hlorom u poređenju sa bromom) dovodi do formiranja organohlorinih THM i HAA, dok hidrofilna frakcija (reaktivnija sa bromom i jodom) teži ka formiranju organobromovanih i organojodovanih vrsta (*Liang i Singer, 2003; Hua i Reckhow, 2007, 2008; Bond i sar., 2009; Matilainen i Sillanpää, 2010*). Porast koncentracije bromida postepeno pomera formiranje hlorovanih prema bromhlor- i dibrom- THM i HAA (*Uyak i Toroz, 2007*), što takođe zavisi od pH vrednosti vode, temperature i relativne distribucije hidrofobne/hidrofilne frakcije POM (*Liang i Singer, 2003; Sohn i sar., 2006*). Prisustvo prirodnog jodida u sirovoj vodi, za koje se smatra da je biološki aktivniji od bromida, može da utiče na specijaciju DBP, tako da u ovim vodama dolazi do smenjivanja hloridnih/bromidnih jona jodidnim i favorizovan je nastanak jodovanih DBP (*Richardson i sar., 2007; Bougeard i sar., 2010*).

Na reaktivnost POM ka formiranju C-DBP tokom dezinfekcije utiče veliki broj faktora kao što su: doza dezinfektanta, vreme reakcije, pH, temperatura, sadržaj DOC (*Hua i Reckhow, 2012; Bond i sar., 2014*). Takođe, primena oksidacionih tretmana koji prethode dezinfekciji, može dovesti do izmena u strukturi POM koje utiču na njihovu reaktivnost prema hloru, što vodi i promenama u PFDBP, kao i na njihovu specijaciju (*Hua i Reckhow, 2008, 2013; Mao i sar., 2014, 2016*). Jaka oksidaciona sredstva u reakciji sa POM mogu dovesti do njihove transformacije i/ili oksidacije, odnosno, postoji mogućnost da se novi prekursori DBP formiraju ili degradiraju.

Kinetika formiranja THM tokom dezinfekcije podjednako zavisi od oksidacionih puteva i puteva halogenizacije, dok su za HAA oksidacioni putevi od većeg značaja. Povećanje sadržaja DOC, koncentracije bromida i hlorida povećava molarni prinos THM, dok stepen supstitucije broma u THM raste sa povećanjem odnosa Br/Cl u vodi. U vodi sa niskim sadržajem organske materije (1 mg DOC/l) prinos DHAA i THAA ne zavisi od primenjene doze hlora i koncentracije bromida, međutim, u vodi sa većim sadržajem DOC, sadržaj HAA raste sa povećanjem doze hlora. Generalno, visok sadržaj bromida u vodi predstavlja veći problem u slučaju formiranja bromovanih THM nego bromovanih HAA (*Bond i sar., 2014*). Stepenn supstitucije broma u THM i HAA se generalno smanjuje sa povećanjem vremena reakcije i temperature tokom hlorisanja pri neutralnoj pH (*Hua i Reckhow, 2012*). Promena pH vrednosti ima veći uticaj na produkciju hlorovanih u odnosu na bromovane vrste.

Primena procesa UV fotolize ne dovodi do mineralizacije POM, međutim može imati značajan uticaj na PFDBP u vodi nakon tretmana. U zavisnosti od primenjene doze UV zračenja može se značajno smanjiti ukupni PFTHM (Buchanan i sar., 2006; Meng i sar., 2016), međutim, primećen je porast sadržaja prekursora bromovanih vrsta (Buchanan i sar., 2006). Frakcija koja daje najveći doprinos ka formiranju hlorovanih THM i ukupnog PFTHM u vodi tretiranoj UV-C zračenjem je hidrofobna frakcija; međutim formiranje bromovanih vrsta je zabeleženo jedino u hidrofilnoj frakciji (Buchanan i sar., 2006). Za razliku od uticaja koji ima na sadržaj prekursora THM, nije primećen značajan uticaj UV fotolize na PFHAA (Buchanan i sar., 2006; Wang i sar., 2009). Iako doprinosi smanjenju sadržaja prekursora THM, Liu i sar. (2012) su utvrdili da primena UV fotolize povećava reaktivnost POM ka formiranju DBP i TOX nakon hlorisanja.

Uticaj procesa ozonizacije na PFDBP je opsežno ispitan. S jedne strane, rezultati prethodnih studija ukazuju da se ozonom mogu u značajnoj meri ukloniti prekursori regulisanih DBP (Reckhow i sar., 1986; Kim i Yu, 2007; Lamsal i sar., 2011; Wu i sar., 2013; Mao i sar., 2016), međutim, tretman vode ozonom može i pospešiti njihovo formiranje (Wang i sar., 2014; Agbaba i sar., 2016). Efikasnost tretmana u velikoj meri zavisi od karakteristika POM (Hua i Reckhow, 2013), primenjene doze ozona i prisustva "skupljača" OH radikala (Reckhow i sar., 1986). Ozon generalno dovodi do smanjenja sadržaja prekursora THM i THAA u vodama sa srednjom ili visokom vrednosti SUVA (> 2), dok se za vode sa niskom SUVA nije pokazao kao efikasan tretman i može dovesti do povećanja PFDBP (Yang i sar., 2012; Hua i Reckhow, 2013). Generalno, stepen razgradnje prekursora DBP primenom ozona ide sledećim redosledom DHAN > THM i THAA > DHAA. Međutim, primena ozona vodi ka formiranju toksičnijih bromovanih DBP (Hua i Reckhow, 2008, 2013; Mao i sar., 2014, 2016), kao i vrsta sa većim brojem supstituisanih atoma broma (Chen i sar., 2009). Hidrofilna (Molnar i sar., 2013) i hidrofobna frakcija (Galapate i sar., 2001) podjednako mogu dati značajan doprinos ka formiranju pravilnikom regulisanih DBP nakon ozonizacije, pri čemu bromovane vrste mogu biti zastupljene i u hidrofilnoj (Molnar i sar., 2013) i hidrofobnoj (Huang i sar., 2005) frakciji.

Kombinovani O₃/UV unapređeni oksidacioni proces se pokazao kao znatno efikasniji u pogledu uklanjanja prekursora DBP u odnosu na proces ozonizacije i UV fotolize, kada se primenjuju kao pojedinačni tretmani (Chin i Bérubé, 2005; Lamsal i sar., 2011; Agbaba i sar., 2016). Primenom O₃/UV procesa može se postići značajno smanjenje PFTHM i PFHAA. Visok stepen redukcije ovih DBP praćen je i značajnim smanjenjem vrednosti UV₂₅₄ i TOC (Chin i Bérubé, 2005; Lamsal i sar., 2011; Agbaba i sar., 2016). Generalno, studije u kojima je ispitan uticaj AOP na sadržaj POM u vodi pokazuju da je stepen uklanjanja PFTHM veći u odnosu na smanjenje PFHAA. Prekursorski material THM su pretežno aromatične strukture, za razliku od prekursora HAA koje su alifatičnog karaktera (Bond i sar., 2009; Hong i sar., 2009). AOP procesi rade na smanjenju aromatičnosti POM, samim tim, smanjenje PFTHM u odnosu na PFHAA je veće jer je efikasnije uklanjanje prekursorskog materijala THM (Lamsal i sar., 2011).

Kao i u slučaju O₃/UV procesa, primena H₂O₂/UV procesa u tretmanu vode može u značajnoj meri smanjiti sadržaj prekursora DBP (Toor i Mohseni, 2007; Sanly i sar., 2007; Lamsal i sar., 2011), međutim, efikasnost procesa zavisi od niza faktora. Faktori koji imaju najveći uticaj na efikasnost procesa su: karakteristike vodenog matriksa, doza H₂O₂ i UV zračenja, pH vrednost, alkalitet i dr. (Espinoza i Frimmel, 2008; Lamsal i sar., 2011; Agbaba i sar., 2016). Primenom H₂O₂/UV procesa može se postići značajno smanjenje ovih DBP u prirodnom matriksu (Lamsal i sar. 2011) i rastvoru komercijalne HA (Sanly i sar., 2007).

Takođe, primena H₂O₂/UV procesa može dovesti do povećanja potencijala formiranja THM i HAA (Toor i Mohseni, 2007; Dotson i sar., 2010; Sakai i sar., 2013; Agbaba i sar., 2016), što ukazuje da je došlo do strukturne transformacije POM i formiranja novih reaktivnih prekursora ovih DBP. Reaktivnost POM ka formiranju THM nakon tretmana (5-10 mg H₂O₂/l, 500-1000 mJ/cm²) raste čak i do 143% (Dotson i sar., 2010). Rezultati prethodnih studija o uticaju ispitivanog AOP na potencijal formiranja bromovanih vrsta su kontradiktorni i zavise od tipa vodenog matriksa (Espinoza i Frimmel, 2008). Wang i sar. (2006) ukazuju da se tokom procesa specijacija DBP pomera od hlorovanih ka bromovanim DBP. Nasuprot tome, Dotslan i sar. (2010) su utvrdili da tretman vode (5-10 mg H₂O₂/l; 500-1000 mJ/cm²) sa niskim sadržajem bromida (48 µg Br⁻/l; 0,8-1,5 mg DOC/l) smanjuje BIF vrednosti za ukupne THM.

Haloketoni predstavljaju isparljive sporedne proizvode hlorisanja i pokazalo se da učestvuju u bazno-katalizovanoj hidrolizi i reakcijama sa rezidualnim hlorom (Singer, 1994). Formiraju se u koncentracijama za jedan red veličine nižim u odnosu na sadržaj THM i HAA (Williams i sar., 1998). Haloketoni nastaju monosupstitucijom vodonika sa hlorom i/ili bromom na α-C atomu, međutim, mehanizam njihovog formiranja još uvek nije u potpunosti objašnjen.

Rezultati prethodnih studija ukazuju da povećanje vremena reakcije i doze hlora imaju mali uticaj na produkciju haloketona (Reckhow i sar., 2001; Yang i sar., 2007); međutim, na formiranje ovih DBP značajan uticaj ima pH vrednost vode. Produkcija haloketona se smanjuje sa povećanjem pH vrednosti (Yang i sar., 2007). Dekompozicija 1,1,1-trihloropropanona (TCP) se odvija brže u odnosu na razgradnju 1,1-dihlor-2-propanona (DCP) i odvija se brže na višim temperaturama (Nikolaou i sar., 2000), dok promena temperature nema značajnog uticaja na produkciju DCP (Yang i sar., 2007). Kao rezultat razgradnje haloketona u vodi za piće može doći do formiranja drugih nus-proizvoda, kao što je hloroform (Nikolaou i sar., 2000).

Uticaj predozonizacije na potencijal formiranja nestabilnih DBP, kao što su haloketoni, može biti različit. Rezultati nekoliko studija ukazuju da predozonizacija dovodi do povećanja produkcije haloketona nakon hlorisanja (Hua i Reckhow, 2007; Yang i sar., 2012; Wang i sar., 2014), dok Chiang i sar. (2010) ukazuju da sudbina prekursora haloketona zavisi od primenjene doze ozona. Primena visokih doza ozona (0,6-1,0 mg O₃/mg DOC) može dovesti do porasta sadržaja prekursora haloketona 4,8-7,1 puta u poređenju sa sadržajem u vodi pre tretmana (Wang i sar. 2014). Literaturni podaci o uticaju AOP na produkciju haloketona nisu dostupni.

2.3.2. Reaktivnost POM ka formiranju dezinfekcionih nusprodukata koji sadrže azot (haloacetonitrili i halonitrometani)

Tokom procesa pripreme vode za piće koje u svom sastavu sadrže organski N, nitrate i/ili nitrite dolazi do formiranja DBP koji sadrže azot (eng. *nitrogenous disinfection by-products*, N-DBP). U grupu N-DBP se ubrajaju: haloacetonitrili (HAN), halonitrometani (HNM), haloamini i dr. Iako se u vodi formiraju u veoma niskim koncentracijama N-DBP su od izuzetnog značaja zbog svog negativnog uticaja koji imaju na zdravlje ljudi i iz tog razloga se ubrajaju u grupu visoko prioritetnih DBP.

Formiranje *N*-DBP je uslovljeno koncentracijom i sastavom rastvorenog organskog azota u vodi (Lee i sar., 2007; Hu i sar., 2010). Glavni konstituenti azotnih materija, a ujedno i jedinjenja koja mogu reagovati sa dezinfektantima su: aminokiseline, nukleinske kiseline, amino-šećeri, pigmenti na bazi porfirina, proteini prirodnog porekla (Hu i sar., 2010). Aminokiseline u vodi povećavaju potrebu vode za hlorom. Reaktivnost aminokiselina prema hloru zavisi od prirode funkcionalne grupe koja je vezana za α - ugljenikov atom. Utvrđeno je da aminokiseline koje sadrže alkil grupe (npr. alanin, valin, izoleucin, asparaginska kiselina) imaju istu težnju za hlorom, dok aminokiseline sa tiolnom (cistein) ili sulfidnom grupom (metionin) imaju veću potrebu, odn. veću reaktivnost prema hloru (Na i Olson, 2007).

Haloacetonitrili se u vodi formiraju u koncentracijama znatno nižim u odnosu na THM i HAA. Rezultati studije sprovedene na vodama u SAD ukazuju da srednje vrednosti za potencijal formiranja HAN (PFHAN) u površinskim, podzemnim i vodi za piće iznose 10,2; 6,60 i 4,43 $\mu\text{g/l}$, respektivno (Chen i Westerhoff, 2010). HAN se formiraju tokom reakcije između aminokiselina i hlora. Mehanizam se odvija hlorisanjem amino grupe i formiranjem *N*-hloraminokiselina i *N,N*-dihloraminokiselina, koje nakon serije reakcija obrazuju ostale organo-azotne DBP (Hu i sar., 2010). U tretmanu vode za piće i distribucionom sistemu, usled hidrolize i reakcije HAN sa oksidantom može doći do pretvaranja HAN u prekursore THM i HAA (Rechow i sar., 2001; Zhang i sar., 2009). U vodama koje sadrže bromid reaktivnost HAN se pomera od hlorovanih ka bromovanim vrstama. Monitoring programi i eksperimenti vršeni na prirodnim vodama koje sadrže bromide su pokazali da se formiranje bromovanih vrsta odigrava pri nižoj koncentraciji bromida nego što je to slučaj kod THM i HAA (Obolensky i Singer., 2005; Hua i sar., 2006).

Produkcija HAN u vodi nakon hlorisanja može značajno da varira u zavisnosti od lokaliteta vodenog resursa (Cristo i sar., 2013; Ramavandi i sar., 2013). Ove promene nastaju usled promena u kvalitetu sirove i tretirane vode, operativnih parametara kao što je doza ozona i vreme kontakta, temperatura i pH vrednost vode, TOC i dr. (Lu i sar., 2009; Ahmadi i Ramavandi, 2014).

HAN se u većim količinama formiraju kada se kao dezinfekciono sredstvo koristi hlor u odnosu na dezinfekciju hloraminom (Hua i Reckhow, 2007; Bougeard i sar., 2010). Takođe, PFHAN u vodi raste sa povećanjem sadržaja TOC, kao i sa povećanjem temperature vode, kao rezultat porasta brzine reakcije između hlora i organske materije (Ahmadi i Ramavandi, 2014). pH vrednost vode utiče na stabilnost HAN (Yang i sar., 2007), tako što povećanje pH vrednosti povećava stepen degradacije HAN (Jo i sar., 2011; Ahmadi i Ramavandi, 2014). Pri $\text{pH} < 7$ hipohlorasta kiselina (HOCl) je dominantno jedinjenje, i znatno reaktivnija u odnosu na OCl⁻, samim tim, veće vrednosti za PFHAN se javljaju pri nižim pH vrednostima (Ahmadi i Ramavandi, 2014). HAN supstituisani sa tri halogena atoma (THAN) imaju najveći stepen hidrolize, za njima se kreću HAN supstituisani sa dva halogena atoma (DHAN). Brzina reakcije sa hlorom prati isti trend. Takođe, pokazalo se da je dihloracetonitril u vodi stabilan jedino pri pH 5, sa povećanjem pH na 7 njegov sadržaj opada, dok se na pH 9,4 uopšte i ne formira (Jo i sar., 2011).

Uticaj ozonizacije na potencijal formiranja HAN može biti različit. Jedan broj studija ukazuje da primena ozona u značajnoj meri smanjuje sadržaj prekursora HAN (Hua i Reckhow, 2007; Yang i sar., 2012; Wang i sar 2014), dok druga grupa autora smatra da njihov sadržaj varira u zavisnosti od primenjene doze ozona (Chiang i sar., 2010). Pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC sadržaj prekursora DCAN se može smanjiti za 50-70% u zavisnosti od alkaliteta vode (Reckhow i sar., 1986). Do sličnih rezultata su došli i Wang i sar.

(2014), tretman vode ozonom (0,6-1,0 mg O₃/mg DOC) postiže značajno smanjenje sadržaja prekursora DHAN za 53-55%. Iako se postiže značajno smanjenje ukupnih HAN, tretman vode ozonom vodi ka produkciji bromovanih HAN (*Hua i Reckhow, 2008; 2013*). U vodama koje sadrže bromid, vrednosti BIF za DHAN rastu tokom ozonizacije u poređenju sa vrednostima zabeleženim u vodi pre tretmana.

Halonitrometani se mogu formirati u vodi za piće kada se kao dezinfekciono sredstvo koristi hlor, hloramin ili nakon ozonizacije koja prethodi hlorisanju ili hloraminaciji. Prvi HNM koji je identifikovan kao dezinfekcioni nusproizvod bio je hlorpikrin (trihlornitrometan) (*Hoigne i Bader, 1988*). Kasnije su i druge mono- i di- hlor i brom supstituisane vrste detektovane u vodama nakon procesa ozonizacije i/ili dezinfekcije vode (*Plewa i sar., 2004b*).

Mehanizam formiranja HNM iz aminokiselina još uvek nije u potpunosti istražen. Međutim, imajući u vidu da inicijalni korak uključuje hlorisanje amino grupe koje je praćeno eliminacijom hlora i karboksilne grupe, amino azot služi kao izvor azota za formiranje ovih DBP. Stoga je za formiranje HNM neophodna disocijacija alkil funkcionalne grupe (izuzev glicina), pri čemu ostaje α -C atom.

Pretpostavlja se da su aminokiseline kratkih lanaca i kiselih funkcionalnih grupa osnovni prekursori HNM za vreme hlorisanja. Odnos DOC/DON dao je najbolju korelaciju sa formiranjem HNM, što pokazuje značaj udela azota u organskoj materiji. Hidrofilni surogati POM, kao što su amino kiseline, amino šećeri, primarni amini (monometilamin) i nukleinske kiseline (adenin i citozin), predstavljaju značajne prekursore hlorpikrina u vodi nakon hlorisanja, dok pH, sadržaj nitrita i bromida ne pokazuju značajan uticaj na produkciju hlorpikrina iz amino kiselina i amino šećera (*Shan i sar., 2012*).

Rezultati dobijeni metodom fracionisanja potvrđuju da su glavni prekursori HNM hidrofilne niskomolekularne organske materije, koje zaostaju u vodi tokom tretmana (*Leenher i sar., 2004; Chu i sar., 2010; Hu i sar., 2010*). *Leenher* (2004) ističu da su hidrofilna neutralna, hidrofilna bazna i hidrofilna koloidna frakcija bogate azotnim komponentama, kao glavnim prekursorima *N*-DBP.

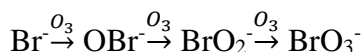
Primena različitih oksidacionih tretmana ima različit uticaj na produkciju HNM, pri čemu njihov potencijal formiranja u vodi nakon tretmana opada sledećim redosledom: ozonizacija-hlorisanje >> ozonizacija-hloraminacija > hlorisanje > hloraminacija. Takođe, tretman vode ozonom (*Hu i sar., 2010; Bond i sar., 2011; Wang i sar 2014*) i UV zračenjem značajno doprinosi formiranju HNM (*Song i sar., 2010*). Primena visokih doza ozona (0,6–1,0 mg O₃/mg DOC) prouzrokuje porast sadržaja prekursora HNM čak i za 4-6 puta (*Wang i sar 2014*). Potencijali formiranja hlorpikrina se nakon procesa ozonizacije, koji prethodi hlorisanju i hloraminaciji povećavaju za 226 i 133%, respektivno (*Bond i sar., 2011*). Iako je brojnim studijama utvrđeno da se koncentracija HNM u vodi povećava kada se ozonizacija primenjuje pre hlorisanja vode, uticaj ozona na formiranje HNM, kao i sam reakcioni mehanizam i veza sa sadržajem DON još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Takođe, uticaj AOP na formiranje i sudbinu *N*-DBP nakon hlorisanja nije u potpunosti ispitano.

2.3.3. Formiranje neorganskih oksidacionih nusproizvoda

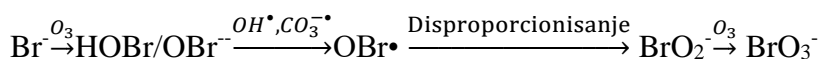
Pored organskih DBP tokom tretmana vode za piće dolazi do formiranja i neorganskih DBP kao što su: hlorit, hlorat, bromat i jodat. Bromat je veoma značajan nusproizvod oksidacije zbog svoje izrazite toksičnosti i nepovoljnog uticaja na zdravlje. Sadržaj bromata u vodi za piće je regulisan Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije i Direktivom EU na 10 µg/l.

Prisustvo bromida u sirovoj vodi omogućava formiranje bromata tokom tretmana vode ozonom. Bromati se formiraju u toku procesa ozonizacije kompleksnim reakcionim mehanizmom u reakciji sa molekulskim ozonom i OH[•] kroz tri glavna puta (reakcije 20-22). Bromid može biti oksidovan direktnim putem u reakciji sa ozonom ili indirektno sa OH[•]. Ozon vrši oksidaciju bromida do OBr⁻/HOBr, koja predstavlja ključni intermedijer u formiranju bromata. OBr⁻/HOBr se dalje mogu oksidovati radikalima (direktno/indirektni put), ali samo OBr⁻ može biti oksidovana ozonom (direktni put). Hidroksil radikali oksiduju bromid do Br[•], koji se dalje može oksidovati ozonom do bromoksid radikala (BrO[•]) ili reagovati sa bromidom do bromid anjon radikala (Br₂^{•-}) i eventualno do HOBr i onda oksidovati ozonom ili radikalima, što predstavlja indirektni put. Bromoksid radikali su nestabilni i prelaze u OBr⁻/HOBr ili bromit (BrO₂⁻), koji se lako u reakciji sa ozonom oksiduju do bromata (BrO₃⁻) (von Gunten, 2003; Hofmann i Andrews, 2006; Parrino i sar., 2014; Heeb i sar., 2014).

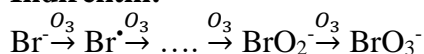
Direktni: (20)



Direktno/Indirektni: (21)



Indirektni: (22)



Na povećanje sadržaja bromata pozitivno utiče i prisustvo bromida. U vodama sa niskim sadržajem bromida (< 20 µg/l) bromat se ne formira u količinama koje će ugroziti kvalitet vode predviđene za ljudsku upotrebu, za razliku od koncentracije bromida 50-100 µg/l, pri kojoj nagrađeni bromat u vodi za piće predstavlja problem (Bichsel, 2000). Mnogi autori ukazuju na to da sadržaj bromata raste sa povećanjem primenjene doze ozona i sadržaja bromida prisutnog u vodi (von Gunten, 2003; Legube i sar., 2004). U vodama sa visokim sadržajem bromida (> 2,5 mg/l) može doći do redukcije određene količine formiranog bromata bromidom koji se nalazi u višku, do broma prema reakciji 23 (Aljundi, 2011):



Na formiranje DBP bitno utiče pH vrednost tako što favorizuje nastanak DBP u zavisnosti od njihovog mehanizma nastanka. Pri visokim pH vrednostima favorizovan je radikalski mehanizam (produkcija hlorata, bromata, THM), dok pri nižim pH vrednostima favorizovana je direktna oksidacija ozonom (produkcija jodata, HAA). Samim tim, oksidacija pri visokim pH vrednostima favorizuje nastanak bromata, dok je pri nižim pH vrednostima favorizovano formiranje bromovanih organskih nusproizvoda (*Haag i Hoigne, 1983*). Snižavanjem pH vrednosti vode se može uticati na formiranje bromata na dva nivoa: 1) promena ravnotežnog stanja HOBr/OBr^- u HOBr kako bi se sprečila dalja oksidacija ozonom i 2) smanjenje stepena formiranja OH^\bullet razgradnjom ozona, što za posledicu ima smanjenje stepena oksidacije HOBr .

Karbonati prisutni u vodi su poznati kao “skupljača” OH^\bullet sa kojima brzo stupaju u reakciju (reakcije 24 i 25) formirajući $\text{CO}_3^{\bullet-}$ radikal (*Buxton i sar., 1988*) i na taj način blokiraju indirektni put formiranja bromata. Međutim, formirani $\text{CO}_3^{\bullet-}$ može stupiti u reakciju sa OBr^- favorizujući direktno/indirektni put (reakcija 26). *Hofman i Andrevs (2006)* ukazuju da karbonatni alkalitet delimično kompromituje povećanu produkciju bromata pri visokim pH zbog povećane koncentracije OH^\bullet , međutim, *Song i sar., (1996)* sugerišu da karbonatni alkalitet pospešuje formiranje bromata, jer pomaže stabilizaciji i održavanju koncentracije ozona u rastvoru.



U prisustvu vodonik-peroksida dolazi do reakcije između HOBr i HO_2^- , koji hipobromastu kiselinu redukuje do bromida (*von Gunten i Oliveras, 1997*). Takođe, dodatkom vodonik-peroksida ubrzava se transformacija ozona u OH^\bullet i okreće mehanizam ka radikalskoj oksidaciji bromida (*von Gunten i Pinkernell, 2000*). Sa povećanjem doze vodonik-peroksida smanjuje se produkcija bromata, ali bromat ipak nastaje čak i kada se primenjuju visoke koncentracije vodonik-peroksida. U ovom procesu nastajanje bromata teče delom putem oksidacije bromida ozonom do BrO^\bullet i dalje do bromata, jer vodonik-peroksid ne može da redukuje BrO^\bullet (*von Gunten, 2003*).

U cilju smanjenja produkcije bromata tokom ozonizacije, često se voda produvava amonijakom. Amonijak reaguje sa HOBr i utiče na smanjenje formiranja bromata, ali u stanju ravnoteže zaostaje frakcija HOBr/OBr^- , koja može da se oksiduje do bromata. Dodatak amonijaka i sniženje pH mogu sniziti produkciju bromata za 50% i mogu biti efikasni za vode sa sadržajem bromida 50-150 $\mu\text{g/l}$. Za vode koje već sadrže srednje do visoke koncentracije amonijaka, dodatno uvođenje amonijaka u cilju smanjenja produkcije bromata se nije pokazalo kao efikasan postupak (*von Gunten, 2003*).

Radi prevencije formiranja bromata koji se javljaju usled tretmana vode ozonom, u današnje vreme se sve češće pribegava primeni AOP, kao što je O_3/UV i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proces. Primenom AOP produkcija bromata je regulisana oksidacionim procesima sa OH^\bullet . Usled kombinovanog procesa UV zračenja sa ozonizacijom, ozračivanjem vode nakon ozonizacije dolazi do redukcije zaostalog ozona što zaustavlja produkciju bromata u vodi nakon tretmana (*Meunier i sar., 2006*).

Kada se primenjuje H₂O₂/UV proces, OH[•] dovodi do oksidacije bromida formirajući Br[•], eventualno HOBr. HOBr se ponovo redukuje vodonik-peroksidom do Br⁻. Sve dok je vodonik-peroksid prisutan u visokim koncentracijama, dalja oksidacija HOBr putem OH[•] je stopirana konkurentnom redukcijom. Jedino, u slučaju kada bi se sadržaj OH[•] od 10⁻¹⁰ M tokom procesa održavao konstantnim, frakcija HOBr (oko 3,6% za koncentraciju vodonik-peroksida od 10 mg/l) bi se dalje oksidovala do bromata. Iz tog razloga bromat nije moguće detektovati u vodi nakon H₂O₂/UV AOP (*von Gunten, 2003*).

Formiranje DBP koji sadrže azot u vodi koja se koristi za vodosnabdevanje predstavlja poseban zdravstveni rizik, zbog izrazitog toksičnog dejstva koje ispoljavaju po zdravlje ljudi. U vodama koje sadrže bromidne i/ili jodidne jone postoji opasnost od formiranja N-DBP sa jednim ili više supstituisanih halogenih atoma. Bromovani DBP pokazuju izraženije toksično i kancerogeno dejstvo u odnosu na hlorovane analoge, pa se od jodovanih jedinjenja očekuje da budu biološki reaktivnija od bromovanih analoga. Stoga je neophodno detaljno razmatranje toksikoloških aspekata dezinfekcionih nusprodukata, sa posebnim osvrtom na zakonske regulative.

2.4. TOKSIKOLOGIJA ODABRANIH NUSPROIZVODA OKSIDACIJE

Prirodne vode predstavljaju složene mešavine različitih organskih i neorganskih jedinjenja, tako da je za procenu njihovog kvaliteta neophodno odrediti veliki broj fizičko-hemijskih i mikrobioloških parametara. Oksidacioni/dezinfekcioni agensi koji se koriste u procesu pripreme vode za piće zaostaju u vodi nakon tretmana, tako da su u finalnoj vodi pored reziduala oksidacionog/dezinfekcionog sredstva prisutni i formirani oksidacioni/dezinfekcioni nusproizvodi.

Procena mutagenosti i genotoksičnosti složenih matriksa poput površinskih voda i vode za piće, primenom različitih bioloških testova, može pokazati da ove smeše sadrže mnoge neidentifikovane i zakonom neregulisane toksične supstance, koje mogu imati potencijalni karcinogeni efekat i predstavljati rizik po zdravlje nepoznatih razmera (*Ohe i sar., 2004*). Čak i ako je nivo izloženosti veoma nizak, prisustvo ovih jedinjenja u vodi za piće može predstavljati opasnost po zdravlje ljudi tokom dnevne i hronične izloženosti u periodu čitavog životnog veka (*Doyle i sar., 1997; Hwang i Jaakkola, 2003*).

Uticaj nusproizvoda oksidacije/dezinfekcije vode na zdravlje je od izuzetne važnosti, tako da je veliki broj jedinjenja podvrgnut toksikološkoj analizi, naročito jedinjenja koja se u vodi za piće formiraju u visokim koncentracijama. Dostupne toksikološke informacije o pojedinačnim DBP su prikazane u Prilogu I, Tabela PI-2.

Trihalometani (THM) su intenzivno proučavani tokom proteklih 30 godina, a mnoge *in vitro* tehnike su korišćene za istraživanje njihovih mutagenih i genotoksičnih osobina. Rezultati toksikoloških studija na test organizmima su pokazali da THM ispoljavaju karcinogena svojstva i druge toksične efekte na zdravlje ljudi (*WHO, 2000; Mosteo i sar., 2009*). Sva četiri zakonom regulisana THM (hloroform, bromdihlormetan, dibromhlormetan i bromoform) su pokazala karcinogeni efekat na glodarima (*Richardson i sar., 2007*). Prema IARC bromoform i dibromhlormetan su svrstani u III grupu karcinogena. Međutim, bromdihlormetan i hloroform se nalaze u grupi 2B karcinogena (*WHO, 2004*). U Republici

Srbiji (*Sl. list 42/98 i 44/99*) i Evropskoj Uniji (*Directive, 2015*) maksimalna dozvoljena koncentracija za ukupne THM (THM4) u vodi za piće iznosi 100 µg/l, dok Agencija za zaštitu životne sredine (USEPA) njihov sadržaj propisuje na 80 µg/l (*USEPA, 2006*).

Trihalometani su citotoksični za ćelije jetre i bubrega, a zabeležena je i niska toksičnost za reproduktivni sistem. Utvrđeno je da su bromovane vrste THM jači karcinogeni i mutageni nego njihovi hlorovani analozi (*Panyapinyopol i sar., 2005*). Od četiri zakonom regulisana THM, hloroform se generalno smatra negenotoksičnim karcinogenom (*IARC, 1999*). Hloroform je klasifikovan kao depresiv, koji može uticati na funkciju jetre i bubrega. Na osnovu raspoloživih podataka, letalna doza za ljude je 44 g, ali fatalna doza može biti i manja, čak 211 mg/kg telesne težine. Za razliku od hloroforma, bromovani THM su potencijalni mutageni (ispitivanja sprovedena na *Salmonelli*), redosled mutagenog potencijala ide redom: bromoform > bromdihlormetan > dibromhlormetan (*Pegram i sar., 1997; DeMarini i sar., 1997*).

Jodovani THM ispoljavaju intenzivniji genotoksični i mutageni efekat u poređenju sa regulisanim hlorovanim i bromovanim THM (*Plewa i sar., 2004a; Richardson i sar., 2008*). Takođe, jodo- i jodobromo- THM ispoljavaju izraženije toksično dejstvo u odnosu na jodohloro- analoge (*Richardson i sar., 2008*). Redosled njihove hronične citotoksičnosti na test organizmima se kreće redom: jodoform > dibromjodmetan > bromhlorjodmetan > bromoform > dibromhlormetan > hloroform > bromdihlormetan.

Halosirćetne kiseline (HAA) su druga značajna grupa DBP. Sadržaj u vodi za piće za pet HAA (bromsirćetna kiselina, dibromsirćetna kiselina, hlorsirćetna kiselina, dihlorsirćetna kiselina, trihlorsirćetna kiselina) (HAA5) je zakonom regulisan od strane USEPA na 60 µg/l za ukupne HAA. Od pet zakonom regulisanih HAA, bromsirćetna kiselina, dibromsirćetna kiselina i monohlorsirćetna kiselina pokazuju mutagena dejstva na bakterije i prouzrokuju oštećenja DNK u ćelijama sisara. Utvrđeno je da dihlorsirćetna kiselina utiče na neurološke, reproduktivne i očne funkcije. Dihlorsirćetna kiselina (tolerišući dnevni unos, TDI iznosi 40 µg/kg) takođe uzrokuje citotoksične efekte na jetri pri visokim dozama. Manje se zna o toksičnim efektima trihlorsirćetne kiseline. Za dihlorsirćetnu kiselinu i trihlorsirćetnu kiselinu je ustanovljeno da nema dovoljno dokaza o kancerogenom efektu na ljude i ograničen je broj dokaza citotoksičnosti na eksperimentalnim životinjama (*Richardson i sar., 2007*). Kao i kod THM, mutagenost bromovanih vrsta HAA je značajno veća u poređenju sa hlorovanim analogima. Dihlorsirćetna i trihlorsirćetna kiselina su prema klasifikaciji IARC svrstane u III grupu karcinogena (*Kargaliogly i sar., 2002*).

Iodovane halosirćetne kiseline predstavljaju novu potencijalno toksikološki značajnu klasu DBP (*Plewa i sar., 2004a; Kraster i sar., 2006; Cemeli i sar., 2006; Plewa i sar., 2010; Wei i sar., 2013*), čija ispitivanja su još u začetku.

Rezultati toksikoloških studija su pokazali da su N-DBP znatno toksičnija jedinjenja u poređenju sa C-DBP (*Muellner i sar., 2007; Plewa i sar., 2008; Bond i sar., 2015*).

Haloacetonitili (HAN) izazivaju oštećenje DNK kod ćelija sisara *in vitro*, ali ne pokazuju značajan efekat na indukciju mutacije gena kod bakterija *in vivo*. HAN su ispoljili genotoksični i mutageni efekat u različitim *in vitro* bioanalizama (*Plewa i sar., 2004b; Muellner i sar., 2007*).

Reaktivnost pojedinačnih vrsta HAN prema DNK, kao mera genotoksičnosti, opada sledećim redom: jodacetonitril > bromacetonitril » dibromacetonitril > bromhloracetonitril > hloracetonitril > trihloracetonitril > dihloracetonitril (Muellner i sar., 2007). Potencijal citotoksičnosti opada sledećim redosledom: dibromacetonitril > jodacetonitril = bromacetonitril > bromhloracetonitril > dihloroacetonitril > hloracetonitril > trihloracetonitril. Teratogenost HAN raste sa porastom supstituisanih halogena. Bromovani acetonitrili generalno nisu mutageni za *Salmonellu*, za razliku od njihovih hlorovanih analoga. Za HAN je dokazano da su mnogo jači citotoksični i genotoksični agensi u poredenju sa THM i HAA (Plewa i sar., 2004a).

Halonitrometani (HNM) su klasa DBP koji se mogu formirati u vodi za piće kada se ona tretira hlorom, hloraminom i ozonom (Plewa i sar., 2004b). Ovoj klasi jedinjenja se pridaje velika pažnja poslednjih decenija jer ovi DBP ispoljavaju genotoksično i mutageno dejstvo u različitim *in vitro* bioanalizama (Plewa i sar., 2000; Plewa i sar., 2004b; Kundu i sar., 2004a,b). HNM su klasifikovani kao slabi mutageni na *Salmonellu* (Kundu i sar., 2004b). Svi HNM direktno izazivaju oštećenje DNK ćelija kod test organizama i redosled genotoksičnog potencijala za HNM opada sledećim nizom: dibromnitrometan > bromdihlornitrometan > tribromnitrometan > trihlornitrometan > bromnitrometan > dibromhlornitrometan > bromhlornitrometan > dihlornitrometan > hlornitrometan.

Rezultati studija pokazuju da su bromovani i bromo-hloro-nitrometani genotoksičniji od hlorovanih nitrometana. Takođe, utvrđeno je da su mono-, di- i tribrom- nitrometani 16, 16, i 1,3 puta genotoksičnija jedinjenja u odnosu na mono-, di- i trihlorovane nitrometane, respektivno (Plewa i sar, 2004b). Pri tome je utvrđeno da toksičnost nitrometana raste sa porastom supstituisanih atoma broma (Plewa i sar, 2004a).

Haloketoni (HK) su semivolatilna jedinjenja koja na osnovu toksikoloških ispitivanja ispoljavaju karcinogene i mutagene efekte. Pretpostavlja se da mehanizam delovanja HK uključuje direktnu interakciju HK sa ćelijskim makromolekulima, uključujući i molekul DNK. Maksimalno dozvoljene koncentracije ovih jedinjenja u vodi za piće još uvek nisu regulisane Pravilnikom RS i Direktivom EU.

Bromat (BrO_3^-) se pokazao kao nusproizvod u tretmanu voda sa najvećim potencijalnim karcinogenim efektom među regulisanim DBP; kao i izraženim mutagenim i genotoksičnim efektom *in vivo* i *in vitro*. Na osnovu ispitivanih test organizama bromat se svrstava u III grupu karcinogena. Zapažen je uticaj bromata na nastajanje oksidativnog stresa, koji dovodi do oštećenja DNK, te može imati uticaja u nastajanju tumora bubrega (Richardson i sar., 2007).

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da oksidacioni/dezinfekcioni nusproizvodi nastali tokom pripreme vode za piće predstavljaju potencijalni rizik po zdravlje ljudi nepoznatih razmera. Izuzetno je teško kvantifikovati rizik povezan sa prisustvom ovakvih hemijskih polutanata, jer se obično javljaju u koncentracijama koje su previše niske da bi se analitički odredile i najveći broj navodnih toksičnih jedinjenja u prirodnim vodama nije identifikovan.

Procesi za pripremu vode za piće generalno ne dovode do razgradnje u značajnom stepenu, već usled procesa oksidacije i fotolize POM ili organskih mikropolutanata može doći do formiranja brojnih nus-proizvoda povećavajući njenu toksičnost. Pozitivni rezultati toksičnosti tretirane vode (Ames test) su dobijeni kada se za tretman vode UV fotolizom

koriste MP lampe, dok primenom LP lampe mutagena aktivnost nije utvrđena (*Heringa i sar., 2011; Hofman-Caris i sar., 2015*). Sa povećanjem doze UV zračenja (MP lampa) zabeležen je porast mutagene aktivnosti (*Heringa i sar., 2011*). Takođe, sa povećanjem sadržaja POM i koncentracije nitrata u vodi povećava se i mutageni efekat, što se objašnjava formiranjem toksičnih jedinjenja koja sadrže azot (*Hofman-Caris i sar., 2015*). Međutim, veliki broj autora nije utvrdio porast mutagene aktivnosti vode nakon UV fotolize (*Haider i sar., 2002; Buchanan i sar., 2006; Mahmoud i sar., 2014*). *Haider i sar.* (2002) nisu zabeležili pozitivnu reakciju Ames testa nakon zračenja pri dozama do 800 mJ/cm². Takođe, primenom visokih doza UV zračenja (23-138 J/cm²) u vodi nakon tretmana nije zabeležen mutageni i citotoksični efekat (*Buchanan i sar., 2006*).

Primena ozona u tretmanu površinskih voda može izazvati porast (*Dolara i sar., 1981*), kao i smanjenje (*Zoeteman i sar., 1982*) mutagene aktivnosti u odnosu na netretiranu vodu. *Ono i sar.* (1992) i *Takanashi i sar.* (2002) ukazuju da tretman vode ozonom može efikasno ukloniti prekursore mutagenih komponenata u površinskoj vodi. *Shi i sar.* (2009) su utvrdili da sekvencionalni tretman vode ozonom koji prethodi hlorisanju dovodi do smanjenja sadržaja hlorovanih DBP, međutim to nije dovelo do smanjenja *in vivo* toksičnosti tretirane vode.

Prethodne studije ukazuju da primena AOP u pripremi vode za piće može generisati potencijalno mutagene nusproizvode, zavisno od sastava vode i uslova procesa. Primena O₃/UV, H₂O₂/UV i O₃/H₂O₂/UV unapređenih procesa može povećati mutagenu aktivnost tretirane vode (*Guzella i sar., 2002*). Kada se za tretman vode UV zračenjem ili UV-AOP koristi LP lampa nije zabeležen pozitivan odgovor Ames testa. Primenom H₂O₂/UV procesa, dodavanje H₂O₂ nakon UV fotolize donekle smanjuje pozitivni efekat na Ames test (*Hofman-Caris i sar., 2015*). Primena GAC nakon AOP, može efikasno ukloniti toksične nusproizvode smanjujući mutageni potencijal (*Heringa i sar., 2011; Penders i sar., 2012; Martijn i sar., 2014*).

Uticaj procesa dezinfekcije, kao neophodnog postupka u pripremi vode za piće, na toksični potencijal vode je tokom poslednjih decenija veoma opsežno ispitivan. U *in vitro* testovima na *Salmonelli* primećena je visoka mutagena aktivnost površinske vode nakon hlorisanja (*Kool i Kreijl, 1984; Monarca i sar., 1985; Wilcox i Williamson, 1986; Monarca i sar., 1998*), koja je rezultat formiranja halogenih DBP. Primenom različitih dezinfekcionih sredstava pokazalo se da mutageni potencijal, koji primenjena dezinfekciona sredstva imaju na *Salmonelli*, opada sledećim redosledom: hlor > monohloramin > hlordioksid (*Meier, 1988*).

Na osnovu svega do sada navedenog može se zaključiti da, iako se tretmanom vode u značajnoj meri smanjuje ukupan sadržaj mikropolutanata i poboljšavaju se određeni parametri kvaliteta, to ne dovodi do nužnog obezbeđivanja zdravstveno bezbedne vode. Novoformirana jedinjenja i njihove interakcije sa konstituentima vode predstavljaju potencijalni rizik po zdravlje.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. PLAN EKSPERIMENTA

U laboratorijskim uslovima ispitivani su efekti primene odabranih oksidacionih i unapređenih procesa oksidacije na promenu sadržaja i reaktivnost prirodnih organskih materija (POM) u tri vodena matriksa (dva prirodna i jedan sintetički), koji se među sobom razlikuju po sadržaju organske materije i sadržaju bromida. Ispitivanja su vršena na dvema podzemnim vodama sa teritorije AP Vojvodine (Republika Srbija), koje se koriste za vodosnabdevanje opštine Kikinda (KV) i Temerin (TV) (slika 12). Podzemna voda sa teritorije Kikinde je uzorkovana iz vodonosnih slojeva sa dubine od 160-220 m. Voda sa teritorije opštine Temerin je uzorkovana iz vodovodnih slojeva sa dubine od 159-170 m.

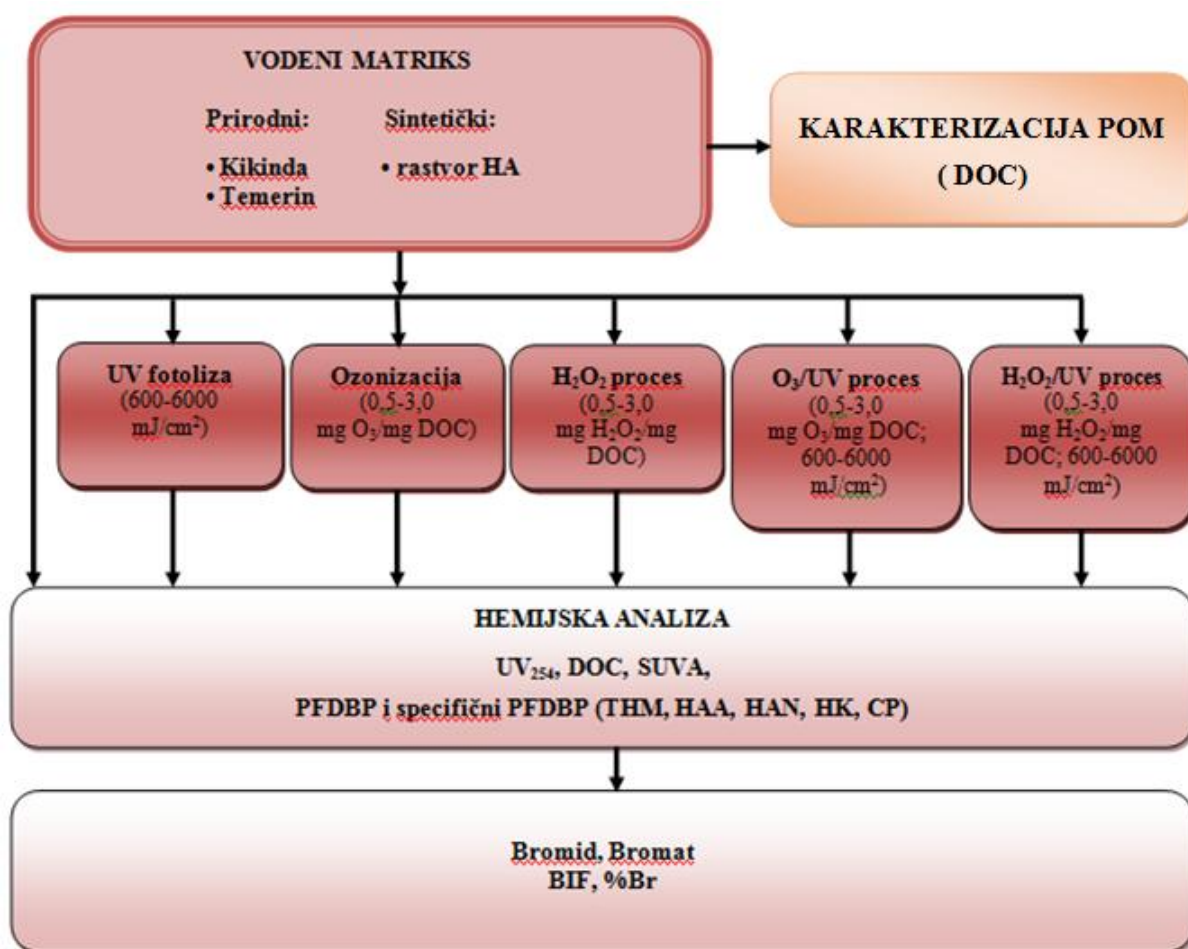


Slika 12. Mapa AP Vojvodine sa naznačenim lokalitetom opštine Temerin i Kikinde (Anon., 2013).

Kao model supstance POM korišćena je komercijalna huminska kiselina (HA) proizvođača *Fluka* (CAS No. 1415-93-6). Pripreman je rastvor huminske kiseline (sintetički matriks, SM) sa približno istim sadržajem rastvorenog organskog ugljenika kao i prirodni matriks sa teritorije Kikinde, koji sadrži veći sadržaj organske materije u svom sastavu. Da bi se pripremio sintetički matriks model supstance POM, HA je rastvarana u ultračistoj dejonizovanoj vodi, dobijenoj pomoću sistema za prečišćavanje (LABCONCO, WaterPro RO/PS Station). Primenjivana ultračista dejonizovana voda je ASTM tip I, čija je provodljivost iznosila $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH vrednost 7,3 i TOC $< 0,5 \text{ mg}/\text{l}$. Šematski prikaz plana eksperimenta je dat na slici 13.

Laboratorijski eksperiment je koncipiran tako da se istraživanje odvijalo u tri pravca:

- Prva faza ispitivanja obuhvata karakterizaciju POM prisutnih u sirovoj podzemnoj vodi sa aspekta sadržaja i strukture POM.
- Druga faza istraživanja obuhvata ispitivanje uticaja odabranih oksidacionih i unapređenih procesa oksidacije na sadržaj i reaktivnost POM u vodi. Oksidacioni procesi koji su ispitivani su: UV fotoliza (600-6000 mJ/cm²), ozonizacija (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) i tretman vodonik-peroksidom (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC). Ispitivani unapređeni procesi oksidacije su O₃/UV proces (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC, 600-6000 mJ/cm²) i H₂O₂/UV proces (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC, 600-6000 mJ/cm²).
- Treća faza eksperimenta obuhvata ispitivanje uticaja odabranih oksidacionih tretmana na specijaciju i stepen inkorporacije broma u odabranim klasama DBP u prirodnim vodama različitih karakteristika.



Slika 13. Šematski prikaz plana laboratorijskih eksperimenata.

Na početku eksperimenta je izvršena karakterizacija prirodnog i sintetičkog matriksa sa aspekta sadržaja i karakteristika prisutnih POM određivanjem vrednosti rastvorenog organskog ugljenika (DOC), UV apsorpcije na 254 nm (UV₂₅₄), specifične UV apsorpcije (SUVA), kao i na osnovu vrednosti potencijala formiranja trihalometana (PFTHM), halosircetnih kiselina (PFHAA), haloacetonitrila (PFHAN), haloetona (PFHK) i hlropikrina (PFPCP). U slučaju prirodnog matriksa, karakterizacija POM u sirovoj vodi je vršena i

procedurom frakcionisanja primenom XAD smola, pri čemu je prisutna POM razdeljena na hidrofilnu i hidrofobnu frakciju. Sadržaj svake frakcije je određivan na osnovu sadržaja DOC.

Promena sadržaja POM nakon pojedinačnih oksidacionih tretmana (UV fotoliza, ozonizacija, tretman vodonik-peroksidom), kao i nakon kombinovanih unapređenih oksidacionih procesa (O_3/UV i H_2O_2/UV proces) praćena je na osnovu vrednosti DOC, UV_{254} , SUVA, kao i na osnovu vrednosti potencijala formiranja odabranih DBP. Reaktivnost POM ka formiranju odabranih DBP u ispitivanim vodenim matriksima u sirovoj i tretiranoj vodi je praćena na osnovu promene specifičnog sadržaja potencijala formiranja DBP (SPFDBP); odnosno, specifični PFTHM (SPFTHM), specifični PFHAA (SPFHAA), specifični PFHAN (SPFHAN) i specifični PFCP (SPFCP).

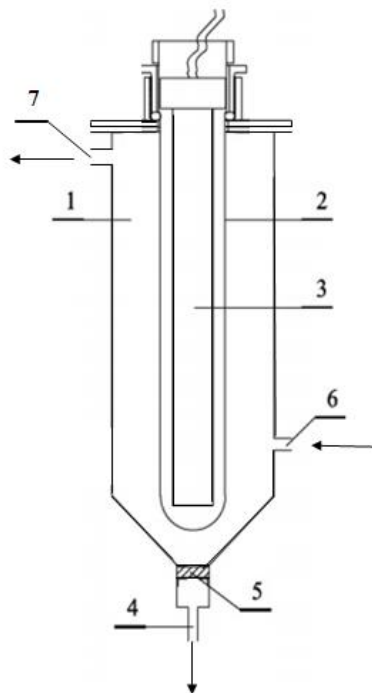
Takođe, pre i nakon tretmana u uzorcima vode je praćena promena sadržaja bromida i bromata. Uticaj različitih reakcionih uslova na specijaciju DBP i na stepen inkorporacije broma (supstituciju Br) u odabranim klasama DBP je praćen na osnovu vrednosti inkorporacionog factora broma (BIF) i na osnovu promena masenog bilansa broma u grupama DBP (%Br).

3.2. ISPITIVANJE EFEKATA ODABRANIH OKSIDACIONIH PROCESA NA SADRŽAJ PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJA U VODI

3.2.1. Ultraljubičasta (UV) fotoliza

Proces UV fotolize vršen je u komercijalno dostupnom reaktoru od nerđajućeg čelika, čija zapremina iznosi 0,7 l, sa živinom lampom niskog pritiska (*Philips TUV, 16W*). Živina lampa je postavljena u centralnom delu reaktora od kvarcnog stakla i povezana preko balasta sa izvorom napajanja. Izlazna snaga lampe iznosi 4W, sa maksimumom emisije na 254 nm. Intenzitetom zračenja iznosi 10 mW/cm^2 .

Primenjena doza UV zračenja je iznosila 600, 3000 i 6000 mJ/cm^2 , a reakciono vreme je iznosilo 1, 5 i 10 min. Voda nakon tretmana je uzorkovana preko slavine koja se nalazi na dnu reaktora. Šematski prikaz aparature koja se koristi za UV fotolizu je prikazan na slici 14. Ispitivanja su vršena na vodi bez korekcije pH vrednosti.

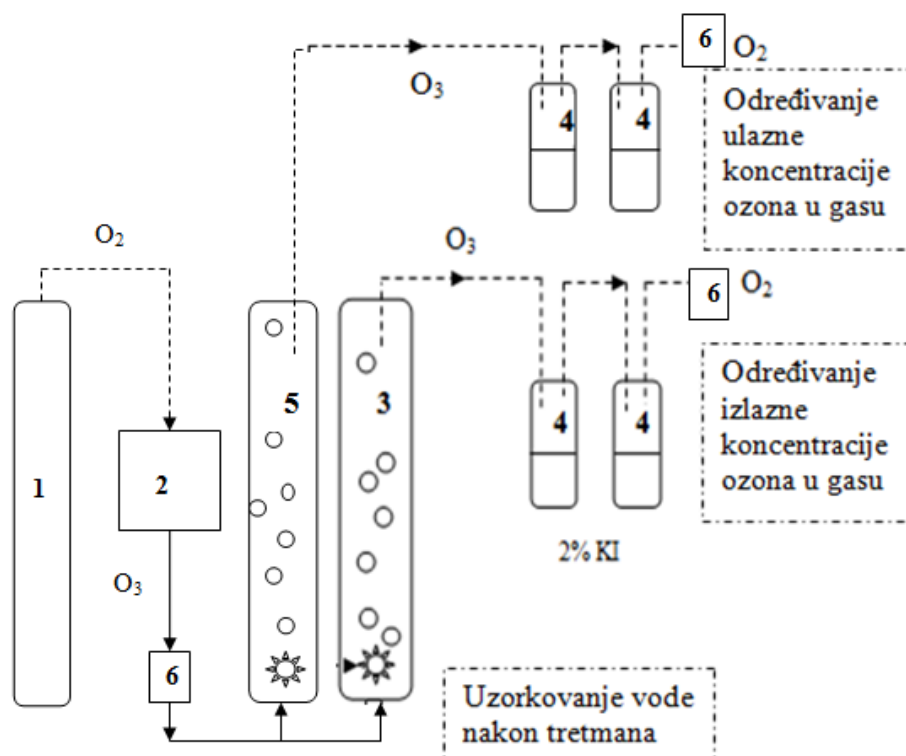


Slika 14. Šematski prikaz komercijalnog UV reaktora (1- cilindar od nerđajućeg čelika, 2- sud od kvarcnog stakla, 3- UV lampa niskog pritiska, 4- otvor za uzorkovanje, 5- porozna ploča, 6- ulaz sirove vode, 7- izlazni otvor).

3.2.2. Ozonizacija

Ozonizacija sirove vode vršena je u staklenoj koloni zapremine 7 l, prečnika 26 cm. Ozon, koji je generisan elektrohemijski iz kiseonika, primenom generatora ozona Argentox, kapaciteta 1 g/h, uveden je u vodu kroz difuzer smešten na dnu kolone. Ukupna zapremina vode koja je ozonirana iznosila je 6 l, a uzorkovana je preko slavine koja se nalazi pri dnu kolone. Aparatura koja se koristi za ozonizaciju prikazana je na slici 15.

Primenjena doza ozona je iznosila 0,5; 1,0 i 3,0 mg O₃/mg DOC. Za tretman KV i SM primenjivane su doze ozona od 2,5-15,0 mg O₃/l, dok su za tretman vode iz Temerina primenjene doze 1,0-6,0 mg O₃/l. Koncentracija transferovanog ozona se određuje na osnovu razlike koncentracija ozona u ulaznom i izlaznom gasu pri normalnom pritisku i temperaturi (273 K i 101,2 kPa), na osnovu rezultata dobijenih jodometrijskom titracijom (poglavlje 3.3.6).



Slika 15. Šematski prikaz aparature za ozonizaciju (1- boca sa kiseonikom, 2- generator ozona, 3- šaržni reaktor, 4- ispiralice sa rastvorom KI, 5- šaržni reaktor sa dejonizovanom vodom, 6- merać protoka).

3.2.3. Tretman vode primenom vodonik-peroksida

Ispitivanje efekata primene vodonik-peroksida na sadržaj POM u vodi vršeno je u staklenom balonu zapremine 3 l. U balon koji je prethodno ispunjen sirovom podzemnom vodom, odnosno rastvorom komercijalne huminske kiseline (3 l uzorka) vršeno je doziranje određenih alikvota vodonik-peroksida (30% v/v), kako bi se postigla željena koncentracija od 0,5; 1,0 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC. Za tretman KV i SM primenjene su doze vodonik-peroksida od 2,5-15,0 mg H_2O_2 /l, dok su za tretman TV primenjene doze 1,0-6,0 mg H_2O_2 /l. Nakon 1 min od momenta doziranja vodonik-peroksida tretirana voda se analizira na prethodno definisane parametre.

3.2.4. Kombinovani tretman vode ozonizacijom i UV zračenjem (O_3 /UV proces)

Unapređeni O_3 /UV proces je izveden kombinacijom procesa ozonizacije (0,5-3,0 mg O_3 /mg DOC) sa procesom UV fotolize (600-6000 mJ/cm^2). Za tretman KV i SM primenjene su doze ozona od 2,5-15,0 mg O_3 /l, dok su za tretman TV primenjene doze iznosile 1,0-6,0 mg O_3 /l. Shodno tipovima reaktora za ozonizaciju (slika 15) i UV fotolizu (slika 14), i O_3 /UV proces je ispitan kao šaržni. Primjenjene doze UV zračenja su se kretale u opsegu 600-6000 mJ/cm^2 , a reakciono vreme je iznosilo 1-10 min. Detaljna procedura odvijanja procesa je data u odeljku za ozonizaciju i UV fotolizu.

3.2.5. Kombinovani tretman vode vodonik-peroksidom i UV zračenjem (H₂O₂/UV proces)

Unapređeni H₂O₂/UV proces je izveden kombinacijom procesa oksidacije vodonik-peroksidom (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) sa procesom UV fotolize (600-6000 mJ/cm²). Za tretman KV i SM primenjene su doze vodonik-peroksida od 2,5-15,0 mg H₂O₂/l, dok su za tretman TV primenjene doze od 1,0-6,0 mg H₂O₂/l. Nakon dodatka vodonik-peroksida i vremena kontakta od 1 min rastvor se prebacuje u reaktor za UV fotolizu (slika 14) gde je tretman vode dalje izveden po proceduri datoj u poglavlju 3.2.1. U zavisnosti od željene doze zračenja rastvor je podvrgavan UV zračenju u trajanju od 1-10 min. Uzorci vode pre i nakon tretmana analizirani su na odabrane parametre kvaliteta vode.

3.3. TEHNIKA RADA

3.3.1. Određivanje sadržaja prirodnih organskih materija

Sadržaj POM u sirovoj podzemnoj vodi i rastvoru komercijalne huminske kiseline, pre i nakon tretmana navedenih u polavlju 3.2., određivan je merenjem sledećih parametara: ukupni organskih ugljenik (TOC), rastvoreni organskih ugljenik (DOC), UV₂₅₄ apsorbancija, specifična UV apsorbancija (SUVA), Permanganatni broj (PB), kao i potencijala formiranja trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, haloetona hlorpikrina. Nakon karakterizacije POM frakcionisanjem, svaka od frakcija je analizirana na sadržaj DOC.

Određivanje sadržaja TOC i DOC: Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) i sadržaj rastvorenog organskog ugljenika (DOC) (nakon filtracije vode kroz 0,45 μm membranski filter) je određivan na aparatu Elementar LiquidTOCII. Metoda podrazumeva pirolitičku oksidaciju uzorka na 850 °C (SRPS, 2007).

Određivanje permanganatnog broja: Sadržaj POM u sirovoj vodi određivan je preko utroška kalijum-permanganata potrebnog za oksidaciju organskih materija. Postupak je rađen po standardnoj proceduri u kiseljoj sredini (Škunca-Milovanović i sar., 1990).

Merenje UV apsorbancije na 254 nm (UV₂₅₄): Sadržaj organskih materija koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm određivan je merenjem UV apsorbancije na 254 nm u kivetu od 1 cm na UV spektrofotometru, prema standardnoj metodi (APHA, 2012).

Određivanje specifične UV apsorbancije: Vrednost specifične UV apsorbancije (SUVA) izračunava se na osnovu vrednosti UV₂₅₄ i DOC, prema izrazu (jednačina 27):

$$SUVA = \frac{UV_{254} (cm^{-1}) * 100}{DOC (mg/l)} \quad (27)$$

3.3.2. Karakterizacija prirodnih organskih materija frakcionisanjem

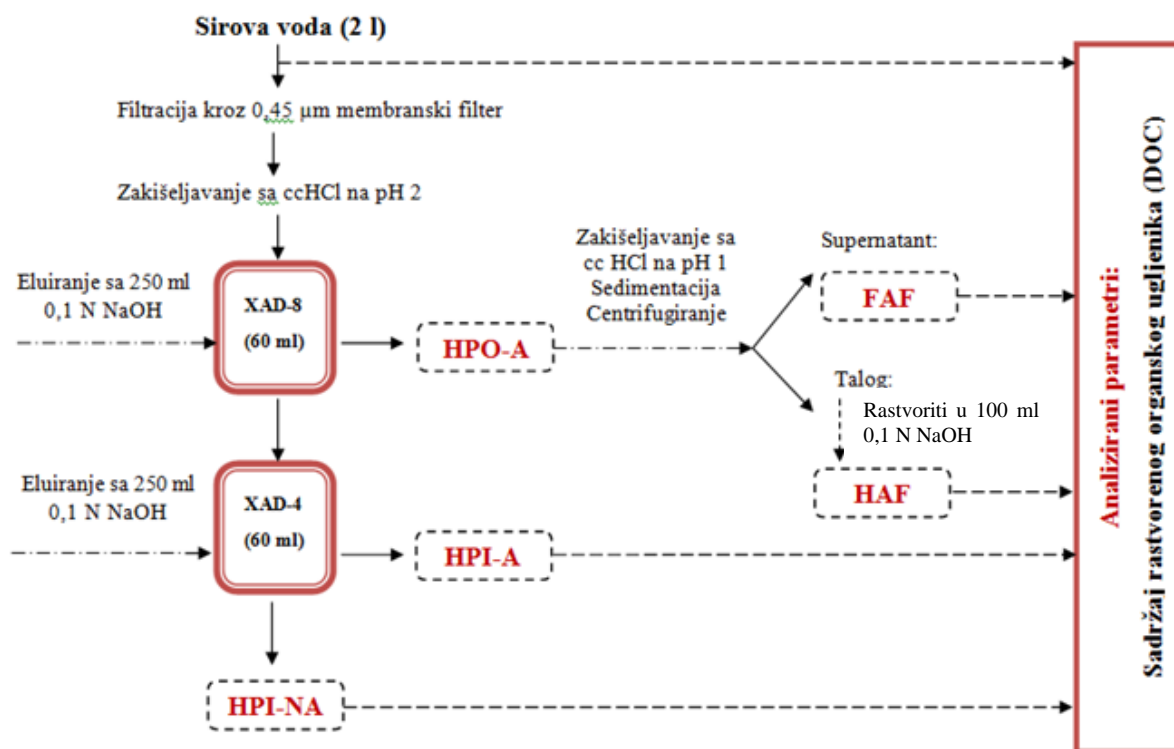
Određivanje osobina i sastava prirodnih organskih materija sirove podzemne vode vršeno je frakcionisanjem u staklenim kolonama (dužine 85 cm i prečnika 2 cm) sa ispunom od XAD smola prema metodi datoj u *Goslan i sar.* (2002) i *Mergen i sar.* (2008). Korišćene su smole Supelite DAX-8, *Supelico* (makroporozni metilmetakrilat kopolimer) i Amberlite XAD-4, *Fluka* (stabilan kopolimer od polistirena i divinilbenzena).

Pre upotrebe, XAD-4 i DAX-8 smole su prečišćene i pripremljene ekstrakcijom po *Soxhlet-u* sa različitim rastvaračima:

- **DAX-8** smola je ostavljena da stoji u 0,1 N NaOH tokom 24 h. Nakon toga smola je ekstrahovana prvo acetonom, a zatim heksanom u trajanju od po 24 h. Smola je nakon ekstrakcije po *Soxhlet-u* čuvana u metanolu, a pre primene u proceduri frakcionisanja POM ispirana je dejonizovanom vodom u staklenim kolonama do DOC vrednosti <0,5 mg/l. Regenerisanje DAX-8 smole nakon frakcionisanja vršeno je eluiranjem smole sa 180 ml 0,1 N NaOH i 180 ml 0,1 N HCl, prema standardnoj metodi 5510C (*APHA, 2012*).
- **XAD-4** smola je pripremana primenom ekstrakcije po *Soxhlet-u* metanolom tokom 24 h, acetonitrilom tokom 24 h i dietil-etrom u trajanju od 24 h. Nakon pripreme XAD-4 smola je čuvana u metanolu, a pre upotrebe u proceduri frakcionisanja POM ispirana je dejonizovanom vodom, i regenerisana prema istoj proceduri kao i DAX-8 smola.

Uzorak sirove vode (2 l) profiltriran je preko membranskog filtera (0,45 μm) nakon čega je izvršena korekcija pH vrednosti na pH=2 (sa konc. HCl). Ovako pripremljen uzorak vode je propušten kroz kolonu dužine 85 cm sa ispunom od 60 ml *SupeliteTM* DAX-8 smole (*Supelco*). Eluiranje adsorbovanih materija sa DAX-8 smole vršeno je sa 250 ml 0,1 M NaOH, nakon čega je pH eluata korigovana na pH 1 (konc. HCl) i ostavljen da se istaloži 24 h, a zatim je centrifugiran. Supernatant predstavlja frakcija fulvinske kiseline (FAF). Talog nakon centrifugiranja rastvoren je u 100 ml 0,1 M NaOH i čini frakciju huminske kiseline (HAF). Voda je nakon propuštanja kroz XAD-8 smolu propuštena kroz kolonu sa ispunom od 60 mL *Amberlite[®]* XAD-4 smole (*Fluka*). Eluiranjem ove smole sa 250 ml 0,1 M NaOH dobijena je hidrofilna kisela frakcija (HPIA), a frakcija koja zaostaje u vodi je nekisela hidrofilna frakcija (HPI-NA). Šematski prikaz frakcionisanja POM je prikazan na slici 16.

U svakoj izolovanoj frakciji POM određivan je sadržaj DOC. Odstupanja ukupnih vrednosti merenih parametara dobijenih na osnovu merenja i onih dobijenih računskim putem u vidu zbira koncentracija određenih frakcija merenih nakon frakcionisanja, nalaze se u prihvatljivim granicama greške određivanja ($\pm 5\%$).



Slika 16. Šematski prikaz procedure frakcionisanja POM primenom XAD smola (HPO-A – hidrofobna frakcija; FAF – frakcija fulvinske kiseline; HAF – frakcija huminske kiseline; HPI-A – hidrofilska kisela frakcija; HPI-NA – hidrofilska ne-kisela frakcija) (Goslan i sar., 2002; Mergen i sar., 2008).

3.3.3. Određivanje potencijala formiranja određenih DBP

Određivanje PFDBP je izvedeno kako bi se odredio maksimum formiranja DBP u uzorku vode, u uslovima prisustva ekstremno visokih doza oksidansa (znatno većih u odnosu na doze koje se koriste u realnim uslovima dezinfekcije) u ovom slučaju hipohlorita. Određivanje ovog parametra omogućava praćenje uticaja različitih tretmana koji predhode hlorisanju na sadržaj prekursora DBP u različitim tipovima voda.

Potencijal formiranja dezinfekcionih nusprodukata hlora (trihalometana, haloacetonitrila, haloacetona i hlorsikrinske kiseline) je određivan prema standardnoj metodi za određivanje PFTHM, u hlorisanim uzorcima nakon 7 dana od dodavanja hlora (APHA, 1998). Reakcija POM sa hlorom je zaustavljena dodatkom 10%-og rastvora natrijum-sulfita. pH vrednost u hlorisanim uzorcima održavana je na pH 7±0,2 primenom fosfatnog pufera, a rezidual hlora nakon 7 dana iznosio je 3-5 mg Cl₂/l.

Radi jednostavnijeg praćenja reaktivnosti POM ka formiranju DBP u vodama sa različitim sadržajem organske materije, određuje se SPFDBP, koji se preračunavaju kao odnos između PFDBP i DOC (µg PFDBP/mg DOC) za svaki uzorak vode.

3.3.3.1. *Određivanje koncentracije aktivnog hlora u rastvoru hipohlorita i potrebe vode za hlorom*

Određivanje sadržaja aktivnog hlora u koncentrovanom zastvoru natrijum-hipohlorita vršeno je prema standardnoj proceduri jodometrijskom metodom (APHA, 1998). Od koncentrovanog rastvora (70-95 mg Cl₂/ml) pripremana su odgovarajuća razblaženja i dodavana u ispitivanu vodu.

Određivanje potrebe vode za hlorom se vrši da bi se odredila potrebna doza hlora, koja obezbeđuje da u uzorku vode zaostaje odgovarajuća koncentracija rezidualnog hlora nakon sedam dana od momenta hlorisanja. Potreba vode za hlorom se određuje primenom standardne metode APHA (1998).

3.3.3.2. *Određivanje potencijala formiranja trihalometana*

Potencijal formiranja trihalometana, PFTHM (hloroforma, PFCL; bromdihlormetana, PFBDCM; dibromhlormetana, PFDBCM i bromoforma, PFBR) određivani su u uzorcima vode nakon sedam dana od momenta hlorisanja, na pH 7 (APHA, 2012).

Trihalometani su određivani prema standardnim metodama EPA 5030B i 8260B (USEPA, 1996a,b). Analiza THM je vršena pomoću "Purge and Trap" sistema za primenu uzoraka (Tekmar 3000), koji je direktno spregnut sa gasnim hromatografom (Agilent Technologies 7890A) sa masenim detektorom (Agilent Technologies 5975C).

Za analizu THM u vodi prethodno je izvršeno dehlorisavanje dodavanjem 0,5 ml Na₂SO₃ na 40 ml uzorka. Zatim je injektovano 5 ml uzorka sa 10 µl internog standardna fluorobenzena u koncentraciji od 10 µg/l u "Purge and Trap" sistem.

Granice detekcije metode (MDL) pri koncentraciji od 0,5 µg/l određene su prema standardnoj metodi (APHA, 2012) i prikazane u tabeli 2. Tačnost (*recovery*, %) i preciznost (relativna standardna devijacija, RSD) analize trihalometana određene su spajkovanjem ultračiste dejonizovane vode sa standardom trihalometana u koncentracijama od 1 i 15 µg/l, snimanjem 6 serija uzoraka u duplikatu. *Recovery* za koncentracioni nivo od 1 µg/l iznosi 78-118%, a preciznost 2,8-14,7%. *Recovery* za koncentracioni nivo od 15 µg/l iznosi 99-106%, a RSD 4,7-7,6%.

Tabela 2. *Granice detekcije metode za odabrane THM*

Komponenta	MDL (µg/l)
Hloroform (CL)	0,32
Bromdihlormetan (BDCM)	0,10
Dibromhlormetan (DBCM)	0,10
Bromoform (BR)	0,14

Koncentracija analita u uzorku se računa pomoću kalibracione krive koja predstavlja zavisnost koncentracije, x (odnos koncentracije jedinjenja i internog standarda) i odziva detektora, y (odnos površine pika jedinjenja i površine pika internog standarda). Kalibracione

krive su određene za svako pojedinačno jedinjenje iz grupe THM sa odgovarajućim koeficijentom korelacije R^2 , nagibom A i odsečakom B. Opšta formula linearne jednačine je:

$$y = Ax + B \quad (28)$$

3.3.3.3. Određivanje potencijala formiranja halosirćetnih kiselina

Potencijal formiranja halosirćetnih kiselina, PFHAA (monohlorsirćetna kiselina, PFMCAA; monobromsirćetna kiselina, PFMBAA; dihlorsirćetna kiselina, PFDCAA; trihlorsirćetna kiselina, PFTCAA, bromhlorsirćetna kiselina, PFBCAA i dibromsirćetna kiselina, PFDBAA) određivani su u uzorcima vode nakon sedam dana od momenta hlorisanja, na pH 7 (APHA, 2012).

Halosirćetne kiseline su analizirane u skladu sa EPA metodom 552.3 (USEPA, 2003). Metoda se zasniva na primeni tečno-tečne ekstrakcije sa metil-*terc*-butil etrom (MTBE). HAA se iz organske faze prevode u metil estre pomoću metanola u kiseloj sredini. Analiza se vrši primenom gasne hromatografije (Agilent 6890N) sa detektorom elektronskog zahvata (GC/ μ ECD).

U vijalu od 40 ml odmereno je 30 ml uzorka i pH vrednost rastvora podešena na <0,5 dodavanjem 2 ml koncentrovane sumporne kiseline. Nakon toga, dodato je 12 g anhidrovanog Na_2SO_4 i mućkano je dok se sav sulfat ne rastvori. Zatim je graduisanom pipetom dodato 4 ml MTBE i ekstrahovano u trajanju od 5 min. Nakon tečno-tečne ekstrakcije, vrši se derivatizacija (metilovanje): ekstrakt je prenet u novu vijalu od 10 ml i dodat je 1 ml 10% H_2SO_4 u metanolu. Vijale su potom postavljene u vodeno kupatilo i zagrevane na 50 °C tokom 2 h. Potom je ekstrakt ostavljen da se ohladi i neutralisan dodatkom 4 ml natrijum-bikarbonata (dolazi do izdvajanja mehurića CO_2). Na kraju je 1 ml ekstrakta izdvojen u vijalu od 2 ml, dodato 10 μ l sekundarnog rastvora internog standarda 1,2,3-trihlorpropana i 2 μ l pripremljenog uzorka injektovano u GC.

Granice detekcije metode za analizirane halosirćetne kiseline pri koncentraciji od 0,5 $\mu\text{g/l}$ određene su prema standardnoj metodi (APHA, 2012) i prikazane u tabeli 3. Linearni opseg merenja iznosi 1-50 $\mu\text{g/l}$. Tačnost metode, izražena kao *recovery* vrednost iznosi 83-128%, a preciznost izražena kao RSD od 5-29%. Koncentracije kalibracionih standarda bile su u opsegu 0-200 $\mu\text{g/l}$. Priprema kalibracionih standarda ista je kao i procedura za pripremu uzoraka.

Tabela 3. Granice detekcije metode za odabrane HAA

Komponenta	MDL ($\mu\text{g/l}$)
Monohlorsirćetna kiselina (MCAA)	0,33
Monobromsirćetna kiselina (MBAA)	0,13
Dihlorsirćetna kiselina (DCAA)	0,56
Trihlorsirćetna kiselina (TCAA)	0,04
Bromhlorsirćetna kiselina (BCAA)	0,25
Dibromsirćetna kiselina (DBAA)	0,05

Koncentracija analita u uzorku se računa pomoću kalibracione krive, koja je karakteristična za svako jedinjenje ponaosob. Koncentracija analita se računa primenom linearne jednačine (28).

3.3.3.4. Određivanje potencijala formiranja haloacetonitrila, haloketona i hlorpikrina

Potencijal formiranja haloacetonitrila, PFHAN (trihloracetonitril, PFTCAN; dihloraetonitril, PFDCAN; bromhloraetonitril, PFBCAN i dibromacetonitril, PFDBAN), potencijal formiranja haloketona (1,1-dihlor-2-propanon (DCP) i 1,1,1-trihlorpropanon (TCP)) i potencijal formiranja hlorpikrina (CP) određivani su u uzorcima vode nakon sedam dana od momenta hlorisanja, na pH 7 (APHA, 2012).

Metoda za određivanje HAN, HK i CP se zasniva na primeni tečno-tečne ekstrakcije sa MTBE i primeni gasne hromatografije (Agilent 6890N) sa detektorom elektronskog zahvata (GC/ μ ECD), u skladu sa EPA metodom 551.1 (USEPA, 1995).

U vijalu od 40 ml odmereno je 30 ml uzorka i dodato 6 g anhidrovanog Na₂SO₄, uz mućkanje dok se ne rastvori. Nakon toga graduisanom pipetom se odmeri 3 ml MTBE i ekstrahuje 5 min. Pomoću graduisane pipete je odmereno 0,5 ml ekstrakta u vijalu za GC analizu. Potom se u ekstrakt doda 4 μ l inertnog standard 4-bromofluorobenzena. Injektuje se u aparat 2 μ l i analizira primenom GC/ μ ECD.

Granice detekcije metode za jedinjenja koja se mogu određivati ovom metodom prikazane su u tabeli 4. Linearan opseg merenja iznosi 1-33 μ g/l. Tačnost metode, izražena kao *recovery* vrednost iznosi 89,0-107%, a preciznost izražena kao RSD 0,87-5,8%. Priprema kalibracionih standarda ista je kao i procedura za pripremu uzorka.ž

Tabela 4. Granice detekcije metode za odabrane HAN, HK i CP

Komponenta	MDL (μ g/l)
Haloacetonitrili (HAN)	
Trihloraetonitril (TCAN)	0,11
Dihloraetonitril (DCAN)	0,21
Bromhloraetonitril (BCAN)	0,29
Dibromacetonitril (DBAN)	0,18
Haloketoni (HK)	
1,1-dihlor-2-propanon (DCP)	0,50
1,1,1-trihlorpropanon (TCP)	0,12
Halonitrometani (HNM)	
Hlorpikrin (CP)	0,21

Koncentracija analita u uzorku se računa pomoću kalibracione krive. Svako jedinjenje iz grupe HAN, HK i hlorpikrin ima posebnu kalibracionu krivu. Koncentracija analita se računa primenom linearne jednačine (28).

3.3.4. Određivanje ostalih hemijskih parametara

Koncentracija **bromida i bromata** u sirovoj i tretiranoj vodi je određivana primenom jonske hromatografije sa konduktometrijskom detekcijom, na aparatu DIONEX ICS 3000, prema EPA metodama 300.1, 317 i 326 (*USEPA, 1997, 2000b, 2002*). Korišćena je kolona IonPac AG9-HC/AS9-HC anion column (4x250 mm). Pimenjeni efluent je 9 mM Na₂CO₃. Ukupna zapremina uzorka koja je injektovana u aparat je iznosila 75 µl.

Detekcioni limit metode za bromid i bromat je 8,0 i 10 µg/l.

pH vrednost je određivana na instrumentu WTW InoLab pH.

Elektroprovodljivost je merena pomoću terenskog konduktometra Hanna model HI 933000.

Alkalitet vode (p- i m- alkalitet) je određen volumetrijski prema standardnoj metodi (*APHA, 2012*).

3.3.5. Određivanje stepena inkorporacije broma

Uticaj različitih reakcionih uslova tokom primene oksidacionih i unapređenih oksidacionih tretmana na specijaciju DBP i na stepen inkorporacije broma u odabranim klasama DBP praćen je na osnovu vrednosti za **inkorporacioni factor broma (BIF)** i na osnovu **masenog bilansa broma u odabranim grupama DBP** izraženog u procentima (%Br). Za izračunavanje ovih parametara korišćene su vrednosti PFDBP. Sadržaj inkorporiranog broma je praćen samo u prirodnom matriksu, pre i nakon ispitivanih tretmana.

Inkorporacioni factor broma (eng. *bromine incorporation factor*, BIF) predstavlja sadržaj supstituisanog broma u određenim klasama DBP. Vrednost BIF se definiše kao odnos između molarnih koncentracija broma inkorporiranog u određenoj klasi DBP i molarne koncentracije ukupnih DBP iste klase. Formule za izračunavanje odabranih klasa DBP (THM, HAA, HAN) prikazane jednačinama 29-31 (*Mao i sar., 2014*), respektivno.

$$\text{BIF (THM)} = \frac{[\text{CHBrCl}_2] + 2[\text{CHBr}_2\text{Cl}] + 3[\text{CHBr}_3]}{[\text{CHCl}_3] + [\text{CHBrCl}_2] + [\text{CHBr}_2\text{Cl}] + [\text{CHBr}_3]} \quad (29)$$

$$\text{BIF (HAA)} = \frac{[\text{CHBrClCOOH}] + 2[\text{CHBr}_2\text{COOH}]}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}] + [\text{CHBrClCOOH}] + [\text{CHBr}_2\text{COOH}]} \quad (30)$$

$$\text{BIF (HAN)} = \frac{[\text{CHBrClCN}] + 2[\text{CHBr}_2\text{CN}]}{[\text{CHCl}_2\text{CN}] + [\text{CHBrClCN}] + [\text{CHBr}_2\text{CN}]} \quad (31)$$

Vrednosti BIF za DBP mogu da variraju u opsegu između 0 i 3, u zavisnosti od stepena supstitucije bromom. Maksimalna vrednost BIF za mono-, di- i trihalogenovane DBP može iznositi 1, 2, i 3, respektivno (*Hua i Reckhow, 2012*).

Procenat konverzije broma u DBP-Br (%Br) predstavlja procenat inkorporacije broma u odabranim klasama DBP. Procenat inkorporacije broma u THM, HAA, HAN i bromatu se izračunava prema sledećim formulama (jednačina 32-36) (*Sohn i sar., 2006*):

$$\text{Procenat inkorporacije Br (\%)} = [\text{THM-Br, HAA-Br ili HAN-Br}] \times 100 / \text{Br}^- \quad (32)$$

gde je:

$$\text{THM - Br (\mu g/l)} = 79,9 \times \left(\frac{[\text{CHBrCl}_2]}{163,80} + \frac{2[\text{CHBr}_2\text{Cl}]}{208,25} + \frac{3[\text{CHBr}_3]}{252,70} \right) \quad (33)$$

$$\text{HAA - Br (\mu g/l)} = 79,9 \times \left(\frac{[\text{CH}_2\text{BrCOOH}]}{138,90} + \frac{[\text{CHBrClCOOH}]}{173,40} + \frac{2[\text{CHBr}_2\text{COOH}]}{217,80} \right) \quad (34)$$

$$\text{HAN - Br (\mu g/l)} = 79,9 \times \left(\frac{[\text{CHBrClCN}]}{154,40} + \frac{2[\text{CHBr}_2\text{CN}]}{198,80} \right) \quad (35)$$

$$\text{Procenat inkorporacije Br u bromatu (\%)} = \frac{[\text{BrO}_3^- \text{ kao Br}^-]}{\text{Br}^-} \times 100 = 0,625 \times \frac{[\text{BrO}_3^-]}{\text{Br}^-} \times 100 \quad (36)$$

pri čemu je Br^- - sadržaj bromida u vodi.

3.3.6. Određivanje koncentracije ozona u vodi

Transferovana koncentracija ozona u vodi računata je na osnovu razlike u sadržaju ozona u ulaznom i izlaznom gasu, pri normalnim uslovima temperature i pritiska (NTP: 273 K i 101,2 kPa) na osnovu rezultata jodometrijske titracije prema jednačini 37 (APHA, 1998).

$$\text{Doza ozona (mg O}_3\text{/l)} = (C_{\text{ul}} \cdot V_{\text{ul}} - m_{\text{izl}}) / V_{\text{vode}} \quad (37)$$

gde su:

C_{ul} - koncentracija ozona u ulaznom gasu (mg/NTP l),

V_{ul} - zapremina ozona koja je prošla kroz reaktor računata pri NTP uslovima (l),

m_{izl} - masa ozona u izlaznom gasu, izračunata direktno iz utroška titracionog sredstva ($m_{\text{izl}} = 24 \cdot C_i \cdot V_t$ gde je C_i - koncentracija titracionog sredstva, a V_t - utrošak titracionog sredstva).

V_{vode} - zapremina vode

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. SADRŽAJ I KARAKTERISTIKE POM U PRIRODNOM I SINTETIČKOM MATRIKSU

Fizičko-hemijske karakteristike sintetičkog matriksa (SM), rastvoru komercijalne huminske kiseline, i ispitivanih prirodnih voda sa teritorije Kikinde (KV) i Temerina (TV), koje se međusobno razlikuju po sadržaju i strukturi POM prisutnih u njihovom sastavu, su date u tabelama 5-7. Tokom ispitivanja kvaliteta ispitivanih vodenih matriksa u vremenskom periodu od po godinu dana, utvrđeno je da hemijski sastav ispitivanih podzemnih voda ne varira u značajnoj meri.

Tabela 5. Karakteristike vodenog rastvora komercijalne HA

Parametar	Jedinica	Srednja vrednost ± sd	n
TOC	mg C/l	5,65±0,62	4
DOC	mg C/l	5,44±0,30	6
Električna provodljivost	μS/cm	1090±24,0	2
Alkalitet	mg CaCO ₃ /l	20,0 ± 3,0	2
pH	-	6,9 ± 0,4	3
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,255±0,015	6
SUVA	l m ⁻¹ mg ⁻¹	4,69±0,42	6
PFTHM	μg/l	545±85,9	6
PFHAA	μg/l	484±77,5	6
PFHAN	μg/l	<MDL	6
PFHK	μg/l	8,05±3,63	6
PFCP	μg/l	<MDL	6
Bromide	mg/l	<MDL	2

sd - standardna devijacija na osnovu *n* broja merenja

Na osnovu rezultata za ukupni i rastvoreni organski ugljenik, prikazanih u tabelama 5-7, može se zaključiti da se u ispitivanim vodenim matriksima najveći udeo organskog ugljenika nalazi u rastvornom obliku. Vrednosti za DOC i apsorpcije na 254 nm ukazuju da su prema sadržaju i strukturi prisutnih organskih materija rastvor HA i sirova voda iz Kikinde sličnih karakteristika, što je i očekivano, jer je sintetički matriks i pravljn prema karakteristikama prirodnog matriksa sa većim sadržajem POM. U poređenju sa njima, parametri kvaliteta sirove vode sa teritorije Temerina se značajno razlikuju. Naime, visoke srednje vrednosti DOC i apsorpcije na 254 nm u sintetičkom matriksu (5,44±0,30 mg/l i 0,255±0,015 cm⁻¹, redom) i vodi iz Kikinde (5,17±0,72 mg/l i 0,201±0,001 cm⁻¹, redom) ukazuju na značajan sadržaj POM u vodi, za razliku od vode sa teritorije Temerina koju karakterišu niske vrednosti za DOC (2,06±0,38 mg/l) i UV₂₅₄ (0,050±0,001 cm⁻¹). Prema USEPA (1999) DOC niži od 2,0 mg C/l, obezbeđuje da voda ima odgovarajući kvalitet sa aspekta sadržaja prekursora DBP. Takođe i vrednosti za Permanganatni broj kod prirodnih matriksa premašuju dozvoljene vrednosti prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (*Sl. list, br. 42/98 i 44/99*), koji propisuje maksimalnu dozvoljenu vrednost utroška KMnO₄ od 8 mg KMnO₄/l. Sadržaj bromida je u sintetičkom matriksu bio manji od vrednosti granice detekcije metode (MDL), dok njihovo prisustvo u vodi iz Kikinde i Temerina (tabele 6 i 7) ukazuje na mogućnost formiranja bromovanih DBP u vodi nakon hlorisanja.

Tabela 6. Karakteristike podzemne vode sa teritorije Kikinde

Parametar	Jedinica	Srednja vrednost \pm sd	n
TOC	mg C/l	5,41 \pm 0,88	6
DOC	mg C/l	5,17 \pm 0,72	12
Električna provodljivost	μ S/cm	722 \pm 17,0	7
Alkalitet	mg CaCO ₃ /l	917 \pm 34,0	4
pH	-	8,1 \pm 0,6	7
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,201 \pm 0,001	12
SUVA	l m ⁻¹ mg ⁻¹	3,89 \pm 0,70	12
Permanganatni broj	mg KMnO ₄ /l	21,3 \pm 0,4	3
PFTHM	μ g/l	279 \pm 32,3	12
PFHAA	μ g/l	244 \pm 11,1	12
PFHAN	μ g/l	<MDL	12
PFHK	μ g/l	10,4 \pm 6,40	2
PFCP	μ g/l	<MDL	12
Bromidi	mg/l	0,03 \pm 0,01	6
Nitrati	mg/l	<0,02	2
Nitriti	mg/l	0,40 \pm 0,01	2

sd - standardna devijacija na osnovu *n* broja merenja

Tabela 7. Karakteristike podzemne vode sa teritorije Temerina

Parametar	Jedinica	Srednja vrednost \pm sd	n
TOC	mg C/l	2,17 \pm 0,22	11
DOC	mg C/l	2,06 \pm 0,38	22
Električna provodljivost	μ S/cm	797 \pm 14,0	10
Alkalitet	mg CaCO ₃ /l	982 \pm 35,8	10
pH	-	7,9 \pm 0,6	10
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,050 \pm 0,001	22
SUVA	l m ⁻¹ mg ⁻¹	2,43 \pm 0,21	22
Permanganatni broj	mg KMnO ₄ /l	9,48 \pm 0,62	4
PFTHM	μ g/l	180 \pm 44,0	22
PFHAA	μ g/l	165 \pm 32,5	22
PFHAN	μ g/l	<MDL	22
PFHK	μ g/l	7,40 \pm 0,25	22
PFCP	μ g/l	<MDL	22
Bromidi	mg/l	0,05 \pm 0,01	6
Nitrati	mg/l	0,02 \pm 0,01	4
Nitriti	mg/l	<0,002	4

sd - standardna devijacija na osnovu *n* broja merenja

Karakterizacija POM sa aspekta hidrofilitnosti/hidrofobnosti u odnosu na sadržaj DOC se može izvršiti preko SUVA vrednosti (*Karanfil i sar., 2002; Wang i sar., 2014*). Visoka srednja SUVA vrednost (4,69 \pm 0,416 l m⁻¹mg⁻¹) ukazuje da POM prisutne u sintetičkom matriksu čine najvećim delom hidrofobne huminske komponente velikih molekularnih masa, dok POM prisutne u prirodnim vodama (2 < SUVA < 4 l m⁻¹mg⁻¹) sadrže smešu huminskih kiselina i ostalih komponenata POM (*Uyak i Toroz, 2007; Shan i sar., 2012*). Izračunata srednja SUVA vrednost za vodu iz Kikinde (3,89 \pm 0,70 l m⁻¹mg⁻¹) ukazuje na zastupljenost u

vodi POM pretežno hidrofobnog karaktera, visokih MM i sa visokim udelom aromatičnih komponenti u odnosu na sadržaj organskog ugljenika. Sa druge strane, znatno niža vrednost SUVA za vodu iz Temerina ($2,43 \pm 0,21 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) ukazuje na prisustvo smeše alifatičnih i aromatičnih komponenta različitih MM u strukturi POM.

Detaljni uvid u strukturu ispitivanih POM dobijen je na osnovu hemijskog frakcionisanja POM na huminske (HAF) i fulvinske kiseline (FAF), hidrofilnu kiselu (HPIA) i hidrofilnu nekiselu frakciju (HPI-NA). Za sintetički matriks, obzirom da predstavlja rastvor komercijalno dostupne huminske kiseline, smatra se da pretežno sadrži POM huminskog karaktera koje pripadaju frakciji huminske kiseline (HAF), tako da postupak frakcionisanja nije izvođen. Visok sadržaj aromatičnih struktura u sintetičkom matriksu potvrđuju i *Sanly i sar.* (2007) i *Li i sar.* (2011), koji su utvrdili da 82-85% ukupnog sadržaja DOC u komercijalnoj HA čine visokomolekularne hidrofobne komponente. Rezultati karakterizacije POM u prirodnim matriksima su prikazani u tabeli 8. Dobijeni rezultati su potvrdili dominantnu zastupljenost hidrofobnih materija (FAF) u strukturi POM kikinjske vode. S druge strane, u temerinskoj vodi, u skladu sa SUVA vrednosti, u većoj meri su zastupljene POM hidrofilnog karaktera (na osnovu ukupnog udela frakcija HPIA i HPI-NA).

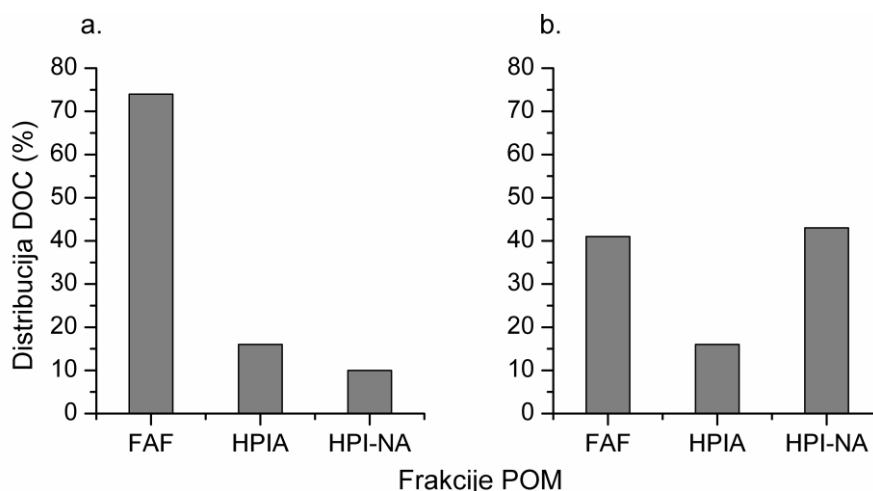
Tabela 8. Distribucija DOC (mg/l) u prirodnom vodenom matriksu

Frakcije	DOC (mg/l)	
	KV	TV
HAF	/	/
FAF	3,75	0,82
HPIA	0,81	0,32
HPI-NA	0,52	0,87

Rezultati frakcionisanja POM podzemnih voda ukazuju da se ispitivane podzemne vode međusobno značajno razlikuju ne samo po sadržaju DOC, već i po procentualnoj zastupljenosti DOC po frakcijama (slika 17, tabela PII-1 u Prilogu II). U vodi iz Kikinde 74% DOC pripada hidrofobnoj frakciji fulvinske kiseline (FAF), dok hidrofilna kiselina i hidrofilna neutralna frakcija (16% HPIA i 10% HPI-NA, respektivno) čine oko četvrtine ukupnog sadržaja DOC (slika 17a). U vodi iz Temerina 59% ukupnog sadržaja DOC je hidrofilnog karaktera (16% HPIA i 43% HPI-NA), dok zastupljenost hidrofobne FAF iznosi 41% (slika 17b). Frakcija huminske kiseline (HAF) nije prisutna u ispitivanim podzemnim vodama. Sumiranjem rezultata frakcionisanja prirodnih voda različitog tipa, *Chow i sar.* (2005) su došli do sličnih rezultata i utvrdili da se u zavisnosti od tipa vode zastupljenost hidrofobne i hidrofilne frakcije kreće u opsegu 23-78% i 8-70% ukupnog sadržaja POM, respektivno.

Struktura POM, odnosno raspodela pojedinačnih frakcija POM, ima značajan uticaj na njihovu reaktivnost (*Wang i sar.*, 2014). Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 5-7 može se zaključiti da POM prisutne u rastvoru HA i podzemnim vodama pokazuju visoku reaktivnost sa hlorom, što se može zaključiti na osnovu visokih vrednosti PFDBP nakon hlorisanja. Dezinfekcioni nusprodukti koji se dominantno formiraju u svim ispitivanim matriksima su trihalometani (THM), zatim halosirćetne kiseline (HAA), dok se halo ketoni (HK) formiraju u znatno nižim koncentracijama. Rezultati prethodnih studija takođe ukazuju na to da POM hidrofobnog karaktera imaju značajan uticaj na formiranje sporednih proizvoda oksidacije tokom procesa prerade vode (*Chen i sar.*, 2008; *Zhang i sar.*, 2009; *Lu i sar.*, 2009). Prekursori haloacetonitrila (HAN) i hlorpikrina (CP) nisu detektovani u ispitivanim

vodenim matriksima, što se može objasniti prisustvom nedovoljne količine dostupnog azota, kao i zbog slabo bazne sredine vodenih matriksa, što ne utiče pogodno na formiranje ovih DBP (Jo i sar., 2011). Takođe, prisustvo bromida u sirovoj podzemnoj vodi (KV $0,03 \pm 0,01$ mg/l, TV $0,05 \pm 0,01$ mg/l) ima uticaja na specijaciju DBP i u vodi za piće može predstavljati problem u pogledu formiranja toksičnih bromovanih DBP i bromata (von Gunten, 2003).



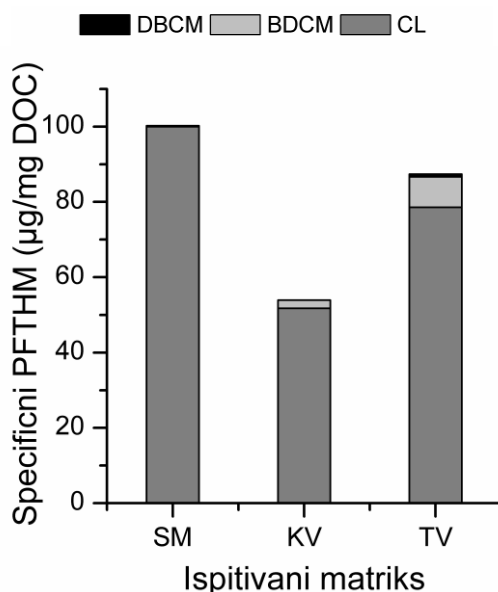
Slika 17. Distribucija DOC (%) u a) KV i b) TV.

Najveći potencijal ka formiranju THM (PFTHM) zabeležen je u rastvoru HA ($544 \pm 85,9$ μ g/l), dok je PFTHM u kikindskoj i temerinskoj sirovoj vodi znatno niži ($279 \pm 32,3$ μ g/l i $180 \pm 44,0$ μ g/l, respektivno). Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da potencijal ka formiranju THM raste sa porastom hidrofobnog karaktera POM, kao i sa povećanjem sadržaja dostupne organske materije. Pri približno istom sadržaju DOC sintetičkog matriksa i kikindske vode (~ 5 mg C/l), veći stepen hidrofobnosti rastvora HA u poređenju sa prirodnim matriksom, rezultovao je većim sadržajem prekursora THM. Vrednosti PFTHM u temerinskoj vodi su niže u odnosu na one u kikindskoj vodi, usled znatno nižeg sadržaja organske materije, kao i zbog izraženijeg hidrofilnog karaktera POM (slika 17b). Hidrofobne aromatične strukture važe za glavne prekursore THM (Bond i sar. 2009; Hong i sar. 2009; Lamsal i sar., 2011), tako da je hidrofobna frakcija POM, koja preovladava u rastvoru HA i vodi iz Kikinde predstavlja pogodan supstrat za formiranje ovih jedinjenja.

Jedinjenje iz grupe THM, koje se dominantno formira u svim ispitivanim vodenim matriksima je hloroform (CL) (tabele 5-7). Prosečna vrednost PFCL u rastvoru HA i vodama iz Kikinde i Temerina iznosi $544 \pm 86,0$; $268 \pm 34,0$ i $162 \pm 40,3$ μ g/l redom, što predstavlja ~ 100 , 95 i 90% ukupno formiranih THM, respektivno. Bromdihlormetan (BDCM) i dibromhlormetan (DBCM) se formiraju u znatno nižim koncentracijama. Bromovani DBP formirani u rastvoru HA su verovatno rezultat prisustva nečistoća u rastvoru hipohlorita korišćenog za hlorisanje uzoraka (Uyak i Toroz, 2007; Bond i sar., 2014), i njihov sadržaj u hlorisanoj vodi iznosi $1,27 \pm 0,55$ μ g/l PFBDCM, odnosno $0,2\%$ od ukupne vrednosti PFTHM. Zastupljenost bromovanih DBP u kikindskoj vodi iznosi 5% ($11,0 \pm 3,09$ μ g/l BDCM), dok je njihov udeo u temerinskoj vodi, koja sadrži skoro dva puta veći sadržaj bromida u odnosu na vodu iz Kikinde, znatno veći i iznosi 10% ($16,6 \pm 2,82$ μ g/l BDCM i $1,44 \pm 0,03$ μ g/l DBCM) od ukupne vrednosti PFTHM. Dominantna zastupljenost hidrofilne frakcije u temerinskoj vodi, koja je generalno reaktivnija sa bromom nego sa hlorom (Liang i Singer, 2003; Wang i

sar., 2009), dovodi do formiranja mono- i di-brom supstituisanih THM nakon hlorisanja. Koncentracija prekursora bromoforma (BR) je bila niža od vrednosti MDL ($< 0,14 \mu\text{g/l}$) u ispitivanim vodenim matriksima tokom čitavog perioda istraživanja.

Raspodela prekursora DBP hlora po jediničnoj masi DOC (specifični PFDBP, SPFDBP) za sintetički matriks i podzemne vode iz Kikinde i Temerina je prikazana na slikama 18-20, respektivno, kao i u tabelama PII 2-4 u Prilogu II. Ovakav način normalizacije dobijenih vrednosti PFDBP pruža mogućnost poređenja reaktivnosti organskog ugljenika svakog od ispitivanih vodenih matriksa. Specifičan sadržaj PFTHM (SPFTHM) u ispitivanim vodenim matriksima su prikazani na slici 18.



Slika 18. Reaktivnost POM ka formiranju THM u ispitivanim vodenim matriksima.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 18 može se uočiti da POM prisutne u svim ispitivanim vodenim matriksima, koji se međusobno razlikuju po sastavu i strukturi POM, u reakciji sa hlorom doprinose formiranju THM. Najveća reaktivnost ka formiranju THM je zabeležena u sintetičkom matriksu ($100 \mu\text{g/mg DOC}$), kao matriksu bogatom huminskim komponentama visoke hidrofobnosti, koje predstavljaju značajan prekursorski materijal ovih DBP. POM prisutne u vodi iz Kikinde, iako poseduju približno isti sadržaj organskog ugljenika pretežno hidrofobnog karaktera kao i u rastvoru HA, pokazuju gotovo dva puta nižu reaktivnost ka formiranju THM ($54,0 \mu\text{g/mg DOC}$). Iako je hidrofobna frakcija dominantno prisutna u kikindskoj vodi (74% FAF, slika 17a), pretpostavlja se da ona nije u najvećoj meri odgovorna za formiranje THM. U slučaju vode iz Temerina dominantna zastupljenost hidrofilne frakcije (59%, slika 17b), suprotno očekivanjima, ne rezultuje nižim stepenom reaktivnosti ovih komponenata sa hlorom, a time i nižom vrednosti za SPFTHM. Reaktivnost POM ka formiranju THM ($87,4 \mu\text{g/mg DOC}$) je visoka i nalazi se u rangu reaktivnosti koju ispoljavaju HA prisutne u sintetičkom matriksu. Dobijeni rezultati potvrđuju da pored hidrofobnih POM, i hidrofilne strukture mogu dati značajan doprinos u formiranju THM. Do sličnih rezultata, da voda sa niskim sadržajem POM pretežno hidrofilnog karaktera pokazuje veću reaktivnost ka formiranju THM u odnosu na vode bogate POM u kojima dominiraju komponente hidrofobnog karaktera, došli su i autori *Molnar i sar.* (2013).

Takođe, iz rezultata raspodele individualnih THM u ispitivanim matriksima (slika 18) može se zaključiti da su u reakciji sa hlorom prisutne POM pokazale najveću reaktivnost ka

formiranju hloroforma. Zastupljenost hloroforma u sintetičkom matriksu je gotovo 100%, dok zastupljenost u vodi iz Kikinde iznosi 96% (51,8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC) i 90% (78,6 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC) u vodi iz Temerina. Rastvor komercijalne HA i kikindska voda, koje su približno istih karakteristika u pogledu sastava i strukture POM, pokazuju sličnu reaktivnost ka formiranju THM; prevashodno se formiraju hlorovani THM (hloroform) i gotovo da ne dolazi do formiranja bromovanih THM. Sintetički matriks sadrži više aktivnih aromatičnih struktura, koje su podložne napadu hlora (*Ates i sar., 2007*), što objašnjava znatno veću reaktivnost huminske kiseline u odnosu na fulvinsku kiselinu u kikindskoj vodi. Udeo bromovanih THM u kikindskoj vodi iznosi 4% (2,13 μg PFBDCM/mg DOC). Reaktivnost POM ka formiranju bromovanih THM u temerinskoj vodi od 10% (8,06 μg PFBDCM/mg DOC i 0,70 μg PFDBCM/mg DOC) je znatno veća u odnosu na reaktivnost POM u ostalim ispitivanim matriksima. Prisustvo znatno većeg sadržaja bromidnih jona u temerinskoj vodi (tabela 7), kao i zbog dominantnog prisustva hidrofilnih struktura POM, koje imaju veću reaktivnost sa HOBr koja nastaje u vodi tokom hlorisanja (*Hua i Reckhow, 2007*), rezultuju i visokom reaktivnošću ka formiranju bromovanih THM u ovoj vodi.

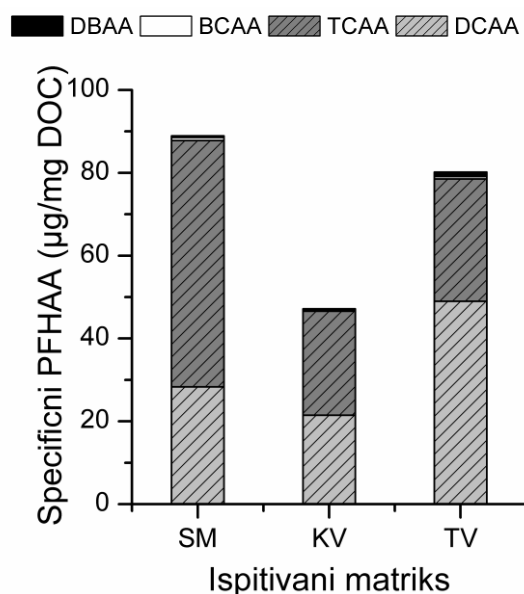
Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da su kod ispitivanih matriksa u pogledu potencijala formiranja THM podjednako značajne POM i hidrofilnog i hidrofobnog tipa, čija reaktivnost je uslovljena sastavom i strukturom POM. Ova zapažanja su u skladu sa zapažanjima drugih autora (*Zhao i sar., 2006; Ates i sar., 2007; Chen i sar., 2008; Zhang i sar., 2009; Sarathy i Mohseny, 2010; Molnar i sar., 2013*). SPFTHM mogu značajno da variraju iz razloga što reaktivni ugljenik svake frakcije POM u značajnoj meri zavisi od karakteristika izvorišta iz koga potiče.

Kao i u slučaju THM, potencijal ka formiranju HAA (PFHAA) u ispitivanim vodenim matriksima (tabele 5-7) raste sa povećanjem stepena hidrofobnosti u vodi prisutne organske materije. Najveći PFHAA je zabeležen u sintetičkom matriksu (484 \pm 77,5 $\mu\text{g}/\text{l}$), dok je PFHAA u podzemnim vodama znatno niži i opada sa povećanjem hidrofilnog karaktera POM prisutnih u vodi (244 \pm 11,1 $\mu\text{g}/\text{l}$ u kikindskoj i 165 \pm 32,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ u temerinskoj vodi). Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim matriksom rezultovao je i većim sadržajem prekursorskog materijala HAA. Takođe, PFHAA u vodi sa teritorije Temerina je znatno niži u odnosu na PFHAA u vodi iz Kikinde, kao rezultat prisustva nižeg sadržaja organske materije hidrofobnog karaktera.

Jedinjenja iz grupe HAA koja se dominantno formiraju u ispitivanim vodenim matriksima u reakciji POM sa hlorom su hlorovane HAA, dihlorsirćetna i trihlorsirćetna kiselina. U sintetičkom matriksu, u kome preovladavaju visoko hidrofobne fenolne strukture POM, dominantno se formiraju TCAA. U kikindskoj vodi bogatoj POM hidrofilnog i hidrofobnog karaktera podjednako se formiraju TCAA i DCAA, dok u temerinskoj vodi, u kojoj preovladavaju hidrofilne strukture POM, dominantno se formiraju DCAA nakon hlorisanja. Prethodne studije takođe ukazuju da je TCAA najzastupljenija vrsta HAA u vodama sa visokom SUVA vrednosti, odnosno sa POM visoke aromatičnosti (*Liang i Singer, 2003; Tubić, 2010; Molnar, 2011*). Visoka hidrofobnost POM u sintetičkom matriksu teži ka formiranju hlorovanih DBP, tako da prosečna vrednost PFTCAA od 324 \pm 57,4 $\mu\text{g}/\text{l}$ i PFDCAA od 154 \pm 20,1 $\mu\text{g}/\text{l}$ čine 67% i 32% od ukupno formiranih HAA, respektivno. Zastupljenost bromovanih HAA u sintetičkom matriksu je prilično niska (4,10 \pm 2,48 $\mu\text{g}/\text{l}$ PFBCAA i 1,94 \pm 0,32 $\mu\text{g}/\text{l}$ PFDBAA) i iznosi 1% od ukupnog PFHAA. Prosečne vrednosti za PFDCAA u sirovoj vodi iz Kikinde i Temerina su iznosile 111 \pm 20,0 $\mu\text{g}/\text{l}$ i 101 \pm 19,5 $\mu\text{g}/\text{l}$, dok su prosečne vrednosti PFTCAA bile 130 \pm 24,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ i 60,8 \pm 12,4 $\mu\text{g}/\text{l}$, pri čemu ukupni sadržaj prekursora hlorovanih HAA čini 98 i 99% mase ukupno formiranih HAA, respektivno. Prekursori bromovanih HAA (bromhlor- i dibromsirćetne kiseline, BCAA i DBAA) su

zastupljeni u znatno manjoj meri u sirovoj vodi čineći 1% (Kikinda) i 2% (Temerin) od ukupnog PFHAA. Prekursori monohlor- i monobrom- HAA nisu detektovani u ispitivanim matriksima.

Reaktivnost POM različite hidrofilnosti/hidrofobnosti ka formiranju HAA u sintetičkom matriksu i sirovoj podzemnoj vodi sa teritorija Kikinde i Temerina je prikazana na slici 19. Reaktivnost POM je prikazana na osnovu specifičnog sadržaja PFHAA (SPFHAA) u μg PFHAA/mg DOC.



Slika 19. Reaktivnost POM ka formiranju HAA u ispitivanim vodenim matriksima.

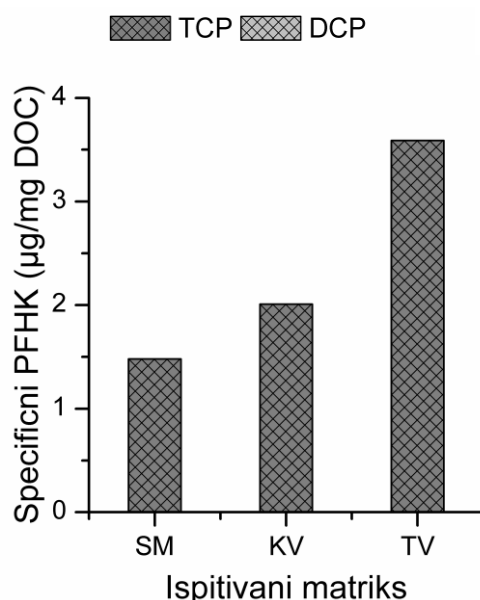
Kao i u slučaju THM, najveći sadržaj SPFHAA je zabeležen u rastvoru komercijalne HA ($89,0 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$), zatim u vodi iz Temerina ($80,2 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$), dok su najnižu reaktivnost ka formiranju HAA pokazale POM prisutne u vodi iz Kikinde ($47,2 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$) (slika 19). Prekursorski material HAA čine pretežno strukture alifatičnog karaktera (*Bond i sar. 2009; Hong i sar. 2009; Lamsal i sar., 2011*), međutim, hidrofobne komponente mogu dati značajan doprinos ka formiranju ove grupe DBP (*Chen i sar., 2008; Zhang i sar., 2009*). Samim tim, visoko hidrofobne aromatične komponente prisutne u rastvoru HA u reakciji sa hlorom pokazuju značajnu reaktivnost ka formiranju HAA. Međutim, iako su približno istog sadržaja POM, reaktivnost hidrofobne frakcije HAF sintetičkog matriksa je pokazala znatno veću reaktivnost sa hlorom ka formiranju HAA u odnosu na FAF u kikindskoj vodi, što potvrđuje da huminske kiseline predstavljaju visoko reaktivne komponente. Hidrofilna frakcija POM koja preovladava u vodi iz Temerina je pogodan supstrat za formiranje ovih jedinjenja, što i pokazuju visoke vrednosti za SPFHAA, koji je u rangi reaktivnosti HA prisutne u sintetičkom matriksu. Prethodne studije (*Tubić, 2010; Molnar, 2011*) su zabeležile da u podzemnoj vodi ($\sim 10 \text{ mg DOC/l}$) frakcije HAF i HPI-NA pokazuju najveću reaktivnost ka formiranju HAA, što potvrđuje da i hidrofilna i hidrofobna frakcija podjednako mogu doprineti formiranju ovih jedinjenja, a u zavisnosti od tipa vodenog matriksa.

U svim ispitivanim vodenim matriksima prisutne POM u reakciji sa hlorom su pokazale najveću reaktivnost ka formiranju hlorovanih HAA (slika 19). U rastvoru HA i kikindskoj vodi POM, pokazuju veću reaktivnost ka formiranju TCAA, dok se u temerinskoj

vodi dominantno formiraju DCAA. Specifičan sadržaj prekursora TCAA u rastvoru HA i vodi iz Kikinde iznosi 66 i 53%, dok specifičan sadržaj prekursora DCAA iznosi 31 i 45%, respektivno. U vodi iz Temerina, u kojoj preovladavaju POM hidrofilnog karaktera, specifičan sadržaj prekursora DCAA iznosi 61%, dok je reaktivnost ka formiranju TCAA znatno niža (37% od ukupnih SPFHAA). Reaktivnost POM ka formiranju ukupnih bromovanih HAA u ispitivanim vodama je znatno niža u odnosu na reaktivnost ka formiranju hlorovanih vrsta. Pokazalo se da je tokom hlorisanja fenolna hidroksilna grupa sklona formiranju HAA sa tri supstituisana halogena atoma, dok karboksilna i alkoholna hidroksilna grupa teže ka formiranju HAA supstituisanih sa dva halogena atoma (Wang i sar., 2014). Shodno sadržaju tri- i dihlorsirćetnih kiselina smatra se da su ispitivani matriksi bogati POM koje u svom sastavu imaju pomenute funkcionalne grupe.

Prekursori haloketona (HK) u ispitivanim vodenim matriksima su zastupljeni u znatno nižim koncentracijama u odnosu na sadržaj prekursora THM i HAA (tabele 5-7). Sadržaj prekursora HK detektovan u sintetičkom matriksu i sirovoj vodi sa teritorije Kikinde i Temerina je bio veoma sličan i kretao se u opsegu 7,40-10,4 $\mu\text{g/l}$, pri čemu su zastupljeni jedino prekursori 1,1,1-trihlorpropanon (TCP). Prekursori 1,1-dihlor-2-propanon (DCP) nisu detektovani u sirovoj vodi. Iako se pokazalo da su hidrofilna jedinjenja dominantni prekursorski materijal HK (Molnar, 2011), najveći PFHK je zabeležen u sirovoj vodi iz Kikinde koja sadrži POM pretežno aromatičnog karaktera. Generalno, sadržaj prekursora HK u ispitivanim matriksima je dosta nizak i u skladu sa literaturnim podacima (Molnar, 2011).

Reaktivnost POM različite hidrofilnosti/hidrofobnosti ka formiranju HK (specifični PFHK, SPFHK) u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina je prikazana na slici 20. Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da reaktivnost POM ka formiranju HK u ispitivanim vodama raste sa povećanjem hidrofilnog karaktera POM.



Slika 20. Reaktivnost POM ka formiranju HK u ispitivanim vodenim matriksima.

Generalno, sadržaj SPFHK u ispitivanim vodenim matriksima je prilično nizak krećući se u opsegu 1,48-3,59 µg PFHK/mg DOC. Reaktivnost POM ka formiranju HK u ispitivanim vodama raste sledećim nizom: SM < KV < TV, odnosno, reaktivnost raste sa povećanjem hidrofilnog karaktera POM. Iako su zastupljeni u veoma niskim koncentracijama u vodi (< 10 µg/l TCP), dobijeni rezultati potvrđuju da su glavni prekursori HK komponente hidrofilnog karaktera. Zapažanja da najveći doprinos u formiranju haloaketonu, kao znatno manje istraženih DBP, imaju POM hidrofilnog karaktera, su u saglasnosti sa rezultatima prethodnih studija (*Molnar., 2011*).

Prekursori DBP koji sadrže azot (haloacetonitril i hlorpikrin) nisu detektovani u ispitivanim vodenim matriksima (tabele 5-7), što ukazuje na nizak sadržaj rastvorenog organskog azota (*Hu i sar., 2010*). Još jedan od mogućih razloga zbog koga je sadržaj PFHAN niži od MDL je visoka pH vrednost sirove vode. Haloacetonitrili su stabilni pri nižim pH vrednostima i sa povećanjem pH raste stepen njihove degradacije (*Jo i sar., 2011*).

Pored visokog potencijala POM ka formiranju toksičnih DBP prisutnih u ispitivanim vodenim matriksima, na povećanje zdravstvenog rizika primene podzemnih voda u vodosnabdevanju stanovništva utiče i prisustvo metala kao što je arsen. Rezultati prethodnih studija ukazuju da sadržaj arsena u podzemnoj vodi iz Kikinde od 26,7 µg/l (*Rončević i sar., 2015*) i Temerina od 40,2 µg/l (*Zrnić i sar., 2017*) premašuje maksimalno dozvoljenu vrednost u vodi za piće propisanu Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće RS od 10 µg/l (*Sl. list, br. 42/98 i 44/99*).

Ispitivane podzemne vode iz opštine Kikinda i Temerin, pored visoke vrednosti POM, karakteriše visoka srednja vrednost ukupnog alkaliteta (917 i 1042 mg CaCO₃/l, respektivno), kao i visoka električna provodljivost (722 i 791 µS/cm) (tabele 6 i 7). Alkalitet i elektroprovodljivost su takođe značajne karakteristike vode, koje utiču na odabir uslova tretmana.

Na osnovu svega do sada navedenog može se zaključiti da ispitivani vodeni matriksi pored različitog udela pojedinih frakcija u strukturi POM, karakterišu i značajne razlike u pogledu reaktivnosti prisutnih POM sa hlorom. Iako opšti trendovi ukazuju na hidrofobnu frakciju kao glavni prekursorski materijal odgovoran za formiranje THM i HAA, a hidrofilnu frakciju odgovornu za formiranje HK, HAN i CP, dobijeni rezultati ukazuju da ovo ne može biti primenjeno kao pravilo i da su moguća značajna odstupanja.

Visok sadržaj POM, kao i visoke vrednosti PFDBP u ispitivanim vodama, ukazuju na neophodnost njihovog uklanjanja u tretmanu vode za piće. Zbog toga je poznavanje fizičko-hemijskih karakteristika i strukture organskih materija, odnosno raspodele pojedinih frakcija POM, veoma korisno za odabir odgovarajućih tretmana tokom procesa pripreme vode za piće, kao i za optimizaciju odgovarajućih procesa u pravcu ciljanog uklanjanja prekursorskog materijala DBP.

4.2. UTICAJ PROCESA UV FOTOLIZE, OZONIZACIJE I H₂O₂ PROCESA NA SADRŽAJ I REAKTIVNOST POM U VODI

Oksidacioni procesi, kao što su UV fotoliza, ozonizacija i primena vodonik peroksida se u današnje vreme široko primenjuju u dezinfekcione svrhe, ali i kao oksidacioni tretmani u cilju uklanjanja organskih zagađujućih materija. Proces ozonizacije je jedan od najčešće primenjivanih oksidacionih tretmana u toku pripreme vode za piće, kojim se pored dezinfekcije u značajnoj meri može postići razgradnja i/ili mineralizacija prisutne organske materije u vodi. Ovi postupci se mogu primenjivati pojedinačno, mada se sve češće pribegava njihovoj kombinaciji, radi poboljšanja efikasnosti tretmana.

Uticao primenjenog tretmana na sadržaj POM je praćen na osnovu promena vrednosti: DOC, UV₂₅₄ i SUVA, kao i praćenjem promene reaktivnosti POM ka formiranju THM, HAA, HAN, HK i CP nakon tretmana. Za određivanje reaktivnosti POM ka formiranju DBP, kao i radi jednostavnijeg poređenja rezultata u vodama sa različitim sadržajem POM, sadržaj prekursora DBP u vodi pre i nakon tretmana je grafički predstavljen kao specifični PFDBP (µg PFDBP/mg DOC). Radi boljeg razumevanja sudbine raspoloživog bromida (HOBr), odnosno određivanje uticaja tretmana na stepen inkorporacije broma (BIF) i distribuciju bromovanih vrsta u klasama DBP, vršeno je izračunavanje vrednosti za BIF i praćen je maseni bilans broma u odabranim klasama DBP.

4.2.1. Uticaj procesa UV fotolize na sadržaj i reaktivnost POM u vodi

U cilju utvrđivanja uticaja procesa UV fotolize na sadržaj i reaktivnost POM različite hidrofiliti/hidrofobnosti, ispitivanja su vršena na vodenim matriksima koji se međusobno razlikuju po sastavu i strukturi prisutnih POM. Primenjene doze UV zračenja su se kretale u opsegu od 600-6000 mJ/cm².

4.2.1.1. Uticaj procesa UV fotolize na ukupan sadržaj organskih materija u sintetičkom i prirodnom matriksu

Uticaj primene procesa UV fotolize na sadržaj POM različite hidrofiliti/hidrofobnosti u rastvoru HA i vodama iz Kikinde i Temerina je prikazan u tabeli 9 i na slici 21. Svi dobijeni rezultati dati su u Prilogu III tabela PIII-1.

Podvrgavanjem sintetičkog vodenog matriksa UV fotolizi ne dolazi do značajnijih promena u sadržaju i strukturi prisutnih POM (tabela 9, slika 21). Procenat smanjenja sadržaja POM tokom UV fotolize je veoma nizak (1-6% DOC, 14-16% UV₂₅₄ i 10-13% SUVA). Mali uticaj koji UV tretman ima na sadržaj DOC ukazuje na to da nakon tretmana nije došlo do mineralizacije prisutne organske materije, što je u skladu sa literaturom (*Lamsal i sar., 2011; Hua i Reckhow, 2013*). UV tretman ima nešto veći uticaj na strukturu POM, dovodeći do smanjenja vrednosti UV₂₅₄ i SUVA za do 16 i 13%, respektivno. Stepenn smanjenja vrednosti UV₂₅₄ apsorbcije ukazuje da je nakon tretmana došlo do smanjenja sadržaja UV₂₅₄ apsorbujućih komponenata, što dalje rezultuje i blagim smanjenjem aromatičnosti u vodi

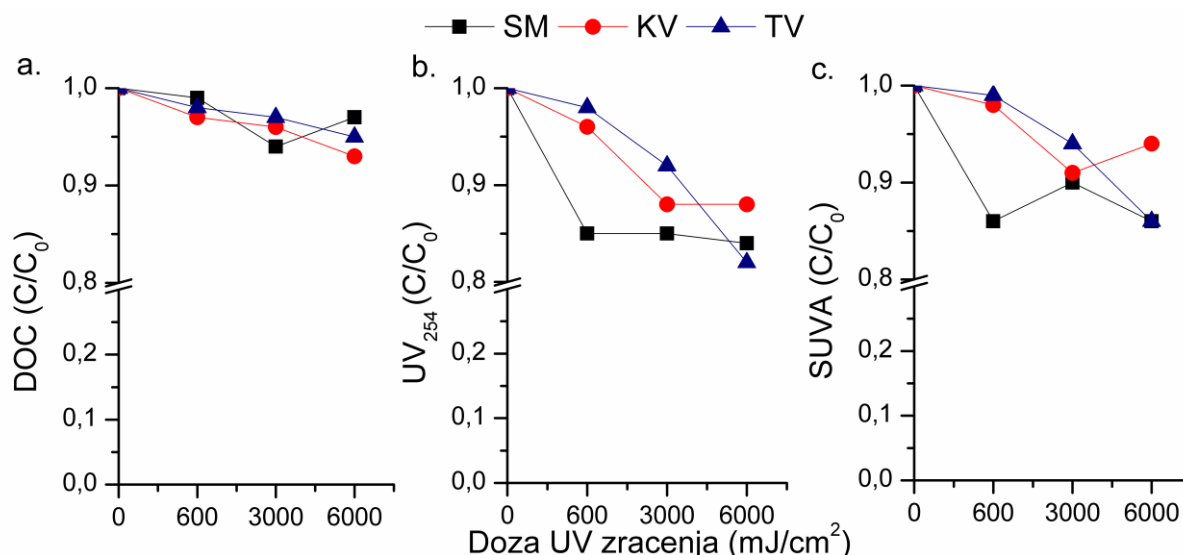
prisutnih POM. U prilog navedenom govore i dobijene SUVA vrednosti, koje su nešto niže od vrednosti pre tretmana, ali i dalje POM čine komponente visoke hidrofobnosti ($SUVA > 4 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$). Najveći uticaj na strukturu POM je zabeležen primenom najniže doze UV zračenja od 600 mJ/cm^2 (slika 21), dok dodatno povećanje doze UV zračenja ne doprinosi daljem smanjenju vrednosti UV_{254} i SUVA.

Tabela 9. Uticaj UV fotolize na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnim matriksima

Doza UV zračenja (mJ/cm^2)	DOC (mg/l)	UV_{254} (cm^{-1})	SUVA ($\text{l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)
Sintetički matriks			
0	5,44	0,255	4,69
600	5,40	0,219	4,06
3000	5,12	0,217	4,24
6000	5,29	0,215	4,06
Kikindska voda			
0	5,17	0,201	3,89
600	5,06	0,194	3,83
3000	5,01	0,178	3,55
6000	4,85	0,177	3,65
Temerinska voda			
0	2,06	0,050	2,43
600	2,02	0,049	2,42
3000	2,00	0,046	2,30
6000	1,96	0,041	2,11

Tretman sirove vode iz Kikinde UV zračenjem, koja je po sadržaju POM sličnih karakteristika kao sintetički matriks, daje slične rezultate kao i u slučaju sintetičkog matriksa (tabela 9, slika 21). Efikasnost UV fotolize u pogledu uklanjanja prisutne POM, izraženo preko smanjenja vrednosti DOC, UV_{254} i SUVA je veoma niska u odnosu na sirovu vodu i iznosi 2-6%, 3-12% i 1-9%, respektivno. UV tretman pokazuje slab uticaj na strukturu POM, dok je uticaj na sadržaj DOC zanemarljivo nizak.

Približno ista efikasnost UV fotolize u uklanjanju POM je zabeležena i u temerinskoj vodi, koja u svom sastavu ima 2,5 puta niži sadržaj DOC u odnosu na kikindsku vodu i sintetički matriks (tabela 13). Primenom UV zračenja postiže se smanjenje sadržaja DOC, UV_{254} i SUVA od 2-5%, 3-17% i 4-16%, respektivno, u odnosu na sirovu vodu. Pokazalo se da tretman vode UV zračenjem ne doprinosi mineralizaciji POM (smanjenje sadržaja DOC od 5% se kreće u nivou analitičke greške određivanja) čak ni primenom najveće ispitivane doze od 6000 mJ/cm^2 . Smanjenje vrednosti UV_{254} i SUVA raste sa povećanjem doze UV zračenja, što ukazuje na to da je došlo do raskidanja nezasićenih veza u molekulima POM i do blagog povećanja hidrofilitnosti.



Slika 21. Uticaj UV fotolize na vrednost DOC, UV₂₅₄ i SUVA u prirodnim i sintetičkom matriksu.

Poređenjem rezultata za efikasnost UV fotolize u uklanjanju POM različitog sastava i strukture (slika 21) može se zaključiti da se tretman pri svim ispitivanim dozama UV zračenja pokazao neefikasnim u smanjenju sadržaja DOC ($C/C_0 \sim 1$). Ova zapažanja su u saglasnosti sa prethodnim studijama (Goslan i sar. 2006; Lamsal i sar., 2011; Hua i Reckhow, 2013; Sindelar i sar., 2014) u kojima je visok procenat smanjenja sadržaja POM u vodi zabeležen samo primenom visokih doza UV zračenja (do 1110 J/cm^2), znatno većih u odnosu na doze koje se koriste u ovoj studiji. Takođe, nizak stepen smanjenja vrednosti UV₂₅₄ i SUVA ukazuje da proces UV fotolize dovodi do smanjenja sadržaja UV apsorbujućih komponenata u prirodnim vodama, međutim, vrednost SUVA pri svim ispitivanim dozama UV zračenja je $> 2 \text{ l mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, što ukazuje da POM koje zaostaju u vodi nakon tretmana čini smeša hidrofilnih i hidrofobnih komponenata, kao što je slučaj i u sirovjoj vodi.

Sumiranjem rezultata može se zaključiti da se UV tretman ($600\text{-}6000 \text{ mJ/cm}^2$) nije pokazao efikasnim za uklanjanje POM u prirodnim (podzemna voda) i sintetičkom matriksu (rastvor HA) ukoliko se samostalno primenjuje.

4.2.1.2. Uticaj UV fotolize na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u ispitivanim prirodnim vodama i sintetičkom matriksu

Uticaj UV fotolize na sadržaj prekursora DBP hlora (trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, haloetona i hlorpikrina) u ispitivanim vodenim matriksima, a u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja su prikazani u tabelama 10-12. Reaktivnost POM ka formiranju ispitivanih DBP prikazana je na slikama 22-24, kao i u Prilogu III u tabelama PIII-2 do PIII-4.

U tabeli 10 su prikazani rezultati ispitivanja uticaja različitih doza UV zračenja na sadržaj prekursora THM u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama. Iz grupe THM praćen je potencijal formiranja četiri jedinjenja: hloroforma (PFCL), bromdihlormetana (PFBDCM),

dibromhlormetana (PFDBCM) i bromoforma (PFBR). Reaktivnost POM ka formiranju THM (prikazanih kao SPFTHM) je prikazana na slici 22 (Prilog III, tabela PIII-2).

Tretman rastvora komercijalne HA primenom UV zračenja dovodi do značajnog smanjenja sadržaja prekursora THM (14-41%), pri čemu se PFTHM smanjuje sa povećanjem doze UV zračenja (tabela 10). Poznato je da su hidrofobne huminske komponente glavni prekursori THM (*Chow i sar., 2006; Chen i sar., 2008; Zhang i sar., 2009*), što i objašnjava visoke vrednosti PFTHM u rastvoru HA pre i nakon tretmana. Iako primenom UV zračenja ne dolazi do mineralizacije organske materije (tabela 9), dolazi do razgradnje određene količine visokomolekularnih struktura na manje komponente povećavajući njihov hidrofilni karakter, pri čemu se smanjuje njihova reaktivnost ka formiranju THM. Jedinjenje koje se dominantno formira je hloroform, dok se BDCM formira u tragovima (do 0,3%) verovatno kao rezultat prisustva nečistoća u primenjenom dezinfekcionom sredstvu (rastvor hipohlorita).

Tretman vode UV zračenjem je pokazao znatno nižu efikasnost u uklanjanju prekursora THM u prirodnim vodama u odnosu na sintetički matriks (tabela 10). U slučaju vode iz Kikinde, čiji sadržaj DOC je približno isti kao i kod sintetičkog matriksa, UV tretmanom se postiže smanjenje sadržaja prekursora THM od svega 3-13% u odnosu na sirovu vodu. Sa povećanjem primenjene doze UV zračenja (600-6000 mJ/cm²) smanjuje se i vrednost PFTHM. Primenom UV fotolize može doći do izmene u distribuciji MM POM, dovodeći do smanjenja broja aromatičnih komponenata visokih MM (*Frimmel, 1994*), kao glavnih prekursora THM, što samim tim rezultuje smanjenjem njihovog potencijala formiranja. Promene u ukupnom sadržaju prekursora THM nakon UV zračenja posledica su gotovo isključivo smanjenja sadržaja prekursora hloroforma (3-12%). Od bromovanih THM, detektovani su jedino prekursori BDCM čiji sadržaj u vodi tokom tretmana se kretao 8,99-11,6 µg/l (u poređenju sa 11,0 µg/l u sirovoj vodi), što je u okviru merne nesigurnosti metode.

U slučaju temerinske vode, koja sadrži POM pretežno hidrofilnog karaktera u odnosu na kikindsku vodu i sintetički matriks, tretman vode UV zračenjem dovodi do smanjenja PFTHM za 6-8% u odnosu na sirovu vodu (tabela 10). Samim tim, blagi porast hidrofilnosti koji je prouzrokovao UV fotolizom nema značajnijeg uticaja na ukupni PFTHM. Pri dozi od 6000 mJ/cm² postiže se smanjenje sadržaja prekursora hloroforma za svega 7% i ukupnih bromovanih prekursora za 16%. PFDBCM procentualno značajno raste sa povećanjem doze UV zračenja, ali ova jedinjenja se formiraju u veoma niskim koncentracijama (do 2 µg/l), tako da je njihov sadržaj u odnosu na ukupan PFTHM zanemarljivo mali. Prekursori bromoforma nakon procesa UV fotolize nisu detektovani.

Nizak stepen uklanjanja PFTHM u slučaju prirodnih matriksa može biti posledica slabog smanjenja vrednosti UV₂₅₄ (tabela 9) i blagih promena u molekularnoj distribuciji organskih materija tokom procesa. Ova zapažanja su u skladu sa zapažanjima zabeleženim u drugim studijama (*Chin i Bérubé, 2005*), gde je takođe zabeleženo da proces UV fotolize kao samostalan tretman nije efikasan u smanjenju PFTHM. Slični rezultati su bili dobijeni od strane autora *Lamsal i sar. (2011)*, koji su primenom doze zračenja od 1140 mJ/cm² postigli redukciju PFTHM od svega 15%.

Tabela 10. Uticaj UV fotolize na PFTHM u sintetičkom i prirodnim matriksima

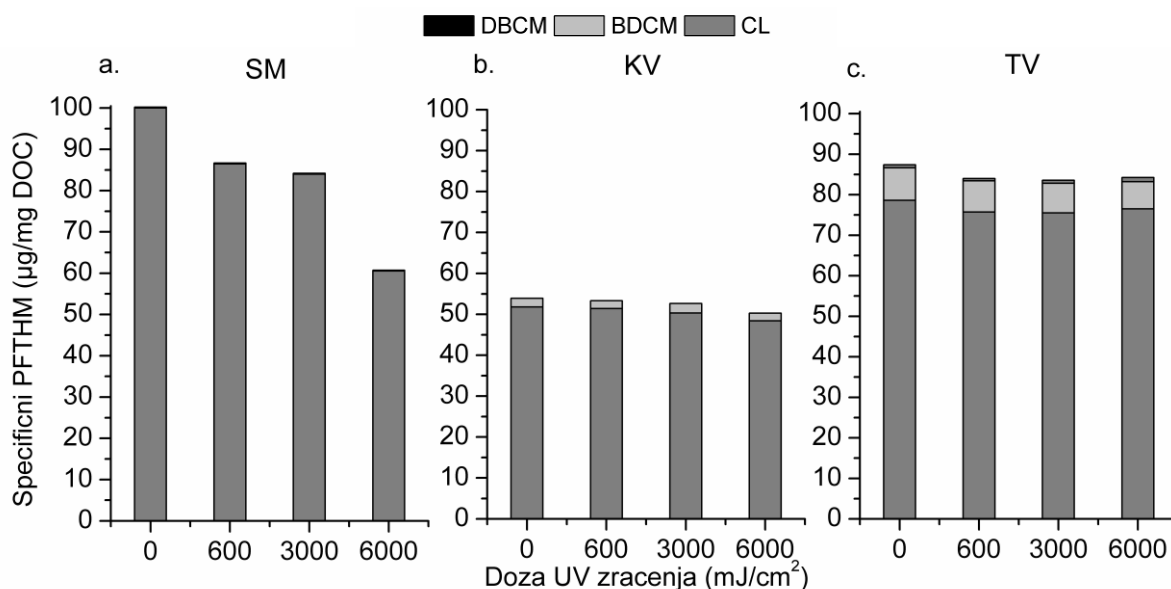
Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFTHM (µg/l)				
	PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks					
0	544	1,27	<MDL	<MDL	545
600	467	0,93	<MDL	<MDL	468
3000	430	0,98	<MDL	<MDL	431
6000	320	1,09	<MDL	<MDL	321
Kikindska voda					
0	268	11,0	<MDL	<MDL	279
600	260	9,64	<MDL	<MDL	270
3000	252	11,6	<MDL	<MDL	264
6000	235	8,99	<MDL	<MDL	244
Temerinska voda					
0	162	16,6	1,44	<MDL	180
600	153	15,6	1,18	<MDL	170
3000	151	14,6	1,53	<MDL	167
6000	150	13,1	2,03	<MDL	165

Na slici 22a, b i c je prikazan uticaj procesa UV fotolize na reaktivnost POM ka formiranju THM u rastvoru HA i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina. U netretiranoj vodi, najveća reaktivnost POM ka formiranju THM je zabeležena u rastvoru HA gde je vrednost SPFTHM iznosila 100 µg/mg DOC. Reaktivnost POM ka formiranju THM u podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina je niža u odnosu na sintetički matriks i vrednosti SPFTHM iznose 53,9 i 87,4 µg/mg DOC, respektivno.

Utvrđeno je da se u slučaju rastvora HA reaktivnost huminske kiseline ka formiranju THM značajno smanjuje sa povećanjem doze UV zračenja (slika 22a). Najveće smanjenje vrednosti SPFTHM od 39% postiže pri najvećoj primenjenoj dozi od 6000 mJ/cm². Visoko hidrofobne huminske materije pokazuju visoku reaktivnost sa hlorom ka formiranju THM, međutim, pod dejstvom UV zračenja dolazi do cepanja dvostrukih veza u molekulima HA, njihove degradacije i formiranja novih struktura koje imaju niži afinitet ka formiranju ovih DBP. Jedinjenje iz grupe THM koje se dominantno formira pri svim ispitivanim dozama zračenja je hloroform, čija koncentracija se tokom tretmana kreće u opsegu 60,7-86,7 µg PFCL/mg DOC, dok se bromovani THM nalaze u tragovima (0,17-0,20 µg PFBDCM/mg DOC).

Za razliku od huminskih komponenata visoke hidrofobnosti UV tretman gotovo da ne dovodi do promena u reaktivnosti organskih materija iz prirodnih matriksa (slika 22b i 22c). Pretpostavlja se da je nizak stepen smanjenja sadržaja SPFTHM u kikindskoj (do 7%) i temerinskoj vodi (do 4%) rezultat slabog uticaja UV zračenja na smanjenje UV₂₅₄ i slabe promene u distribuciji MM prisutnih organskih komponenata (*Lamsal i sar. 2011*). Reaktivnost POM ka formiranju THM pre i nakon UV tretmana u temerinskoj vodi su znatno veće u poređenju sa rezultatima tretirane vode iz Kikinde, što je i očekivano jer POM prisutne u temerinskoj vodi pokazuju skoro dva puta veću reaktivnost ka formiranju ovih DBP (slika 18). POM prisutne u prirodnim vodama nakon procesa UV fotolize u reakciji sa hlorom dominantno formiraju hloroform (96% KV i 90% TV), dok je specifičan sadržaj bromovanih THM znatno niži. U slučaju kikindske vode sadržaj bromovanih THM se pri svim ispitivanim

dozama UV zračenja u vodi nakon tretmana kretao oko 4% (1,85-2,31 µg PFBDCM/mg DOC), dok je u vodi iz Temerina specifični sadržaj BDCM i DBCM iznosio 9% (6,68-7,30 µg PFBDCM/mg DOC i 0,58-1,03 µg PFBDCM/mg DOC). Hidrofilni karakter POM prisutnih u temerinskoj vodi, koje su reaktivnije sa bromom nego sa hlorom, kao i veći sadržaj bromida u sirovoj vodi, doprinosi izraženijem formiranju bromovanih THM.



Slika 22. Uticaj UV fotolize na sadržaj SPFTHM u a) SM, b) KV i c) TV.

U tabeli 11 su prikazani rezultati ispitivanja uticaja procesa UV fotolize na sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina (HAA) u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama. Iz grupe HAA praćen je potencijal formiranja šest jedinjenja: monohlorosirćetne kiseline (PFMCAA), monobromsirćetne kiseline (PFMBAA), dihlorsirćetne kiseline (PFDCAA), trihlorsirćetne kiseline (PFTCAA), bromhlorsirćetne kiseline (PFBCAA) i dibromsirćetne kiseline (PFDBAA). Reaktivnost POM ka formiranju HAA (prikazanih kao SPFHAA) je prikazana na slici 23 i u tabeli PIII-3 (Prilog III).

U rastvoru komercijalne HA primena UV zračenja dovodi do značajnog smanjenja sadržaja prekursora HAA za 51-60% (tabela 11), pri čemu se najveći stepen uklanjanja postiže primenom doze UV zračenja od 3000 mJ/cm². Smanjenje PFHAA nakon procesa UV fotolize je posledica smanjenja sadržaja prekursora hlorovanih TCAA i DCAA i bromovanih BCAA i to za do 72, 36 i 52%, respektivno, dok vrednosti PFDBAA rastu sa povećanjem doze UV zračenja. Huminska kiselina predstavlja značajan prekursorski material HAA (slika 19), međutim, pretpostavlja se da je primena UV zračenja prouzrokovala strukturne promene POM ispitivanog matriksa dovodeći do nastanka intermerijera koji su manje reaktivni ka formiranju HAA. Iako proces UV zračenja ne dovodi do mineralizacije organske materije u sintetičkom matriksu, pokazao se kao veoma efikasan tretman u smanjenju sadržaja prekursora THM i HAA, samim tim se pretpostavlja da zaostala organska materija u vodi nakon tretmana predstavlja prekursore nehalogenih nusproizvoda (aldehida, karboksilnih kiselina i dr.) (Yang i sar., 2008; Wenk i sar., 2013). Jedinjenja koja se dominantno formiraju u rastvoru HA nakon tretmana i procentualno su približno podjednako zastupljeni su TCAA i DCAA, čineći oko 98% od ukupnih PFHAA. Sadržaj prekursora BCAA i DBAA u tretiranoj

vodi se kreće oko 2%, dok prekursori MCAA i MBAA nisu detektovani u sintetičkom matriksu.

Tabela 11. Uticaj UV fotolize na PFHAA u sintetičkom i prirodnim matriksima

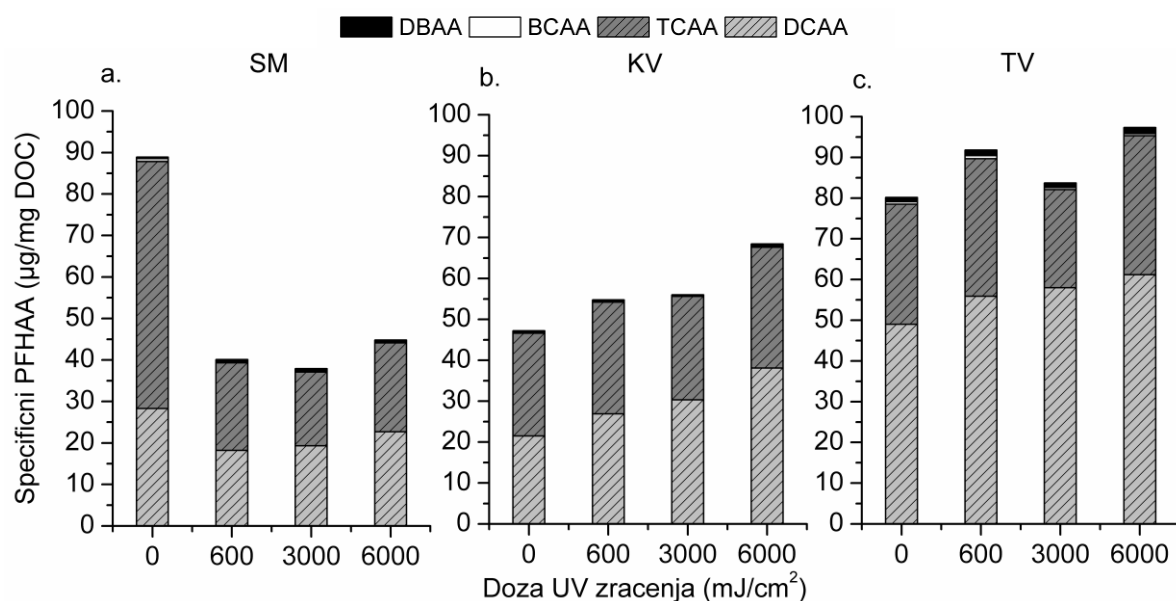
Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHAA (µg/l)						
	PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks							
0	<MDL	<MDL	154	324	4,10	1,94	484
600	<MDL	<MDL	98,5	114	1,48	2,95	217
3000	<MDL	<MDL	98,8	91,2	1,51	2,69	194
6000	<MDL	<MDL	120	113	1,05	2,73	237
Kikindska voda							
0	<MDL	<MDL	111	130	0,55	2,50	244
600	<MDL	<MDL	136	138	0,91	1,91	277
3000	<MDL	<MDL	152	127	0,80	1,38	281
6000	<MDL	<MDL	185	143	1,10	3,15	332
Temerinska voda							
0	<MDL	<MDL	101	60,8	1,21	2,25	165
600	<MDL	<MDL	113	68,4	1,46	2,72	186
3000	<MDL	<MDL	116	48,3	0,95	2,33	168
6000	<MDL	<MDL	120	66,8	0,96	3,03	191

Tretman vode UV zračenjem se pokazao veoma efikasnim u uklanjanju prekursora HAA u sintetičkom matriksu, međutim, nakon tretmana podzemnih voda primećen je porast PFHAA pri svim primenjenim dozama UV zračenja (tabela 11). U vodi sa teritorije Kikinde, iako je po sadržaju, ali ne i karakteristikama POM slična sastavu sintetičkog matriksa, vrednosti PFHAA rastu sa povećanjem doze UV zračenja za 14-36% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, što pokazuje da proces UV fotolize samostalno nije pogodan za uklanjanje prekursora HAA u ispitivanoj podzemnoj vodi. Povećanje PFHAA nakon procesa UV fotolize je najvećim delom posledica povećanja sadržaja prekursora hlorovanih halosirćetnih kiselina DCAA (23-67%) i TCAA (do 10%), koje se i dominantno formiraju čineći oko 99% ukupnog PFHAA. Takođe, tokom procesa UV fotolize zabeležen je i porast prekursora bromovanih HAA (BCAA i DBAA); međutim, sadržaj ovih jedinjenja je zanemarljivo mali u odnosu na sadržaj hlorovanih HAA (~ 1% od ukupno formiranih HAA). Pod dejstvom UV zračenja dolazi do raskidanja konjugovanih dvostrukih veza aromatičnih komponenata (koje prevladavaju u kikindskoj vodi), dovodeći do porasta hidrofилnosti, što pogoduje formiranju HAA, naročito formiranju bromovanih vrsta, što je u skladu sa zapažanjima *Bond i sar.*, 2009 i *Hong i sar.*, 2009.

Kao i u slučaju vode iz Kikinde proces UV fotolize dovodi do porasta PFHAA (za do 16%) u temerinskoj vodi u odnosu na vrednost pre tretmana (tabela 15). Povećanje PFHAA je prevashodno posledica povećanja sadržaja prekursora DCAA (do 19%) i TCAA (do 12%) koje se dominantno formiraju. Primena najveće doze UV zračenja od 6000 mJ/cm² prouzrokuje podjednako povećanje sadržaja prekursora hlorovanih i bromovanih vrsta za oko 15%. Sadržaj prekursora BCAA se tokom tretmana smanjuje za do 21%, dok sadržaj prekursora DBAA raste za do 35%, na osnovu čega se može zaključiti da povećanje hidrofилnosti POM nakon UV fotolize vodi ka porastu sadržaja prekursora di-brom

supstituisanih HAA delimično na račun smanjenja sadržaja prekursora hlor-supstituisanih HAA.

Uticaj procesa UV fotolize na reaktivnost POM ka formiranju HAA u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina, izraženo na osnovu sadržaja SPFDBP, je prikazan na slici 23a, b i c, respektivno. Reaktivnost POM ka formiranju HAA pre UV tretmana je u sintetičkom matriksu i temerinskoj vodi približno jednaka i vrednosti SPFHAA iznose 89 i 80,2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC, respektivno, dok je reaktivnost POM ka formiranju HAA u vodi iz Kikinde znatno niža i iznosi 47,2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC, respektivno.



Slika 23. Uticaj UV fotolize na sadržaj SPFHAA u a) SM, b) KV i c) TV.

Tretman sintetičkog matriksa UV zračenjem, pored smanjenja vrednosti za SPFTHM, dovodi do značajnog smanjenja vrednosti SPFHAA za oko 50% pri svim ispitivanim dozama UV zračenja (slika 23). Povećanje doze UV zračenja (600-6000 mJ/cm^2) ne dovodi do značajnog smanjenja reaktivnosti HA ka formiranju ovih DBP (37,9-44,8 μg PFTHM/mg DOC). Organska materija prisutna u vodi nakon tretmana pokazuje približno jednaku reaktivnost ka formiranju hlorovanih vrsta, TCAA i DCAA.

U prirodnim vodenim matriksima reaktivnost prisutne POM ka formiranju HAA raste sa povećanjem doze primenjenog UV zračenja (slika 23), što objašnjava visoke vrednosti PFHAA u tretiranoj vodi (tabela 11). Sa povećanjem doze UV zračenja (600-6000 mJ/cm^2) vrednost SPFHAA raste za 16-45% u kikindskoj vodi i 4-21% u vodi iz Temerina. Hidrofilne strukture POM predstavljaju značajan prekursorski materijal ove grupe jedinjenja, samim tim, sa povećanjem hidrofilnosti POM nakon UV tretmana očekivan je i porast sadržaja SPFHAA. U reakciji sa hlorom dominantno se formiraju hlorovane HAA, u tretiranoj vodi iz Kikinde su podjednako zastupljene DCAA (49-56%) i TCAA (43-50%), dok u temerinskoj vodi preovladavaju prekursori DCAA (61-69% DCAA i 29-37% TCAA). Formiranje TCAA je karakteristično za vode bogate POM pretežno hidrofobnog karaktera, kao što je to slučaj kod rastvora HA i podzemne vode iz Kikinde (Wang i sar., 2014). Udeo prekursora bromovanih HAA je znatno niži u odnosu na hlorovana jedinjenja i u kikindskoj vodi iznosi 1%, dok u temerinskoj vodi, koja sadrži veće količine bromida, iznosi oko 2%.

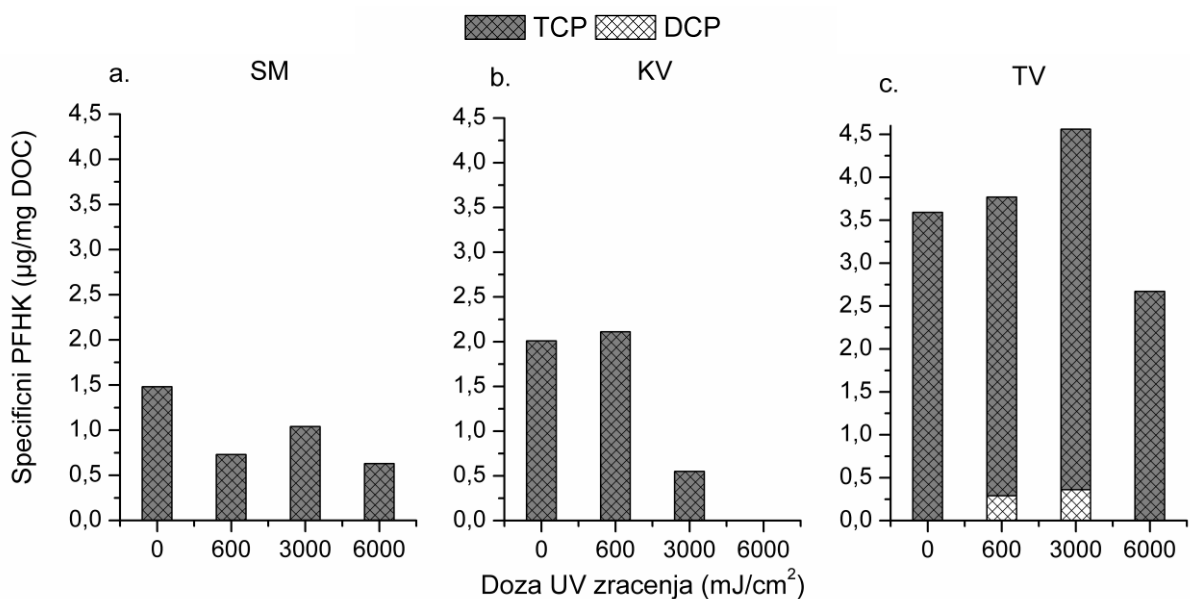
Uticaj procesa UV fotolize na sadržaj prekursora haloketona (HK) u sintetičkom i prirodnim matriksima je prikazan u tabeli 12. Iz grupe HK praćen je potencijal formiranja 1,1-dihlor-2-propanona (PFDCP) i 1,1,1-trihlorpropanona (PFTCP). Rezultati ispitivanja reaktivnosti POM ka formiranju HK u rastvoru HA i podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina su prikazani na slici 24a, b i c, respektivno i u tabeli PIII-4 (Prilog III).

Tabela 12. Uticaj UV fotolize na PFHK u sintetičkom i prirodnim i matriksima

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHK (µg/l)		
	PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks			
0	<MDL	8,05	8,05
600	<MDL	3,94	3,94
3000	<MDL	5,31	5,31
6000	<MDL	3,36	3,36
Kikindska voda			
0	<MDL	10,4	10,4
600	<MDL	10,7	10,7
3000	<MDL	2,76	2,76
6000	<MDL	/	/
Temerinska voda			
0	<MDL	7,40	7,40
600	0,58	6,44	7,03
3000	0,72	6,10	8,40
6000	<MDL	5,24	5,24

Prekursori HK se formiraju u svim ispitivanim vodenim matriksima nakon UV fotolize, ali u znatno nižim koncentracijama u odnosu na sadržaj prekursora THM i HAA (tabela 12). Ovo je i očekivano jer HK predstavljaju intermedijere razgradnje POM i daljim reakcijama sa hlorom daju THM. Tretman ispitivanih matriksa UV zračenjem dovodi do smanjenja sadržaja prekursora HK u odnosu na njihov sadržaj u netretiranoj vodi. Sadržaj ovih jedinjenja u tretiranim uzorcima je veoma nizak, samim tim povećanje doze UV zračenja ne daje značajan doprinos u uklanjanju prekursora HK. Nakon procesa UV fotolize u sintetičkom matriksu i dalje prevladavaju huminske materije visoke hidrofobnosti (SUVA > 4 l m⁻¹ mg⁻¹), koje ne predstavljaju pogodan supstrat za formiranje ovih jedinjenja. Može se uočiti da je smanjenje sadržaja prekursora TCP odgovorno za smanjenje sadržaja prekursora ukupnih HK u ispitivanim vodama. Tokom procesa UV fotolize u temerinskoj vodi je pored prekursora TCP detektovan i DCP, ali u veoma niskim koncentracijama koje su blizu MDL (0,5 µg/l).

Reaktivnost POM ka formiranju HK u netretiranim uzorcima, na osnovu specifičnog sadržaja PFHK (SPFHK), je u sintetičkom matriksu iznosila 1,47 µg/mg DOC (slika 24a), u vodi iz Kikinde 2,01 µg/mg DOC (slika 24b), dok je reaktivnost POM ka formiranju HK u temerinskoj vodi iznosila 3,59 µg/mg DOC (slika 24c).



Slika 24. Uticaj UV fotolize na sadržaj SPFHK u a) SM, b) KV i c) TV.

Utvrđeno je da proces UV fotolize pokazuje visoku efikasnost u smanjenju reaktivnosti POM pretežno hidrofobnog karaktera ka formiranju HK (slika 24). U slučaju sintetičkog matriksa primenom UV zračenja postiže se smanjenje SPFHK za do 57%, pri čemu povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na promenu reaktivnosti. U vodi iz Kikinde se reaktivnost POM ka formiranju HK značajno smanjuje, naročito primenom visokih doza UV zračenja. Pretpostavlja se da je primena UV zračenja prouzrokovala formiranje intermedijera koji učestvuju u nizu reakcija oksidacije (Frimmel, 1994), dovodeći do strukturnih promena POM pri čemu je u reakciji sa hlorom favorizovano formiranje drugih organskih DBP. Povećanje hidrofilnog karaktera POM u vodi iz Temerina nakon procesa UV zračenja rezultuje povišenim stepenom reaktivnosti ovih komponenata sa hlorom ka formiranju HK samo pri dozama UV zračenja nižim od 3000 mJ/cm². Smatra se da je primenom najveće doze UV zračenja od 6000 mJ/cm² favorizovano formiranje drugih DBP kao što su na primer HAA (reaktivnost POM ka formiranju HK se smanjuje za 26% u odnosu na reaktivnost u vodi pre tretmana).

Sadržaj prekursora HAN u ispitivanim vodenim matriksima nije detektovan, dok nakon UV fotolize prekursori HAN se mogu naći samo u prirodnim matriksima i to u veoma niskim koncentracijama od 0,21-0,82 µg/l (u granicama ili nižim od MDL; 0,56 µg DCAN/l), samim tim, rezultati uticaja tretmana na reaktivnost POM nisu prikazani. Primenom najveće doze UV zračenja od 6000 mJ/cm² u vodi iz Kikinde dolazi do formiranja prekursora DCAN u veoma niskim koncentraciji od svega 0,82 µg/l. Zaključeno je da pri ispitivanim reakcionim uslovima tretman vode UV fotolizom ne dovodi do formiranja HAN u ispitivanim vodenim matriksima sa niskim sadržajem organskog azota u svom sastavu.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da tretman vode UV zračenjem iako ne pokazuje značajnu efikasnost u smanjenju sadržaja POM, prouzrokuje značajne promene u strukturi organske materije koje utiču na njihovu reaktivnost ka formiranju DBP. Najveća efikasnost tretmana vode UV fotolizom u pogledu uklanjanja prekursora THM i HAA je postignuta u rastvoru bogatom huminskim materijama visoke hidrofobnosti (rastvor HA), dok je u prirodnim vodama koje predstavljaju smešu fulvinskih i hidrofilnih komponenata

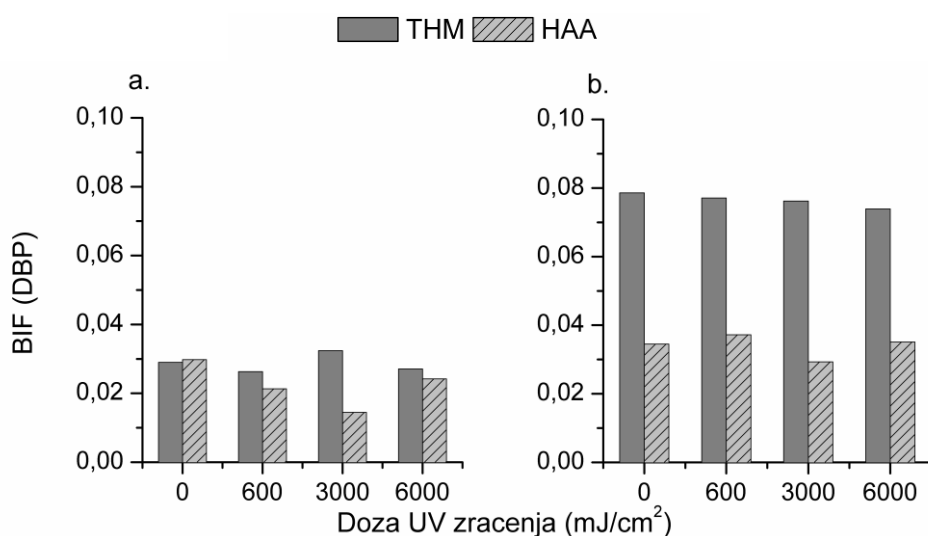
zabeležena znatno niža efikasnost u uklanjanju prekursora THM i čak porast sadržaja prekursora HAA. Prekursori HAN i HK se nakon tretmana javljaju u veoma niskim koncentracijama, koje su zanemarljivo male u odnosu na sadržaj prekursorskog materijala za THM i HAA.

Iako su sintetički matriks i voda iz Kikinde matriksi sličnih karakteristika po sadržaju prisutnih POM, koje su pretežno hidrofobnog karaktera, efekat koji primenjeni UV tretman ima na sadržaj i reaktivnost POM u ispitivanim matriksima se značajno razlikuje. Može se zaključiti da efikasnost uklanjanja prekursora DBP u vodi UV fotolizom najvećim delom zavisi od strukturalnih karakteristika POM i doze UV zračenja, a manje od sadržaja DOC. Huminske materije lakše bivaju razgrađene pod dejstvom UV zračenja u poređenju sa fulvinskim materijama prisutnim u prirodnim vodama, što utiče na smanjenje njihove reaktivnosti sa hlorom ka formiranju DBP.

4.2.1.3. Step en inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon procesa UV fotolize

Praćenje potencijala formiranja bromovanih DBP nakon tretmana je od izuzetnog značaja i sa toksikološkog aspekta, jer se pouzdano zna da su bromovana jedinjenja znatno toksičnija od svojih hlorovanih analoga (Plewa i sar., 2004a), tako da ova jedinjenja zaslužuju posebnu pažnju kada se radi o pripremi zdravstveno bezbedne vode za piće.

Bromovana jedinjenja koja se nakon hlorisanja formiraju u sirovoj podzemnoj vodi iz Kikinde i Temerina, kao i u vodi prethodno tretiranoj UV zračenjem, su bromovani THM i HAA. Na slici 25 (tabela PIII-5, Prilog III) je prikazan uticaj procesa UV fotolize na vrednosti BIF za THM i HAA u vodama iz a) Kikinde i b) Temerina.



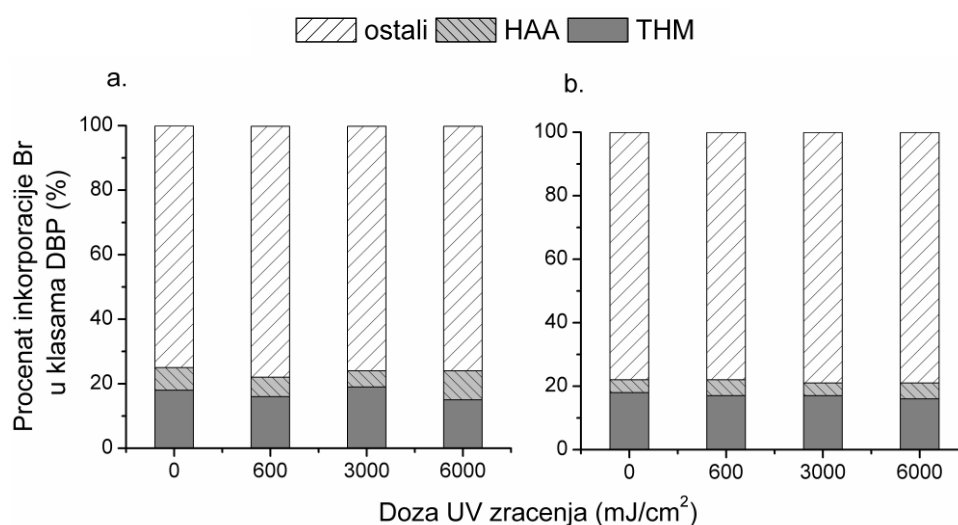
Slika 25. Uticaj UV fotolize na vrednosti BIF za THM i HAA u a) KV i b) TV.

Generalno, nizak nivo raspoloživog bromida prisutnog u sirovim podzemnim vodama rezultuje niskim vrednostima potencijala formiranja bromovanih DBP, a samim tim i niskim vrednostima BIF za THM i HAA (slika 25). Vrednosti BIF za THM i HAA u sirovoj vodi iz Kikinde su približno jednaki i iznose 0,0290 i 0,0298, respektivno (slika 25a). Iako je procentni sadržaj bromovanih THM (4% od ukupnih THM) znatno veći u odnosu na sadržaj bromovanih HAA (1% od ukupnih HAA), BIF vrednosti za THM i HAA su približno jednake iz razloga što bromovani THM čine monobrom-THM, dok bromovane HAA čine dibrom-supstituisane vrste.

U sirovoj vodi iz Temerina vrednosti BIF za THM i HAA su znatno veće u odnosu na vrednosti zabeležene u vodi iz Kikinde i iznose 0,0786 i 0,0345, respektivno (slika 25b). Veće BIF vrednosti u temerinskoj vodi su rezultat većih koncentracija raspoloživog bromida u vodi, a samim tim i veće zastupljenosti prekursora bromovanih vrsta THM i HAA (10% i 2%, respektivno). Veći udeo prekursora bromovanih THM u odnosu na HAA rezultuje i dva puta većim vrednostima BIF u sirovoj vodi.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 25a može se uočiti da primena UV fotolize (600-6000 mJ/cm²) nema značajnijeg uticaja na vrednosti BIF za THM u vodi iz Kikinde, izuzev pri srednjoj dozi od 3000 mJ/cm², kada dolazi do blagog porasta vrednosti, kao rezultat povećanja zastupljenosti BDCM. Međutim, pri istoj dozi UV zračenja dolazi do smanjenja BIF za HAA za 51%, dok se daljim povećanjem doze zračenja vrednost BIF ne menja u odnosu na sirovu vodu. U vodi iz Temerina tretman vode UV zračenjem ne dovodi do promena BIF vrednosti za THM i HAA (slika 25b). Dobijeni rezultati ukazuju da tretman vode UV zračenjem (600-6000 mJ/cm²) ne doprinosi formiranju prekursora bromovanih vrsta DBP u ispitivanim podzemnim vodama, u odnosu na sirovu vodu.

Da bi se odredila distribucija broma u ispitivanim vodenim matriksima neophodno je analizirati maseni bilans broma u svakoj od grupa DBP. Na slici 26 je prikazan maseni bilans broma u vodi iz a) Kikinde i b) Temerina pre i nakon UV tretmana. Sumirani rezultati su prikazani i u Prilogu III tabela PIII-6.



Slika 26. Uticaj UV fotolize na maseni bilans broma u odabranim klasama DBP u a) KV i b) TV.

Ukupni procentni udeo bromovanih DBP, izražen preko procentnog sadržaja doprinosa bromida, u sirovoj vodi iz Kikinde iznosi 25% od ukupnog sadržaja bromida ($0,03 \pm 0,01$ mg/l, tabela 11) i izračunava se kao suma bromovanih THM i HAA (18 i 7% Br, respektivno). Udeo bromovanih DBP u temerinskoj vodi je nešto niži i iznosi 22% (18% Br za THM i 4% Br za HAA) od ukupnog sadržaja bromida u sirovoj vodi ($0,05 \pm 0,01$ mg/l, tabela 11). Ovi rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Krasner i sar.* (2006) koji ukazuju da se procentni udeo ukupnog organskog bromida koji je odgovoran za izgradnju poznatih halogenih DBP kreće u opsegu 6-58% Br.

Tretman vode UV zračenjem nema značajan uticaj na distribuciju bromovanih DBP. Sa povećanjem doze UV zračenja u kikindskoj i temerinskoj vodi ne dolazi do značajnijih promena u ukupnom sadržaju bromovanih DBP.

4.2.2. Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi

Uticaj procesa ozonizacije na sadržaj POM ispitan je na vodama različitog sastava u pogledu sadržaja i strukture POM, u rastvoru komercijalne HA kao model supstance POM (sintetički matriks) i u podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina (prirodni matriks). Primenjene doze ozona tokom tretmana su se kretale u opsegu 0,5-3,0 mg O₃/mg DOC.

4.2.2.1. Uticaj procesa ozonizacije na ukupan sadržaj organskih materija u sintetičkom i prirodnim matriksima

Uticaj procesa ozonizacije na sadržaj POM u rastvoru HA i ispitanjoj podzemnoj vodi sa teritorije Kikinde i Temerina kvantifikovan je merenjem vrednosti UV apsorpcije na 254 nm, DOC i SUVA, a rezultati su prikazani u tabeli 13 i na slici 27. Svi rezultati su prikazani i u Prilogu III, tabela PIII-7.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 13 i na slici 27 može se zaključiti da se tretman vode ozonom pokazao kao znatno efikasniji u uklanjanju prisutnih POM u svim ispitanim vodenim matriksima, u poređenju sa UV fotolizom (tabela 9).

U slučaju sintetičkog matriksa ozonizacijom se postiže visok stepen uklanjanja POM, što pokazuje visok procenat smanjenja vrednosti DOC (16-32%), UV₂₅₄ (69-92%) i SUVA (63-89%) u odnosu na sadržaj u netretiranoj vodi (tabela 9). Povećanje primenjene doze ozona (sa 0,5 na 1,0 mg O₃/mg DOC) rezultuje povećanjem efikasnosti procesa ozonizacije u pogledu smanjenja sadržaja POM, dok dalji porast doze ozona na 3,0 mg O₃/mg DOC ne dovodi do značajnijeg povećanja efikasnosti procesa. Može se uočiti da je nakon tretmana vode ozonom smanjenje sadržaja DOC znatno niže u odnosu na smanjenje UV₂₅₄, što ukazuje na to da je došlo do raskidanja nezasićenih veza u molekulima POM uz minimalnu mineralizaciju. Vrlo je verovatno da je ozon reagovao sa aromatičnim hidrofobnim strukturama huminske kiseline prevodeći ih u karboksilne hidrofilne POM (*Hua i Reckhow, 2013*), odnosno u molekule manjih molekulskih masa koje ne apsorbuju zračenje na datoj talasnoj dužini. Novonastali intermedijeri su stoga manje podložni napadima molekulskog ozona i OH[•], koji nastaju kao rezultat dekompozicije ozona, i zbog toga ne mogu biti u potpunosti mineralizovani (*Sanly i sar., 2007; Matilainen i Sillanpää, 2010*). Ovu

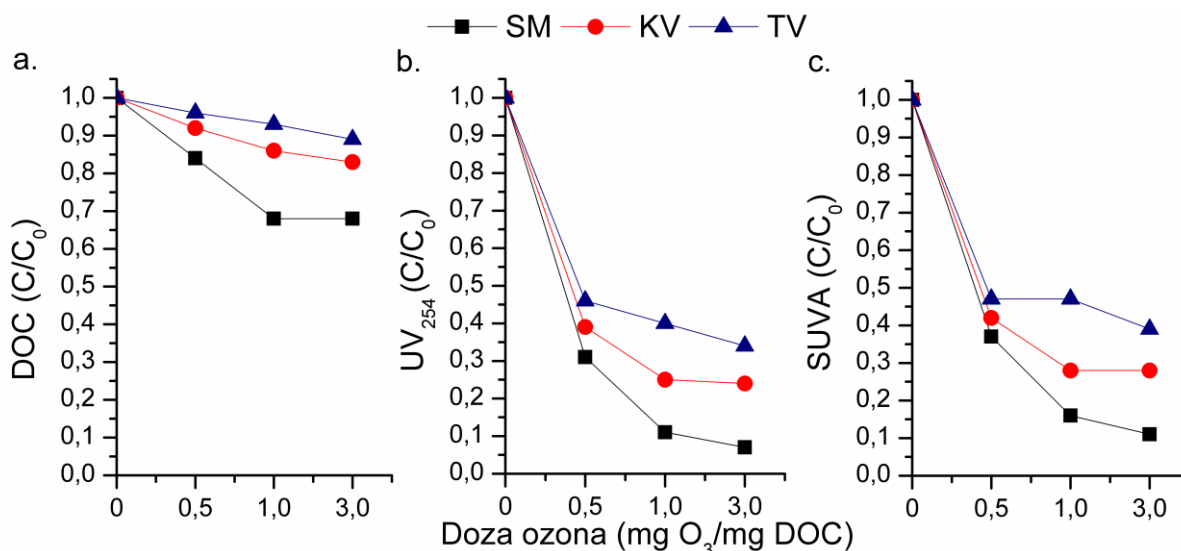
konstataciju da nakon tretmana vode ozonom raste sadržaj hidrofилnih organskih komponenata niskih MM potvrđuje i vrednost SUVA koja opada sa povećanjem doze ozona i iznosi manje od $2,0 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ pri svim reakcionim uslovima procesa ozonizacije.

Tabela 13. Uticaj ozonizacije na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnim matriksima

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	DOC (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (l m ⁻¹ mg ⁻¹)
Sintetički matriks			
0	5,44	0,255	4,69
0,5	4,58	0,080	1,75
1,0	3,70	0,028	0,76
3,0	3,74	0,020	0,53
Kikindska voda			
0	5,17	0,201	3,89
0,5	4,74	0,078	1,64
1,0	4,46	0,050	1,11
3,0	4,31	0,048	1,11
Temerinska voda			
0	2,06	0,050	2,43
0,5	1,98	0,023	1,16
1,0	1,93	0,020	1,04
3,0	1,83	0,017	0,93

Tretman sirove vode iz Kikinde ozonom, daje slične rezultate kao i u slučaju sintetičkog matriksa. Ozonizacijom sirove kikindske vode postiže se značajan stepen smanjenja sadržaja POM, izraženo preko vrednosti DOC, UV₂₅₄ i SUVA od 8-17%, 61-76% i 57-71%, respektivno, u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi. Reaktivnost ozona sa POM u kikindskoj vodi prati isti trend kao i u slučaju sintetičkog matriksa, sa povećanjem primenjene doze ozona dolazi do povećanja efikasnosti procesa u pogledu uklanjanja POM. Najveći deo UV apsorbujućih komponenata se razgrađuje još pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC, dok dalji porast doze ozona ne doprinosi značajnoj efikasnosti procesa.

U toku tretmana temerinske vode ozonom (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) smanjenje vrednosti parametara DOC, UV₂₅₄ i SUVA tokom procesa iznosi 4-11%, 18-65% i 54-62%, respektivno, pri čemu stepen uklanjanja POM raste sa povećanjem doze ozona. Može se zaključiti da je primenom ozonizacije stepen uklanjanja POM u vodi iz Temerina znatno niži nego u vodi iz Kikinde na osnovu rezultata svih ispitivanih parametara, što potvrđuje konstataciju da se ozonom efikasnije uklanjaju aromatične strukture POM visoke hidrofobnosti (*Lamsal i sar., 2011; Yang i sar., 2012; Wang i sar., 2014*). Najveće smanjenje vrednosti ispitivanih parametara zabeleženo je pri najvećoj primenjenoj dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC.



Slika 27. Uticaj procesa ozonizacije na vrednost a) DOC, b) UV₂₅₄ i c) SUVA u sintetičkom i prirodnim matriksima.

Autori koji su se bavili ispitivanjem uticaja ozonizacije na sadržaj POM u vodama su došli do sličnih zapažanja, odnosno da tokom ozonizacije sirove vode dolazi do značajnog smanjenja UV₂₅₄ apsorpcije sa minimalnom mineralizacijom (Frimmel i sar., 2000; Lamsal i sar., 2011). Takođe, ispitivanjem uticaja ozonizacije (0,1-0,9 mg O₃/mg DOC) na sadržaj POM u vodi sa teritorije Zrenjanina zabeleženi su slični rezultati (smanjenje 2-10% DOC, do 45% UV₂₅₄) (Tubić, 2010). Primenom većih doza ozona (0,4-3,0 mg O₃/mg DOC) raste i efikasnost smanjenja DOC i UV₂₅₄ u istoj ispitivanoj vodi (10-25% i 36-69%, respektivno) (Molnar, 2011).

Može se zaključiti da se proces ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) pokazao kao veoma efikasan tretman u uklanjanju POM kod svih ispitivanih matriksa. Efikasnost procesa je veća u matriksima koji sadrže aromatične komponente visoke hidrofobnosti i raste sa povećanjem primenjene doze ozona. U svim ispitivanim matriksima primenom ozona zabeleženo je veće smanjenje vrednosti UV₂₅₄ u poređenju sa smanjenjem sadržaja DOC, što ukazuje da tokom ozonizacije dolazi do oksidacije konjugovanih dvostrukih veza u molekulima POM sa minimalnom mineralizacijom.

4.2.2.2. Uticaj ozonizacije na sadržaj prekursora DBP u sintetičkom i prirodnim matriksima

Uticaj procesa ozonizacije na sadržaj prekursora DBP (THM, HAA, HK, HAN i CP) u rastvoru komercijalne HA i podzemnim vodama sa teritorije opštine Kikinda i Temerinje prikazan u tabelama 14-16, respektivno. Promene reaktivnosti POM ka formiranju odabranih grupa DBP tokom ozonizacije u ispitivanim vodenim matriksima, izražene kao SPFDDBP, su prikazane na slikama 28-30. Svi dobijeni rezultati prikazani su u Prilogu III tabele PIII-8 do PIII-10.

Srednje vrednosti merenja PFTHM pre i nakon ozonizacije za četiri praćena jedinjenja iz grupe THM, kao i za ukupne THM, prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14. Uticaj ozonizacije na PFTHM u sintetičkom i prirodnim matriksima

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	PFTHM (µg/l)				
	PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks					
0	544	1,27	<MDL	<MDL	545
0,5	359	0,75	<MDL	<MDL	360
1,0	133	<MDL	<MDL	<MDL	133
3,0	178	1,98	<MDL	<MDL	180
Kikindska voda					
0	268	11,0	<MDL	<MDL	279
0,5	248	13,4	<MDL	<MDL	261
1,0	208	9,03	<MDL	<MDL	217
3,0	163	10,4	<MDL	<MDL	173
Temerinska voda					
0	162	16,6	1,44	<MDL	180
0,5	130	15,7	1,82	<MDL	148
1,0	124	15,8	2,05	<MDL	142
3,0	117	13,9	<MDL	<MDL	131

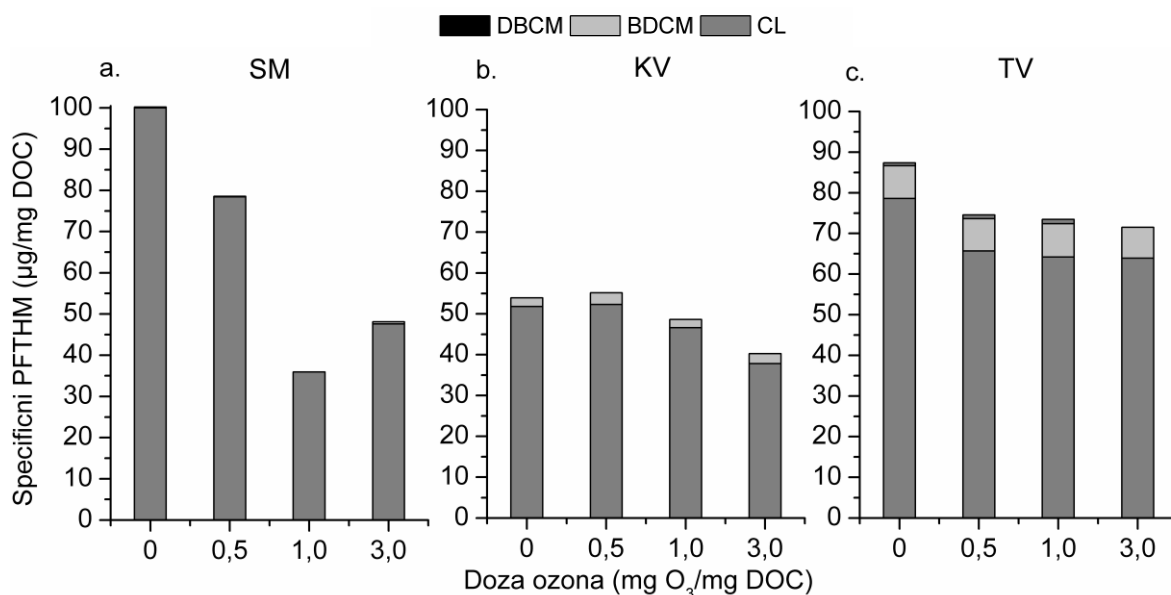
Huminske komponente predstavljaju glavni prekursorski materijal THM, što i pokazuju visoke vrednosti PFTHM u sintetičkom matriksu (tabela 5). Primenom procesa ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) postiže se značajno smanjenje sadržaja POM u rastvoru HA (tabela 13), a samim tim i smanjenje PFTHM (34-76%) u odnosu na sadržaj u netretiranoj vodi (tabela 14). Procesom ozonizacije može se efikasno smanjiti produkcija THM u vodama sa SUVA vrednosti većom od 2 lmg⁻¹m⁻¹ (Yang i sar., 2012; Wang i sar., 2014), što je u skladu sa dobijenim rezultatima. Najveći stepen smanjenja prekursora THM postiže se primenom doze ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC od 76%, dok sa daljim povećanjem doze ozona efikasnost procesa se smanjuje. Visoke doze ozona, pored toga što deluju na hidrofobnu frakciju POM i dovode do eliminisanja reaktivnih nukleofilnih mesta na molekulima POM pogodnih za supstituciju hlorom i formiranje THM, mogu stupati u reakciju sa hidrofilnom frakcijom POM dovodeći do njene aktivacije (Galapate i sar., 2001). Samim tim, može se pretpostaviti da se primenom najviše doze ozona simultano odvija razgradnja postojećeg prekursorskog materijala, kao i formiranje novog prekursorskog materijala THM. Smanjenje PFTHM nakon oksidacionog tretmana je dominantno rezultat smanjenja sadržaja prekursora hloroforma, dok se bromovane vrste nalaze u tragovima (< 0,5% ukupnih PFTHM).

Primenom procesa ozonizacije u tretmanu kikindske vode postiže se značajno smanjenje PFTHM (7-38% ukupnih PFTHM) u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi (tabela 14). Sa povećanjem primenjene doze ozona (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) raste i efikasnost ozonizacije u pogledu smanjenja PFTHM. Međutim efikasnost procesa je dvostruko niža u poređenju sa rezultatima dobijenim za sintetički matriks, što ukazuje na to da se huminske komponente u reakciji sa ozonom lakše degradiraju u odnosu na fulvinske komponente prisutne u podzemnoj vodi. Smanjenje sadržaja prekursora THM tokom ozonizacije posledica je oksidacije POM, koja se u baznoj sredini (pH 8) odigrava kombinovanim mehanizmom oksidacije selektivnim reakcijama molekulskog ozona i slobodnih radikala generisanih iz ozona (Yang i sar., 2007; Rosal i sar., 2010; Molnar, 2011). Smanjenje PFTHM u vodi je rezultat smanjenja sadržaja prekursora hloroforma za 8-39%, u zavisnosti od primenjene doze ozona. Od bromovanih THM se formira jedino BDCM, čiji sadržaj se ne menja drastično

tokom tretmana i čini 4-6% od ukupnih PFTHM. Slični rezultati su dobijeni u studiji *Molnar* (2011) gde je tretiranjem sirove vode sa visokim sadržajem POM (DOC 10 mg C/l) ozonom (0,4-3,0 mg O₃/mg DOC) postignuto smanjenje PFTHM za do 48%, dok je zabeležen porast sadržaja prekursora bromovanih THM nakon ozonizacije. Do sličnih rezultata da se primenom ozona značajno može smanjiti sadržaj prekursora THM su došli *Mao i sar.* (2014).

Ozoniranjem temerinske vode u kojoj preovladavaju POM hidrofilnog karaktera, postižu se nešto slabiji rezultati u pogledu smanjenja sadržaja prekursora THM u odnosu na vodu iz Kikinde (tabela 14). U zavisnosti od primenjene doze ozona postiže se smanjenje PFTHM za 18-27% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, pri čemu efikasnost procesa raste sa povećanjem doze ozona. Pretpostavlja se da tokom ozonizacije dolazi do razgradnje aromatičnih fulvinskih komponenata u alifatične hidrofilne komponente (SUVA~1 l mg⁻¹m⁻¹), koje ne predstavljaju pogodan supstrat za formiranje ovih DBP. Smanjenje vrednosti PFCL, kao jedinjenja iz grupe THM koje se dominantno formira nakon tretmana, u zavisnosti od primenjene doze ozona iznosi 20-28% i u velikoj meri utiče na promenu vrednosti ukupnih PFTHM. Pri nižim dozama ozona (0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC) dolazi do konverzije monobrom- u dibrom- supstituisane THM; odnosno, pri datim reakcionim uslovima PFBDCM se smanjuje za 5-16%, dok PFDBCM rastu za do 42%. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima prethodnih studija da tretman vode ozonom povećava produkciju bromovanih vrsta, kao rezultat porasta hidrofilnosti POM (kao komponenata reaktivnijih sa bromom nego sa hlorom) (*Uyak i Toroz, 2007; Wert i sar., 2007*). Pri najvećoj dozi ozona ne dolazi do formiranja bromovanih THM, već se raspoloživi bromid troši na formiranje drugih bromovanih DBP, kao što su bromovani HAN i bromat.

Uticaj doze ozona na sadržaj SPFTHM u sintetičkom matriksu i vodama iz Kikinde i Temerina je prikazan na slici 28a, b i c, respektivno, i u Prilogu III tabela PIII-9. Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da tretman vode ozonom dovodi do smanjenja sadržaja SPFTHM u sva tri ispitivana matriksa, pri čemu se najveći stepen smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju THM postiže ozonizacijom sintetičkog matriksa.



Slika 28. Uticaj ozonizacije na sadržaj SPFTHM u a) SM, b) KV i c) TV.

Proces ozonizacije dovodi do smanjenja reaktivnosti HA ka formiranju THM u sintetičkom matriksu pri svim ispitivanim reakcionim uslovima (za 24-64%), pri čemu se najbolji rezultati postižu pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC. Daljim povećanjem doze ozona se smanjuje efikasnost procesa u cilju smanjenja sadržaja SPFTHM. Obzirom da hidrofilne materije mogu biti značajni prekursori THM, pretpostavlja se da je primenom najveće doze ozona došlo do strukturnih promena HA ispitivanog matriksa dovodeći do formiranja visoko reaktivnih intermedijera, koji pokazuju veću reaktivnost ka formiranju THM. Do sličnih zaključaka su došli i drugi autori (*Chiang i sar., 2002; Treguer i sar., 2010*).

U slučaju prirodnih matriksa, koje predstavljaju smešu POM hidrofilnih i hidrofobnih fulvinskih komponenata, ozonizacijom se postiže znatno niži stepen smanjenja SPFTHM u odnosu na sintetički matriks koga čine visoko hidrofobne huminske materije (slika 28b i 28c). Najveće smanjenje reaktivnosti POM ka formiranju THM u vodi iz Kikinde se postiže primenom najveće doze ozona (3,0 mg O₃/mg DOC) i iznosi 26%. Primena nižih doza ozona ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju THM. U vodi iz Temerina ozonizacijom se postiže smanjenje SPFTHM za do 18% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi i to pri dozi od 0,5 mg O₃/mg DOC. Dalje povećanje doze ozona (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) ne doprinosi daljem smanjenju SPFTHM. Nizak stepen smanjenja SPFTHM u prirodnim matriksima može biti rezultat inhibicije reakcije dekompozicije ozona u OH[•], u uslovima visokog alkaliteta prirodnih matriksa (tabele 6 i 7), pri čemu se favorizuje oksidacija POM molekulskim ozonom. Reaktivnost POM ka formiranju bromovanih THM je znatno veća u temerinskoj vodi (7,60-8,18 µg PFBDCM/mg DOC; 0,92-1,06 µg PFDBCM/mg DOC) u odnosu na vodu iz Kikinde (2,02-2,82 µg PFBDCM/mg DOC). Primenom najveće ispitivane doze ozona u temerinskoj vodi, nasuprot očekivanjima, smanjuje se udeo bromovanih SPFTHM, pri čemu se pretpostavlja da se većina raspoloživog bromida troši na formiranje bromata, što je ispitivanjima i potvrđeno (slika 31).

Rezultati procene efikasnosti procesa ozonizacije u uklanjanju prekursora HAA iz sintetičkog matriksa i podzemnih voda sa teritorije Kikinde i Temerina su prikazani u tabeli 15.

U zavisnosti od primenjene doze ozona, tretman sintetičkog matriksa ozonom dovodi do značajnog smanjenja sadržaja prekursora HAA za 68-80% u odnosu na netretiranu vodu (tabela 15). Stepem uklanjanja prekursora HAA raste sa povećanjem doze ozona sa 0,5 na 1,0 mg O₃/mg DOC, kada se postiže najveća efikasnost procesa. Daljim povećanjem doze ozona na 3,0 mg O₃/mg DOC efikasnost procesa se smanjuje. U uslovima primene najveće doze ozona dolazi do oksidacije HA i njene degradacije na hidrofilne komponente (SUVA 0,53 l m⁻¹mg⁻¹), koje doprinose formiranju HAA nakon hlorisanja. Smanjenje PFHAA nakon ozonizacije je posledica smanjenja sadržaja prekursora TCAA, DCAA i BCAA za 72-88%, respektivno, dok vrednosti PFDBAA rastu sa povećanjem doze ozona. Porast hidrofilnosti POM nakon ozonizacije (SUVA < 1 l m⁻¹mg⁻¹) pogoduje formiranju HAA (*Bond i sar., 2009; Hong i sar., 2009*), a naročito formiranju bromovanih vrsta, tako da se sa povećanjem doze ozona bromhlor-HAA transformišu u dibrom-HAA.

U podzemnoj vodi iz Kikinde efikasnost procesa ozonizacije je slabija u odnosu na efikasnost postignutu u sintetičkom matriksu, postignuto je smanjenje ukupnih PFHAA za 25-42% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi (tabela 15). Kao i u slučaju THM, tretman vode ozonom može u značajnoj meri smanjiti sadržaj prekursora HAA u zavisnosti od primenjene doze ozona i strukture prisutnih POM. Smanjenje PFHAA posledica je smanjenja PFTCAA za 55-84%, dok se vrednost za PFDBAA smanjuje jedino primenom najveće doze ozona (za 27%). Smatra se da se sa povećanjem hidrofilnosti POM tokom oksidacionog tretmana

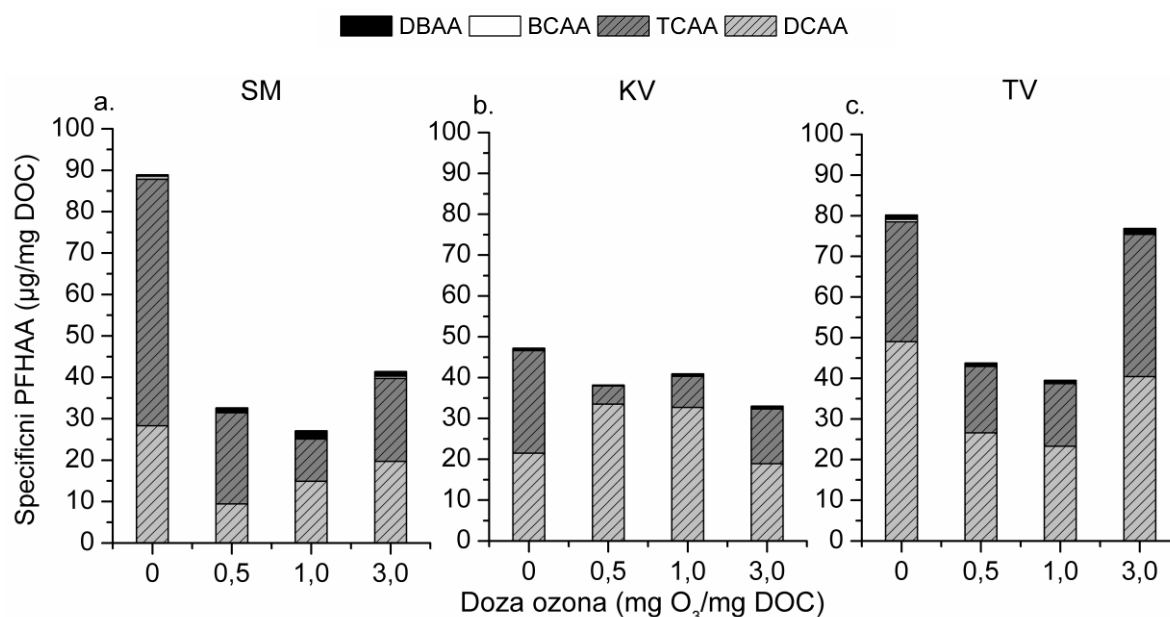
prekursorski materijal TCAA transformiše u prekursore DCAA. Prethodne studije su pokazale da usled hlorisanja vode, fenolne hidroksilne grupe teže ka formiranju trihalogen-supstituisane HAA, dok karboksilne i alkoholne hidroksil grupe teže ka formiranju dihalogen-supstituisane HAA (Li i sar., 2011). Jedinjenja koja se dominantno formiraju u ozoniranoj kikindskoj vodi su hlorovane HAA (DCAA i TCAA), što je u saglasnosti sa literaturom (Buchanan i sar., 2006). Sa povećanjem doze ozona (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) sadržaj prekursora ukupnih hlorovanih HAA se smanjuje za 25-42% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Prekursori bromovanih HAA su zastupljeni u znatno nižim koncentracijama i njihov sadržaj se smanjuje tokom tretmana pri nižim dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC za 63 i 11%, respektivno.

Tabela 15. Uticaj ozonizacije na PFHAA u sintetičkom i prirodnim matriksima

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	PFHAA (µg/l)						
	PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks							
0	<MDL	<MDL	154	324	4,10	1,94	484
0,5	<MDL	<MDL	43,2	101	1,08	4,39	150
1,0	<MDL	<MDL	55,0	37,7	1,23	6,10	100
3,0	<MDL	<MDL	73,9	74,9	2,19	4,22	155
Kikindska voda							
0	<MDL	<MDL	111	130	0,55	2,50	244
0,5	<MDL	<MDL	159	21,0	0,16	0,98	181
1,0	<MDL	<MDL	146	34,0	0,14	2,58	183
3,0	<MDL	<MDL	81,4	58,0	0,29	2,81	142
Temerinska voda							
0	<MDL	<MDL	101	60,8	1,21	2,25	165
0,5	<MDL	<MDL	52,7	32,3	0,23	1,52	86,7
1,0	<MDL	<MDL	45,0	29,7	0,32	1,20	76,2
3,0	<MDL	<MDL	73,9	64,0	0,60	2,04	141

Nasuprot očekivanjima, ozonizacijom temerinske vode postiže se veća efikasnost u pogledu smanjenja PFHAA u odnosu na kikindsku vodu, iako preovladavaju POM hidrofилnog karaktera, koje pogoduju formiranju ovih DBP (Bond i sar., 2009; Hong i sar., 2009). Primena nižih doza ozona (0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC) smanjuje PFHAA za oko 50%, kao rezultat parcijalne oksidacije fulvinskih komponenata u reakciji sa ozonom (Treguer i sar., 2010; Molnar i sar., 2013). Međutim, dalje povećanje doze ozona (3,0 mg O₃/mg DOC) smanjuje efikasnost procesa ozonizacije na 15%. Ozon je jak elektrofilni agens i pri visokim dozama može dovesti do promena strukture POM i formirati nove znatno reaktivnije prekursore ovih DBP. Tokom ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) dolazi do smanjenja sadržaja prekursora kako hlorovanih, tako i mono- i dibrom-HAA (27-55% PFDCAA, do 51% PFTCAA, 50-81% PFBCAA i 9-47% PFDBAA) u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Iako potencijal formiranja ukupnih bromovanih vrsta opada tokom ozonizacije za 24-56%, njihova zastupljenost iznosi svega 2% od ukupnog PFHAA i ne menja se tokom tretmana, što ukazuje na to da se raspoloživi bromidi troše na formiranje drugih bromovanih DBP, kao što je npr. bromat. Rezultati prethodnih studija potvrđuju da se ozonizacijom značajno može smanjiti PFHAA (Chin i Bérubé, 2005; Lamsal i sar., 2011).

Uticaj tretmana vode ozonom na sadržaj SPFHAA u sintetičkom matriksu i vodama iz Kikinde i Temerina je prikazan na slici 29a, b i c, respektivno i u Prilogu III tabela PIII-9. Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da se u vodenim matriksima u kojima je prisutna POM različite hidrofilnosti/hidrofobnosti, u zavisnosti od primenjene doze ozona značajno može smanjiti reaktivnost POM sa hlorom ka formiranju HAA. Takođe, uticaj primenjenih doza ozona na reaktivnost POM ka formiranju HAA pokazuje veliku relativnu sličnost kao kod reaktivnosti ka formiranju THM (slika 28), naročito kod prirodnih matriksa.



Slika 29. Uticaj ozonizacije na sadržaj SPFHAA u a) SM, b) KV i c) TV.

Primena procesa ozonizacije dovodi do značajnog smanjenja reaktivnosti huminske kiseline ka formiranju HAA (slika 29). Primenom nižih doza ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC se postiže približno jednaka efikasnost procesa u pogledu smanjenja sadržaja SPFHAA. Najveći stepen smanjenja SPFHAA u odnosu na netretiranu vodu od 70% se postiže primenom doze ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC, dok se daljim povećanjem doze ozona efikasnost procesa smanjuje na 55%. Smanjenje sadržaja SPFHAA nakon procesa ozonizacije je u najvećem stepenu posledica smanjenja specifičnog sadržaja prekursora TCAA i DCAA, kao jedinjenja koja se dominantno formiraju, za čak do 83 i 67%, respektivno. Usled nedostatka bromida u sintetičkom matriksu, specifičan sadržaj prekursora bromovanih HAA je zanemarljivo nizak u odnosu na sadržaj hlorovanih vrsta, međutim, može se uočiti da nakon ozonizacije raste tendencija HA ka formiranju prekursora dibrom-supstituisanih HAA.

U kikindskoj vodi reaktivnost prisutne POM ka formiranju HAA se smanjuje tokom primenjenog oksidacionog procesa (slika 29), u odnosu na reaktivnost POM u sirovoj vodi. U zavisnosti od primenjene doze ozona vrednost SPFHAA opada za 13-30%, pri čemu su najbolji rezultati postignuti pri najvećoj dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC. U reakciji sa hlorom dominantno se formiraju hlorovane HAA, od kojih u tretiranoj vodi preovladavaju DCAA (57-88% od ukupnih SPFHAA). POM prisutna u vodi iz Temerina prati isti trend nakon tretmana ozonom kao i HA prisutna u sintetičkom matriksu. Primenom doza ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC se postiže značajno smanjenje SPFHAA za do 51%, dok primena najveće

doze ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC gotovo da ne dovodi do promena sadržaja prekursora HAA u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Pretpostavlja se da pri visokim dozama ozona dolazi do promena u strukturi POM pri čemu se istovremeno odvija degradacija i ponovno formiranje prekursorskog materijala HAA, šta kao rezultat ima visoke vrednosti SPFHAA. Smanjenje sadržaja SPFHAA primenom nižih doza ozona, kao i u slučaju vode iz Kikinde, je prevashodno rezultat smanjenja sadržaja prekursora DCAA (do 52%) i TCAA (do 48%), dok je udeo bromovanih vrsta zanemarljivo nizak u odnosu na hlorovane HAA i u zavisnosti od primenjene doze ozona se smanjuje za 14-54%.

U tabeli 16 prikazani su rezultati uticaja procesa ozonizacije na sadržaj prekursora HK u sintetičkom i prirodnim matriksima, u zavisnosti od primenjene doze ozona. Iz grupe HK su u ispitivanim vodenim matriksima detektovani jedino prekursori TCP.

Tabela 16. Uticaj ozonizacije na PFHK u sintetičkom i prirodnim matriksima

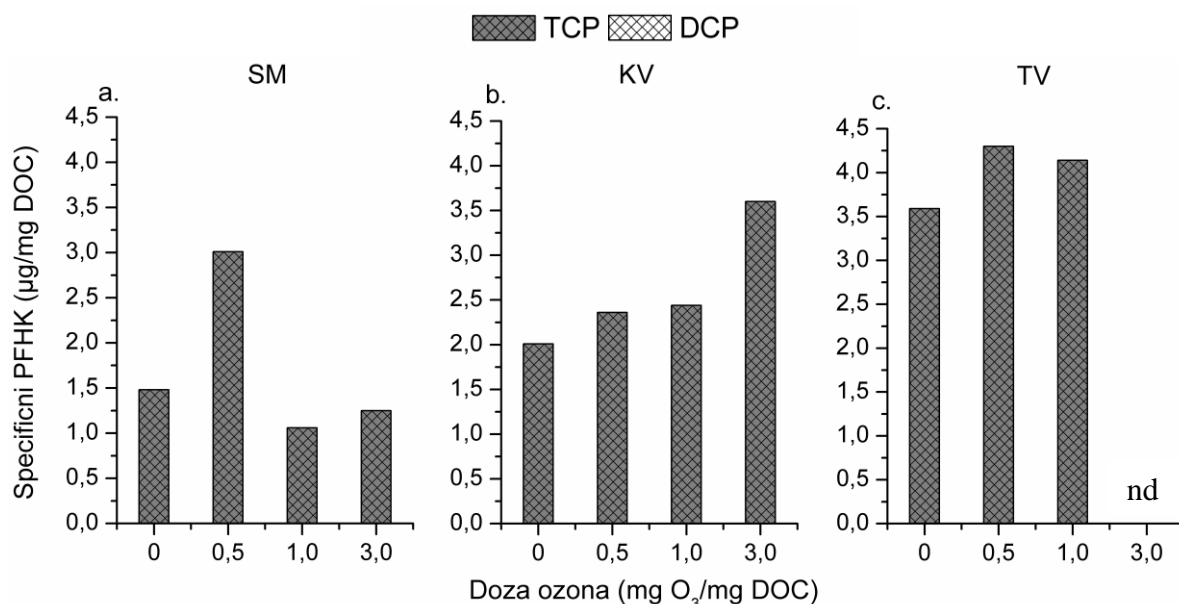
Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	PFHK (µg/l)		
	PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks			
0	<MDL	8,05	8,05
0,5	<MDL	13,8	13,8
1,0	<MDL	3,94	3,94
3,0	<MDL	4,68	4,68
Kikindska voda			
0	<MDL	10,4	10,4
0,5	<MDL	11,2	11,2
1,0	<MDL	10,9	10,9
3,0	<MDL	15,5	15,5
Temerinska voda			
0	<MDL	7,40	7,40
0,5	<MDL	8,52	8,52
1,0	<MDL	8,00	8,00
3,0	<MDL	<MDL	<MDL

Sadržaj prekursora HK u netretiranoj vodi, kao i u vodi nakon oksidacionih procesa (tabela 16) je znatno niži od sadržaja prekursora THM i HAA (tabele 14 i 15), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Molnar, 2011). U sintetičkom matriksu, kao i u slučaju prirodnih matriksa tretman vode ozonom ne pokazuje uticaj na sadržaj prekursora HK u odnosu na njihov sadržaj u sirovoj vodi (tabela 16). Iako tretman HA ozonom povećava hidrofилni karakter huminske materije (tabela 13), vrednosti PFHK su zanemarljivo niski i smatra se da je pri datim reakcionim uslovima favorizovano formiranje drugih DBP.

Jedinjenja iz grupe HK još uvek nisu u potpunosti ispitana i postoji malo podataka o njihovoj sudbini u vodi nakon oksidacionih tretmana. Rezultati prethodnih studija (Molnar, 2011; Hua i Reckhow, 2013) ukazuju da sudbina prekursora HK u vodi nakon ozonizacije u velikoj meri zavisi od primenjene doze ozona, kao i od specifičnosti vodenog matriksa. Ispitivanja koja su vršena na vodi sa visokim sadržajem POM (~DOC 10 mg/l) primenom visokih doza ozona (0,6-1,0 mg O₃/mg DOC) ukazuju da je došlo do značajnog porasta sadržaja prekursora HK (povećanje 4,8-7,1 puta) u odnosu na njihov sadržaj u sirovoj vodi

(Hua i Reckhow, 2013). Sa druge strane, tretiranjem podzemne vode iz Zrenjanina ozonom (0,4-3,0 mg O₃/mg DOC) postiže se smanjenje sadržaja PFHK za 67-97% u zavisnosti od primenjene doze ozona, u odnosu na njihov sadržaj u sirovoj vodi (47 µg/l) (Molnar, 2011).

Uticaj procesa ozonizacije na sadržaj SPFHK u sintetičkom matriksu i vodama iz Kikinde i Temerina je prikazan na slici 30a, b i c, respektivno, kao i u Prilogu III tabela PIII-10.



Slika 30. Uticaj ozonizacije na sadržaj SPFHK u a) SM, b) KV i c) TV.

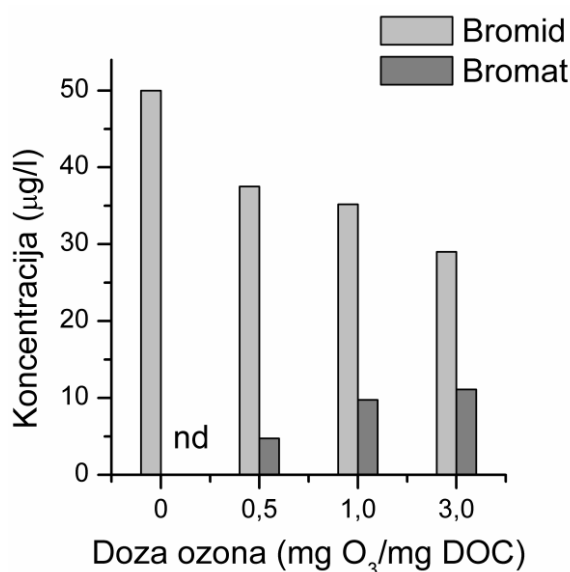
Primenom procesa ozonizacije ne dolazi do značajnih promena SPFHK u ispitivanim vodenim matriksima, u odnosu na vodu pre tretmana osim u slučaju sintetičkog matriksa pri dozi ozona od 0,5 mg O₃/mg DOC. Ipak, generalno gledano reaktivnost POM ka formiranju HK u ispitivanim vodama je veoma niska, pri čemu se SPFHK kretao do 4,25 µg/mg DOC.

Tokom ozonizacije primenom doza ozona od 0,5-3,0 mg O₃/mg DOC nije došlo do formiranja prekursora HAN u sintetičkom matriksu i u tretiranoj vodi iz Kikinde, dok se u temerinskoj vodi formiraju u veoma niskim koncentracijama (0,59-4,70 µg/l). U sirovoj vodi iz Temerina prekursori HAN nisu detektovani, međutim, tretman vode ozonom prouzrokuje formiranje ovih *N*-DBP, verovatno kao posledicu oksidativne razgradnje POM i oslobađanja organskih azotnih jedinjenja koja dalje mogu da stupaju u reakciju sa hlorom. Primenom doze ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC dolazi do formiranja hlorovanih prekursora HAN (0,59 i 4,50 µg DCAN/l, redom), dok sa povećanjem doze ozona na 3,0 mg O₃/mg DOC formiraju se jedino dibrom- supstituisani HAN (4,70 µg DBAN/l) (rezultati nisu tabelarno predstavljeni). Reaktivnost POM ka formiranju HAN u ozoniranoj vodi je veoma niska (0,3-2,57 µg PFHAN/mg DOC) (Prilog III, tabela PIII-12).

Uticaj različitih doza ozona (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) na PFCP u sintetičkom matriksu, kao i u prirodnim matriksima je takođe ispitivan. Sadržaj prekursora hloropikrina nakon tretmana u svim ispitivanim matriksima nije detektovan (< 0,21 µg/l).

Rezultati uticaja doze ozona na formiranje bromata su prikazani na slici 31 i u Prilogu III tabela PIII-13. U sintetičkom matriksu i podzemnoj vodi iz Kikinde koncentracija bromata nije prelazila granice MDL nakon oksidacionog tretmana, dok u temerinskoj vodi bromati prisutni.

Naime, relativno visok sadržaj bromida u temerinskoj sirovoj vodi (0,05 mg Br⁻/l) u reakciji sa ozonom dovodi do formiranja bromata, čiji sadržaj raste sa povećanjem doze ozona (4,75-11,1 µg/l). Maksimalna dozvoljena koncentracija bromata u vodi za piće iznosi 10 µg/l (*Sl. list, br. 42/98 i 44/99; WHO, 2011*), samim tim, tretman temerinske vode ozonom primenom najveće doze ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC prouzrokuje potencijalni zdravstveni rizik.



Slika 31. Uticaj ozonizacije na formiranje bromata u vodi iz Temerina.

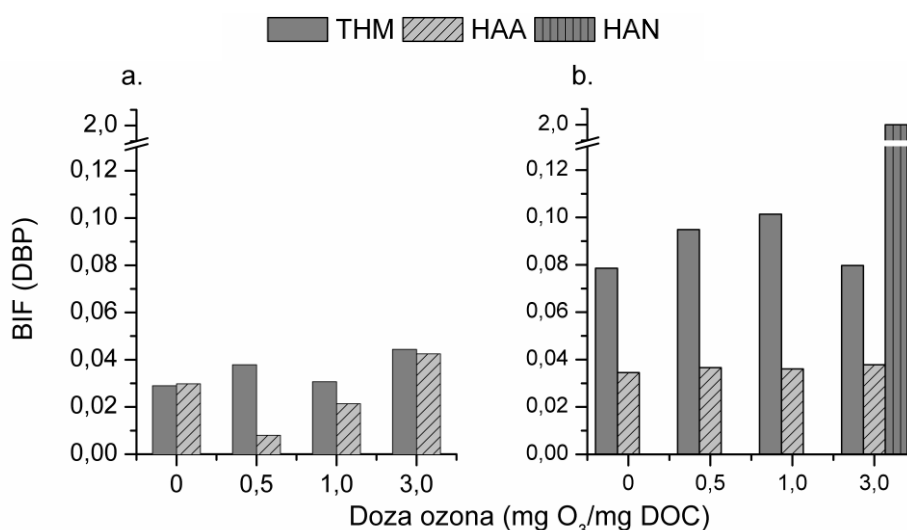
Sumiranjem rezultata može se zaključiti da se primenom ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC), a u zavisnosti od primenjene doze ozona, u značajnoj meri mogu ukloniti prekursori THM i HAA u vodama koje sadrže POM različite hidrofilitnosti/hidrofobnosti, kao rezultat smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju ovih DBP tokom tretmana. Veći stepen uklanjanja prekursora THM i HAA tretiranjem vode ozonom je postignut u matriksima sa većim sadržajem aromatičnih hidrofobnih POM, pri čemu su huminske materije podložnije napadima ozona u poređenju sa fulvinskim, što je u skladu sa rezultatima prethodnih studija (Yang i sar., 2012; Wang i sar., 2014). Primenom ispitivanih doza ozona zapažen je relativno sličan trend promene vrednosti PFTHM i PFHAA, što samim tim potvrđuje činjenicu da obe klase DBP imaju slične prekursore i reakcione puteve.

Sadržaj prekursora HK u ispitivanim matriksima pre i nakon ozonizacije i prekursora HAN (temerinska voda) je znatno niži u odnosu na sadržaj THM i HAA, dok su vrednosti za PFCP bile niže od MDL. Fluktuacije i blago povećanje sadržaja prekursora HK i HAN tokom tretmana u odnosu na netretiranu vodu ukazuju na transformaciju hidrofobnih organskih komponenata u smeru povećanja hidrofilitnih struktura, kao prekursora ovih DBP. Takođe, sa povećanjem primenjene doze ozona u ispitivanim matriksima raste i sadržaj dibrom-supstituisanih DBP, kao rezultat povećanja hidrofilitnosti POM, dok u slučaju vode iz Temerina raste i koncentracija formiranog bromata.

4.2.2.3. Stepen inkorporacije broma u prirodnim matriksima nakon procesa ozonizacije

Uticaj procesa ozonizacije na vrednosti BIF i na maseni bilans broma u odabranim klasama DBP nakon tretmana je prikazan na slikama 32 (Prilog III tabela PIII-12) i 33 (Prilog III tabela PIII-13), respektivno. Praćenje sadržaja inkorporiranog broma je vršeno u prirodnim matriksima.

U ispitivanim podzemnim vodama se tokom procesa ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) od bromovanih DBP formiraju THM i HAA, dok se u vodi iz Temerina primenom najveće doze ozona formiraju i bromovani HAN. Rezultati prikazani u tabelama 14 i 15 ukazuju da je sadržaj bromovanih THM i HAA, redom u prirodnim matriksima nakon tretmana znatno niži u odnosu na njihov ukupan potencijal formiranja, što samim tim rezultuje niskim vrednostima BIF ovih DBP (slika 32). Pri dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC iz grupe HAN se formira jedino DBAN, tako da pri ovim reakcionim uslovima imamo maksimalnu vrednost BIF za HAN, koja za dibromovane vrste iznosi 2.



Slika 32. Uticaj ozonizacije na vrednosti BIF za THM, HAA i HAN u a) KV i b) TV.

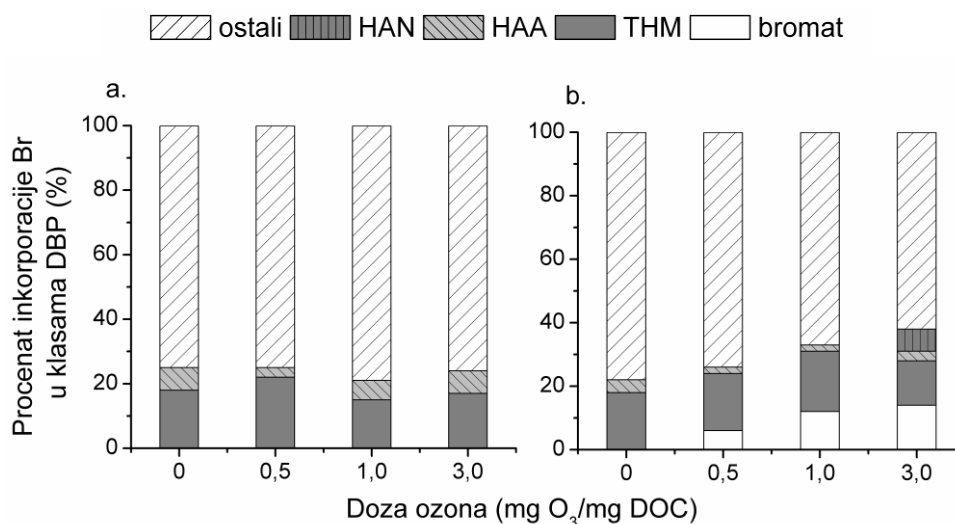
Vrednosti BIF u vodi iz Kikinde nakon procesa ozonizacije se nalaze u opsegu 0,0307-0,0444 za THM i 0,0080-0,0425 za HAA (slika 32a). Generalno, vrednosti BIF za THM u ozoniranoj vodi su veće u odnosu na vrednost zabeleženu u sirovoj vodi i rastu za do 53%. Primenom najniže doze ozona od 0,5 mg O₃/mg DOC BIF vrednost za HAA se smanjuje za 73%, kao rezultat značajnog smanjenja sadržaja prekursora bromovanih HAA, dok daljim povećanjem doze ozona BIF vrednosti rastu sa povećanjem doze oksidacionog sredstva za do 42%. Pretpostavlja se da se pri najnižoj dozi ozona od 0,5 mg O₃/mg DOC prekursorski materijal bromovanih HAA troši na formiranje bromovanih THM.

Nakon ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) vode iz Temerina vrednosti BIF za THM se kreću u opsegu 0,0797-0,1015, dok su vrednosti BIF za HAA oko 2 puta niže i kreću se u opsegu 0,0361-0,0378 (slika 32b). Visoke vrednosti BIF za THM u poređenju sa dosta nižim vrednostima BIF za HAA ukazuju da se raspoloživi bromid uglavnom troši na formiranje bromovanih THM. Povećanje doze ozona gotovo da nema uticaja na vrednosti BIF za HAA,

za razliku od značajnog uticaja koji ispoljava na vrednosti BIF za THM. Sa povećanjem doze ozona (0,5-1,0 mg O₃/mg DOC) rastu vrednosti BIF za THM za do 29%. Daljim povećanjem doze ozona vrednost BIF za THM se značajno smanjuje; pri dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC dolazi do potpune degradacije prekursora DBCM. Ovo se može objasniti formiranjem bromata tokom ozonizacije, čiji sadržaj raste sa povećanjem doze ozona (do 11,1 µg BrO₃⁻/l). Takođe, primenom najveće doze ozona favorizovano je formiranje bromovanih HAN, što objašnjava nisku BIF vrednost za THM.

Porast vrednosti BIF za DBP u podzemnim vodama nakon ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) potvrđuje činjenicu da tretman vode ozonom doprinosi formiranju bromovanih DBP, naročito u vodama sa srednjim do visokim sadržajem bromida. Do sličnih rezultata su došli autori *Mao i sar.* (2014, 2016). *Mao i sar.* (2014) su utvrdili da sa povećanjem doze ozona do 6 mg/l (~ 0,3-2,0 mg O₃/mg DOC) vrednosti BIF za THM, tri- i dihalogene- HAA i dihalogene- HAN rastu za 44, 78, 38 i 125%, respektivno.

Maseni bilans broma u vodi iz a) Kikinde i b) Temerina pre i nakon ozonizacije (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) je prikazan na slici 33.



Slika 33. Uticaj ozonizacije na procentualni sadržaj inkorporiranog broma u odabranim klasama DBP u a) KV i b) TV.

Tretman vode ozonom ne pokazuje značajan uticaj na distribuciju bromovanih DBP u kikindskoj vodi (slika 33a). Ukupan procenat konverzije broma u bromovane THM i HAA nakon tretmana je iznosio 21-25% Br, u odnosu na sirovu vodu (25% Br). Primenom najniže doze ozona smanjuje se udeo bromovanih HAA u korist formiranja bromovanih THM. Primenom većih doza ozona, sa povećanjem hidrofilitnosti POM, smanjuje se udeo bromovanih THM, dok je sadržaj bromovanih HAA gotovo nepromenjen, u poređenju sa vodom pre tretmana.

Za razliku od kikindske vode, tretman temerinske vode ozonom (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC) pokazuje značajan uticaj na distribuciju bromovanih DBP (slika 33b). Sa povećanjem primenjene doze ozona dolazi do povećanja inkorporacije broma (26-38% Br) u odnosu na sirovu vodu (22% Br), uglavnom kao rezultat formiranja bromata. Procenat konverzije

bromida u bromat raste sa povećanjem doze ozona (do 14% Br); sadržaj bromata se kreće u nivou organskih bromovanih DBP. Povećanje doze ozona nema značajnog uticaja na distribuciju bromovanih THM (14-19%) i HAA (2-3%), međutim, primenom najveće doze ozona dolazi do formiranja bromovanih HAN u kojima zastupljenost broma iznosi 7%.

Ukupan procenat konverzije broma u bromovane DBP nakon ozonizacije kikindske i temerinske vode bio je veoma visok (do 25 i 38%, respektivno), što bi se moglo objasniti slabo baznim uslovima ispitivanih podzemnih voda tokom tretmana. Pri visokim pH vrednostima, prisustvo viška OH^- favorizuje bazno katalizovanu hidrolizu reaktivnih funkcionalnih grupa dovodeći do formiranja bromovanih THM i bromata, dok niska pH pogoduje formiranju bromovanih HAA (*Sohn i sar. 2006*). Ispitivanja koja su vršena na ukupno dvanaest površinskih i podzemnih voda ukazuju da je prosečna vrednost procenta inkorporacije broma za THM u rasponu od 6-41%, za HAA 4-13% i za bromat 4-22% (*Sohn i sar., 2006*), što je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima.

4.2.3. Uticaj primene H_2O_2 na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi

Primenjene doze vodonik-peroksida tokom tretmana su se kretale u opsegu 0,5-3,0 mg H_2O_2 /mg DOC. U ispitivanim vodenim matriksima praćen je uticaj različitih doza H_2O_2 na sadržaj i reaktivnost POM, kao i na stepen inkorporacije broma i specijaciju DBP.

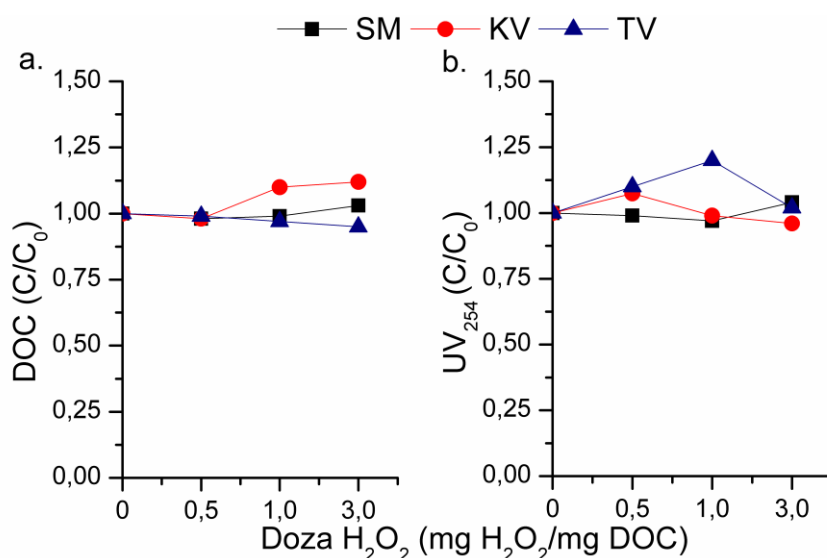
4.2.3.1. Uticaj primene H_2O_2 na ukupan sadržaj organske materije u sintetičkom i prirodnim matriksima

Uticaj procesa oksidacije vodonik-peroksidom na sadržaj POM u sintetičkom matriksu i podzemnoj vodi sa teritorije Kikinde i Temerina kvantifikovan je merenjem vrednosti UV apsorpcije na 254 nm i vrednosti DOC. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 17 i na slici 34, kao i u Prilogu III u tabeli PIII-15.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 17 i na slici 34 može se zaključiti da primena H_2O_2 ne dovodi do smanjenja sadržaja organske materije u sintetičkom matriksu. Sadržaj DOC sintetičkog matriksa pre tretmana je bio niži u odnosu na srednju vrednost DOC (5,44 mg C/l) i u ovoj seriji ispitivanja je 4,55 mg C/l, dok je vrednost UV apsorpcije iznosila $0,215 \text{ cm}^{-1}$. Može se uočiti da primenjeni tretman ne dovodi do značajnih promena vrednosti DOC i UV apsorpcije (vrednost varira za do 3% tokom tretmana). Sadržaj DOC ukazuje na to da tokom procesa nije došlo do mineralizacije prisutne huminske kiseline. Prisustvo H_2O_2 u rastvoru apsorbuje zračenje na datoj talasnoj dužini, odnosno prouzrokuje pozitivnu grešku merenja pri određivanju vrednosti UV₂₅₄ apsorpcije (*Goslan i sar., 2006*), tako da samim tim rezultati SUVA nisu predstavljeni. Rezultati prethodnih studija takođe ukazuju da se tretman vode vodonik-peroksidom, kada se samostalno primenjuje, nije pokazao efikasnim u uklanjanju POM u vodi (*Lamsal i sar., 2011*).

Tabela 17. Uticaj primene H_2O_2 na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H_2O_2 (mg H_2O_2 /mg DOC)	DOC (mg/l)	UV_{254} (cm^{-1})
Sintetički matriks		
0	4,55	0,215
0,5	4,44	0,214
1,0	4,52	0,208
3,0	4,68	0,223
Kikindska voda		
0	5,17	0,201
0,5	5,09	0,216
1,0	5,70	0,200
3,0	5,80	0,194
Temerinska voda		
0	2,06	0,050
0,5	2,04	0,055
1,0	2,00	0,055
3,0	1,96	0,051



Slika 34. Uticaj primene H_2O_2 na vrednost a) DOC i b) UV_{254} u sintetičkom i prirodnom matriksu.

U vodi iz Kikinde nakon tretmana vodonik-peroksidom (0,5-3,0 mg H_2O_2 /mg DOC) (tabela 17, slika 34) sa povećanjem doze H_2O_2 povećava se sadržaj DOC za do 12% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Međutim, imajući u vidu visoku mernu nesigurnost metode određivanja DOC koja iznosi 15%, dobijene vrednosti ukazuju da ne dolazi do promene sadržaja organskih materija u vodi nakon primenjenog oksidativnog tretmana sa H_2O_2 . Takođe, primena vodonik-peroksida ne pokazuje značajan uticaj na vrednosti UV_{254} apsorbancije.

U temerinskoj vodi tretman vodonik-peroksidom ne pokazuje značajan uticaj na sadržaj POM (tabela 17). Pretpostavlja se da je radi postizanja veće efiksnosti procesa u potrebno primeniti veće doze oksidacionog sredstva.

Fulvinske komponente (prirodni matriks), kao i huminske kiseline u sintetičkom matriksu nisu podjednako podložne razgradnji i mineralizaciji pri dozama vodonik-peroksida od 0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC.

4.2.3.2. Uticaj oksidacije vodonik-peroksidom na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u sintetičkom i prirodnim matriksima

Uticaj primene H₂O₂ na sadržaj prekursora THM, HAA, HK, HAN i CP ispitan je u podzemnim vodama sa teritorije opštine Kikinda i Temerin i sintetičkom matriksu, i rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama 18-20, respektivno. Reaktivnost POM ka formiranju ispitivanih DBP je praćena na osnovu promene sadržaja SPFDBP nakon tretmana, a rezultati su prikazani na slikama 35-37 (tabela PIII-16 do PIII-18, Prilog III), respektivno.

Na osnovu rezultata uticaja primene vodonik-peroksida na sadržaj prekursora THM u sintetičkom matriksu (tabela 18) može se uočiti da primenjeni tretman ne dovodi do značajnog smanjenja PFTHM u odnosu na sadržaj u netretiranoj vodi. Najbolji rezultati se postižu primenom doze od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC, pri čemu se PFTHM smanjuje za 8%. Tretman vodonik-peroksidom ne dovodi do izraženije oksidacije HA, samim tim, ne smanjuje njihov afinitet ka formiranju THM nakon hlorisanja. Primenom najniže doze oksidacionog sredstva, usled reakcije sa huminskom materijom došlo je do formiranja novog prekursorskog materijala, koji pogoduje formiranju ovih DBP. Jedinjenje koje se dominantno formira je hloroform, čiji sadržaj se tokom tretmana smanjuje za do 8%. Bromovane vrste se formiraju u tragovima, njihov sadržaj je zanemarljiv u odnosu na sadržaj ukupnih prekursora THM.

Kao u slučaju sintetičkog matriksa, oksidacija kikindske vode vodonik-peroksidom se nije pokazala efikasnom u pogledu smanjenja PFTHM (tabela 18). Primenom svih ispitivanih doza H₂O₂ (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) zabeležen je porast vrednosti PFTHM u vodi nakon tretmana. Tokom tretmana je zabeležen porast sadržaja DOC, kao potencijalnog prekursorskog materijala pogodnog za formiranje ovih DBP. Dominantno jedinjenje iz grupe THM koje se formira je hloroform. Od bromovanih THM, detektovani su jedino prekursori BDCM, čiji sadržaj u vodi raste tokom tretmana za do 27%.

U slučaju temerinske vode, koja sadrži POM pretežno hidrofilnog karaktera, primena vodonik-peroksida (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) se takođe nije pokazala efikasnom u pogledu uklanjanja prekursora THM (za do 5%) (tabela 18). Dominantno jedinjenje koje se formira je hloroform. Potencijal formiranja ukupnih bromovanih THM se smanjuje za do 48% tokom tretmana u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.

Tabela 18. Uticaj doze vodonik-peroksida na PFTHM u sintetičkom i prirodnim matriksima

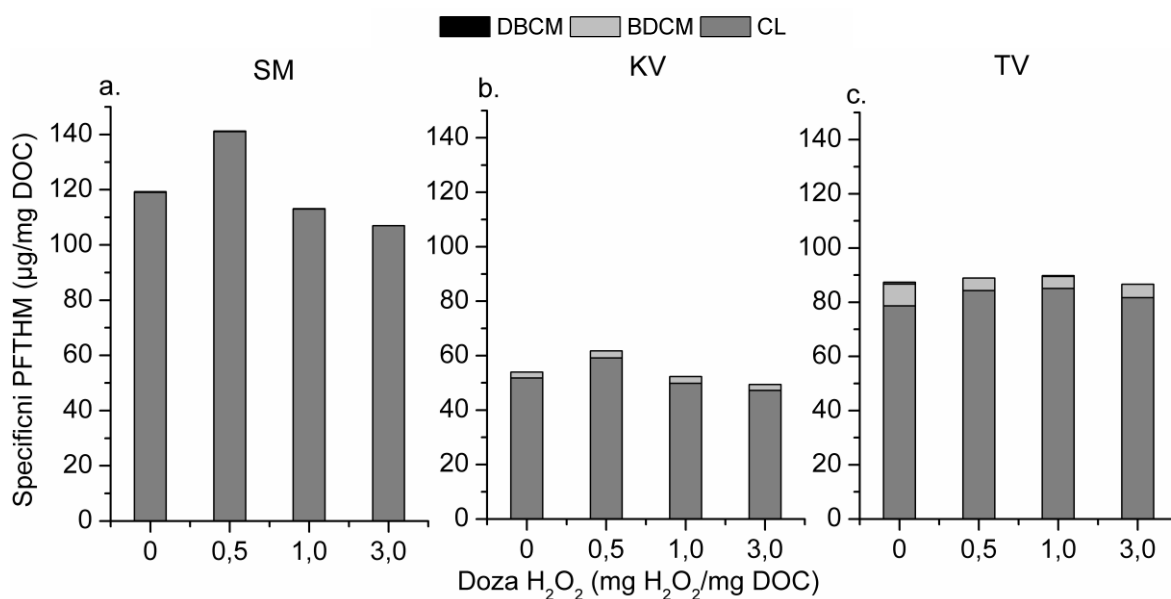
Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	PFTHM (µg/l)				
	PFCL	PFBDCM	PFDBC	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks					
0	544	1,27	<MDL	<MDL	545
0,5	627	0,94	<MDL	<MDL	628
1,0	511	0,59	<MDL	<MDL	512
3,0	501	<MDL	<MDL	<MDL	501
Kikindska voda					
0	268	11,0	<MDL	<MDL	279
0,5	301	13,3	<MDL	<MDL	314
1,0	284	14,0	<MDL	<MDL	298
3,0	274	12,6	<MDL	<MDL	287
Temerinska voda					
0	162	16,6	1,44	<MDL	180
0,5	172	9,46	<MDL	<MDL	181
1,0	170	8,80	0,54	<MDL	180
3,0	160	9,79	<MDL	<MDL	170

Na slici 35 (tabela PIII-16, Prilog III) prikazan je uticaj tretmana vode vodonik-peroksidom na reaktivnost POM ka formiranju THM u a) sintetičkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije b) Kikinde i c) Temerina. Reaktivnost POM u ispitivanim vodama nakon primene vodonik-peroksida i procesa ozonizacije sledi sličan trend (slika 28).

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 35a može se zaključiti da tretman vodonik-peroksidom dovodi do povećanja reaktivnosti HA ka formiranju THM u sintetičkom matriksu jedino primenom najniže doze H₂O₂ od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC u odnosu na vrednost u netretiranoj vodi. Dalje povećanje doze H₂O₂ ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost HA ka formiranju ovih DBP. Jedinjenje koje se dominantno formira pri svim ispitivanim dozama zračenja je hloroform, čiji specifični sadržaj se tokom tretmana kreće u opsegu 107-141 µg PFCL/mg DOC. Hidrofobne komponente koje prevladavaju u rastvoru HA nakon tretmana ne pokazuju afinitet ka formiranju bromovanih vrsta.

Takođe, H₂O₂ proces ne dovodi do smanjenja sadržaja SPFTHM u kikindskoj vodi (slika 35b). U reakciji sa hlorom POM prisutne u kikindskoj vodi nakon tretmana dominantno formiraju hloroform. Specifičan sadržaj bromovanih THM je znatno niži i ne varira u značajnoj meri nakon tretmana.

U slučaju vode iz Temerina primena H₂O₂ ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju THM u odnosu na reaktivnost POM u sirovoj vodi (slika 35c). U zavisnosti od primenjene doze oksidacionog sredstva, reaktivnost ka formiranju hloroforma raste za do 8%, dok se reaktivnost ka formiranju bromovanih vrsta smanjuje za oko 45%. Samim tim što tokom tretmana temerinske vode ne dolazi do povećanja hidrofilnog karaktera POM, nije zabeležena promena u reaktivnosti POM ka formiranju ovih DBP.



Slika 35. Uticaj primene H₂O₂ na sadržaj SPFTHM u a) SM, b) KV i c) TV.

U tabeli 19 prikazani su rezultati uticaja primene različitih doza H₂O₂ (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) na sadržaj prekursora HAA u ispitivanim matriksima. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da, kao i u slučaju THM, tretman H₂O₂ se nije pokazao kao veoma efikasan u uklanjanju prekursora HAA u ispitivanim vodenim matriksima.

Huminska kiselina, kao model supstance POM visoke hidrofobnosti, predstavlja značajan prekursorski materijal HAA. Tokom tretmana primećene su fluktacije u sadržaju prekursora DCAA i TCAA koje se dominantno formiraju, što nema značajnog uticaja na ukupan PFHAA u vodi (tabela 19). Sadržaj prekursora bromovanih vrsta (BCAA i DBAA) u tretiranoj vodi iznosi do 2%. Prekursori MCAA i MBAA nisu detektovani u sintetičkom matriksu.

Tabela 19. Uticaj doze vodonik-peroksidana PFHAA u sintetičkom i prirodnim matriksima

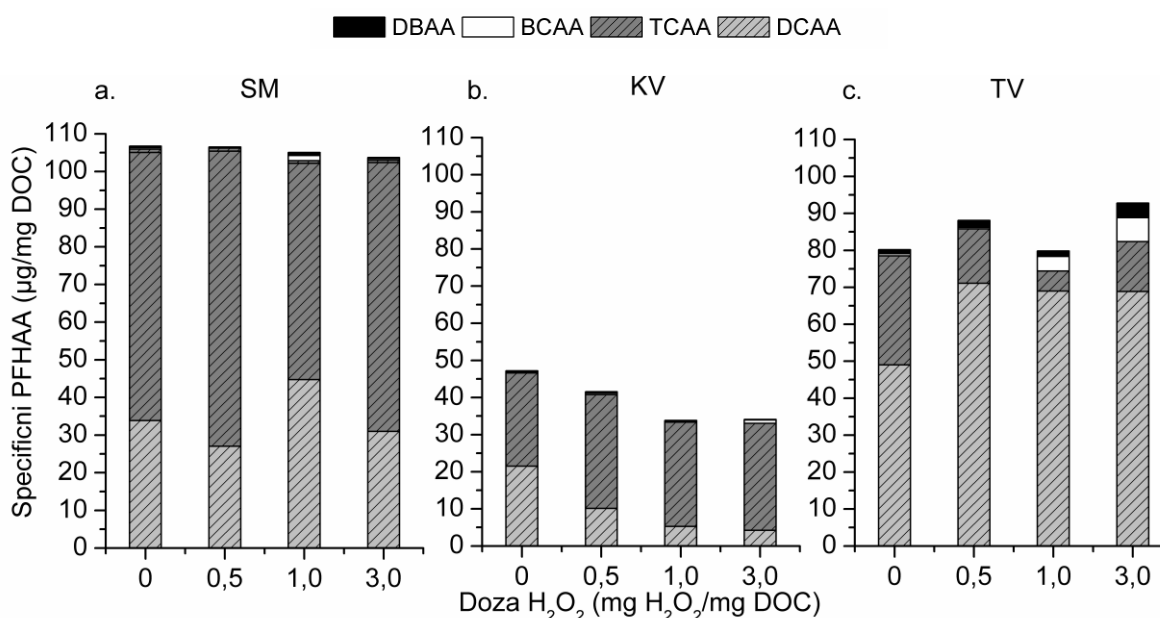
Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	PFHAA (µg/l)						
	PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks							
0	<MDL	<MDL	154	324	4,10	1,94	484
0,5	<MDL	<MDL	120	348	3,57	0,86	472
1,0	<MDL	<MDL	202	260	3,00	6,20	471
3,0	<MDL	<MDL	145	334	3,12	2,06	484
Kikindska voda							
0	<MDL	<MDL	111	130	0,55	2,50	244
0,5	<MDL	<MDL	51,6	156	2,17	1,59	211
1,0	<MDL	<MDL	30,0	160	1,90	0,98	193
3,0	<MDL	<MDL	24,6	167	5,20	0,80	198
Temerinska voda							
0	<MDL	<MDL	101	60,8	1,21	2,25	165
0,5	<MDL	<MDL	145	30,0	0,86	3,85	180
1,0	<MDL	<MDL	138	10,8	7,95	2,92	160
3,0	<MDL	<MDL	135	26,4	12,7	7,74	182

Tretman vodonik-peroksidom takođe nije pokazao značajniju efikasnost u uklanjanju prekursora HAA u ispitivanim prirodnim vodama (tabela 19). Primenjeni tretman u vodi iz Kikinde dovodi do smanjenja PFHAA za 13-21% u odnosu na sirovu vodu. HAA koja se dominantno formira i karakteristična je za vode koje su bogate POM pretežno hidrofobnog karaktera, i iznosi oko 80% ukupnog PFHAA je TCAA (*Liang i Singer, 2003*). Sadržaj prekursora DCAA je znatno niži i opada sa povećanjem doze oksidacionog sredstva u korist formiranja PFTCAA. Prekursori bromovanih HAA nastaju u znatno nižim koncentracijama i ne prelaze 3% sadržaja ukupnih prekursora HAA.

Tretman temerinske vode vodonik-peroksidom dovodi do blagog porasta sadržaja prekursora HAA za do 10% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, šta ukazuje da primenjeni tretman nije efikasan u smanjenju PFHAA u vodama u kojima preovladavaju POM hidrofилnog karaktera. U vodi preovladavaju prekursori DCAA koji čine oko 80% od ukupnog sadržaja prekursora HAA, dok se sadržaj prekursora TCAA kreće oko 15%. Sadržaj prekursora bromovanih vrsta HAA raste sa povećanjem primenjene doze oksidacionog sredstva do 11%.

Uticaj primene vodonik-peroksida na reaktivnost POM ka formiranju HAA u sintetičkom matriksu i vodama sa teritorije Kikinde i Temerina je prikazan na slici 36 (tabela PIII-17, Prilog III).

Primena vodonik-peroksida u tretmanu sintetičkog matriksa (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) nema uticaja na reaktivnost HA ka formiranju HAA (slika 36a). HA prisutne u sintetičkom matriksu najveću reaktivnost pokazuju ka formiranju hlorovanih TCAA i DCAA i reaktivnost varira tokom tretmana u zavisnosti od primenjene doze oksidacionog sredstva.



Slika 36. Uticaj primene H₂O₂ procesa na sadržaj SPFHAA u a) SM, b) KV i c) TV.

U vodi iz Kikinde primena vodonik-peroksida rezultuje smanjenjem reaktivnosti POM ka formiranju HAA (slika 36b). U zavisnosti od primenjene doze vodonik-peroksida postiže se smanjenje sadržaja SPFHAA za do 28%, dok se najbolji rezultati postižu primenom srednje

doze H₂O₂ od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC. Dalje povećanje doze vodonik-peroksida ne doprinosi daljem smanjenju reaktivnosti POM ka formiranju HAA. Primenom visokih doza oksidacionog sredstva ($\geq 1,0$ mg H₂O₂/mg DOC) prisutna organska materija pokazuje najveću reaktivnost ka formiranju hlorovanih vrsta (TCAA i DCAA). Udeo bromovanih HAA u tretiranoj vodi iznosi do 3% od ukupnih SPFHAA.

U slučaju vode iz Temerina u kojoj preovladavaju POM hidrofilnog karaktera oksidacija vodonik-peroksidom (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC), u zavisnosti od primenjene doze, dovodi do fluktuacija u sadržaju SPFHAA u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi (slika 36c). POM prisutne u tretiranoj vodi pokazuju visoku reaktivnost ka formiranju hlorovanih HAA, naročito DCAA. Sa povećanjem doze vodonik-peroksida raste sadržaj prekursora bromovanih jedinjenja (BCAA i DBAA), dok se sadržaj TCAA značajno smanjuje. Reaktivnost POM ka formiranju bromovanih HAA u temerinskoj vodi je znatno veća u poređenju sa vodom iz Kikinde, kao rezultat prisustva veće koncentracije bromida, kao i prisustva POM veće hidrofilnosti.

U tabeli 20 su prikazani rezultati ispitivanja uticaja primene različitih doza H₂O₂ na sadržaj prekursora HK u a) sintetičkom matriksu i b) sirovoj podzemnoj vodi iz Temerina. U vodi iz Kikinde tretiranoj vodonik-peroksidom pri svim ispitivanim reakcionim uslovima sadržaj prekursora HK nakon hlorisanja je bio niži od MDL. Iz grupe HK, u rastvoru HA i vodi iz Temerina su detektovani jedino prekursori TCP.

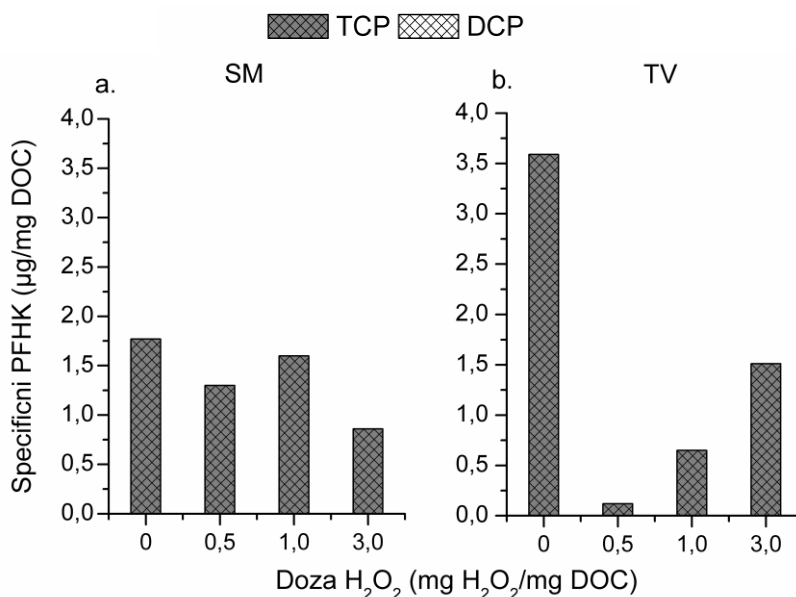
Tabela 20. Uticaj doze vodonik-peroksida na PFHK u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	PFHK (µg/l)		
	PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks			
0	<MDL	8,05	8,05
0,5	<MDL	5,74	5,74
1,0	<MDL	7,14	7,14
3,0	<MDL	4,01	4,01
Temerinska voda			
0	<MDL	7,40	7,40
0,5	<MDL	0,25	0,25
1,0	<MDL	1,30	1,30
3,0	<MDL	2,97	2,97

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 20 može se zaključiti da se tretman vode vodonik-peroksidom (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) pokazao kao efikasan u uklanjanju prekursora HK u sintetičkom matriksu i temerinskoj vodi. Sadržaj ovih jedinjenja u tretiranim uzorcima rastvora HA je veoma nizak (4,01-7,14 µg PFTCP/l), znatno niži u odnosu na sadržaj THM i HAA u vodi nakon tretmana. U sintetičkom matriksu nakon tretmana i dalje preovladavaju hidrofobne komponente, koje ne predstavljaju pogodan supstrat za HK, što objašnjava niske vrednosti za PFHK. Sadržaj prekursora HK se smanjuje nakon tretmana i u vodi iz Temerina. Takođe, vrednosti za PFHK u temerinskoj vodi su jako niske i u zavisnosti od primenjene doze oksidacionog sredstva se kreću u opsegu 0,25-2,97 µg PFTCP/l.

Reaktivnost POM ka formiranju HK u sintetičkom matriksu i podzemnoj vodi iz Temerina nakon tretmana vodonik-peroksidom je prikazana na slici 37 (tabela PIII-18, Prilog

III). Reaktivnost POM ka formiranju HK, na osnovu vrednosti SPFHK, se smanjuje u ispitivanim vodenim matriksima primenom svih ispitivanih doza vodonik-peroksida. U slučaju sintetičkog matriksa primećene su fluktuacije vrednosti SPFHK sa povećanjem doze oksidacionog sredstva, dok je u temerinskoj vodi reaktivnost POM ka formiranju HK najniža pri najmanjoj dozi vodonik-peroksida od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC i sa daljim povećanjem doze vodonik-peroksida raste u opsegu 0,65-14,2 µg PFHK/mg DOC.



Slika 37. Uticaj primene H₂O₂ na sadržaj SPFHK u a) SM i b) TV.

U ispitivanim vodenim matriksima (sintetički matriks, kikindska i temerinska podzemna voda) nakon tretmana vodonik-peroksidom prekursori haloacetonitrila i hlorpikrina su bili niži od MDL pri svim ispitivanim uslovima procesa.

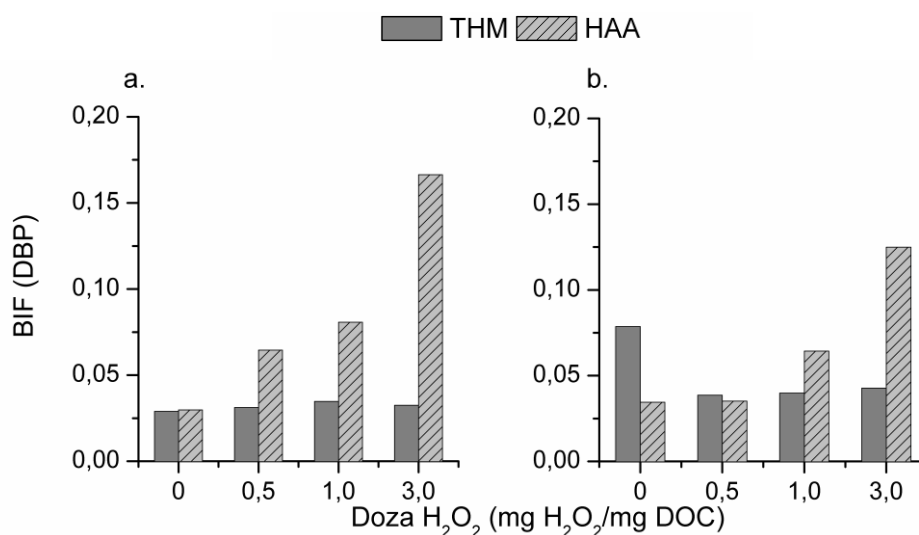
Može se zaključiti da tretman vode vodonik-peroksidom (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) nije pokazao visoku efikasnost u smanjenju PFTHM i PFHAA u ispitivanim vodenim matriksima. Hidrofobne organske materije prisutne u sintetičkom matriksu i vodi iz Kikinde, kao ni hidrofилne prisutne u vodi iz Temerina nisu podjednako podložne značajnoj promeni u pogledu reaktivnosti ka formiranju ovih DBP. Sadržaj prekursora HK u sintetičkom matriksu i temerinskoj vodi je veoma nizak i opada tokom primenjenog tretmana. U cilju odvijanja većeg stepena transformacije POM pretpostavlja se da je potrebno koristiti veće doze ovog oksidacionog sredstva.

4.2.3.3. Stepen inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon tretmana vode vodonik-peroksidom

Uticaj primene vodonik-peroksida (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) na vrednosti BIF i maseni bilans broma u odabranim klasama DBP nakon tretmana je prikazan na slikama 38 (tabela PIII-19, Prilog III) i 39 (tabela PIII-20, Prilog III), respektivno. Praćenje uticaja tretmana na konverziju broma je vršeno u prirodnom matriksu.

U zavisnosti od primenjene doze vodonik-peroksida BIF za THM i HAA u vodi iz Kikinde se kreću u opsegu 0,031-0,035 i 0,064-0,166, respektivno. Vrednosti BIF u vodi iz Temerina kreću se u opsegu 0,038-0,043 za THM i 0,35-0,125 za HAA, i rastu sa povećanjem doze primenjenog oksidansa.

U kikindskoj vodi povećanje doze vodonik-peroksida prouzrokuje blagi porast vrednosti BIF THM, dok vrednosti BIF za HAA rastu i do šest puta u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi (slika 38a). Porast BIF vrednosti za THM je rezultat povećanja PFBDCM tokom procesa. Pored toga što dolazi do povećanja PFBCCA, porast BIF vrednosti za HAA je i posledica smanjenja sadržaja prekursora hlorovanih vrsta koje se dominantno formiraju.



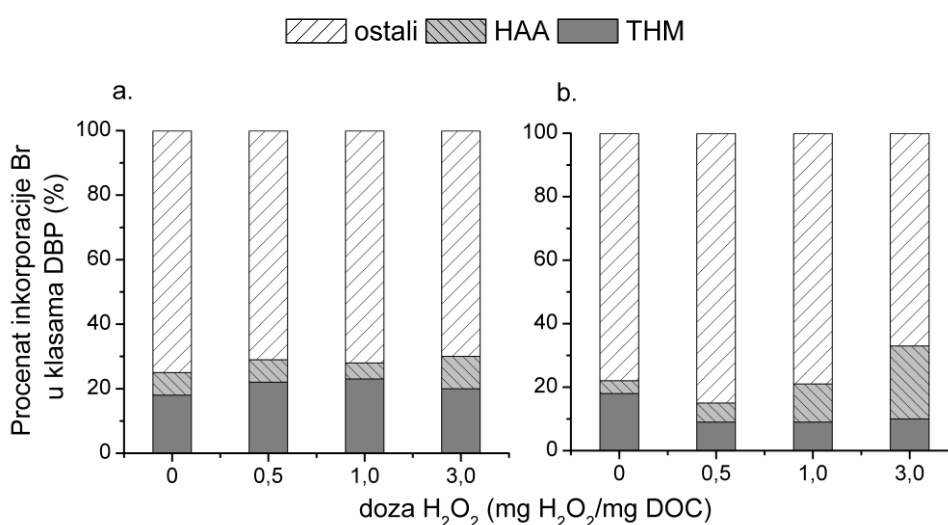
Slika 38. Uticaj H₂O₂ procesa na vrednost BIF za THM i HAA u a) KV i b) TV.

Iako je zastupljenost bromida skoro dva puta veća u temerinskoj vodi u odnosu na vodu iz Kikinde, BIF vrednosti za THM i HAA se kreću u približno istim intervalima (slika 38b). Primena vodonik-peroksida dovodi do značajnog smanjenja BIF vrednosti za THM za oko 50%, kao rezultat smanjenja sadržaja bromovanih vrsta u temerinskoj vodi. BIF za HAA značajno rastu sa povećanjem doze oksidacionog sredstva tokom tretmana i do četiri puta, kao rezultat porasta sadržaja bromovanih vrsta HAA.

Može se zaključiti da tretman vode vodonik-peroksidom rezultuje formiranjem bromovanih HAA, međutim, u kikindskoj i temerinskoj vodi njihov sadržaj je zanemarljivo nizak u odnosu na sadržaj hlorovanih jedinjenja, što i potvrđuju niske vrednosti BIF u sirovoj i tretiranoj vodi.

Na slici 39 je prikazan maseni bilans broma u odabranim klasama DBP u vodi iz a) Kikinde i b) Temerina pre i nakon tretmana vodonik-peroksidom, respektivno. Ukupan sadržaj bromovanih DBP, izraženo preko procentnog sadržaja doprinosa broma, u sirovoj vodi iz Kikinde i Temerina iznosi 25 i 22% od ukupnog sadržaja bromida prisutnog u sirovoj vodi (tabela 6 i 7), respektivno.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 39a može se uočiti da tretman vode iz Kikinde vodonik-peroksidom prouzrokuje blagi porast inkorporacije broma u klasama DBP nakon tretmana. Ukupan procenat konverzije broma u bromovane DBP nakon tretmana se kretao u opsegu 28-30% Br, što je za 3-5% više u odnosu na zastupljenost u vodi pre tretmana. Povećanje doze vodonik-peroksida nema značajnog uticaja na distribuciju bromovanih THM (20-23% Br) i HAA (5-10% Br) u odnosu na vrednosti zabeležene u sirovoj vodi (18 i 7%, respektivno).



Slika 39. Uticaj primene H₂O₂ na maseni bilans broma u odabranim klasama DBP u a) KV i b) TV.

Nešto veće oscilacije u vrednostima stepena inkorporacije broma su zabeležene nakon tretmana temerinske vode (slika 39b); ukupni procenat konverzije broma u bromovane DBP se kretao u opsegu 15-33% Br. Niže doze vodonik-peroksida (0,5 i 1,0 mg H₂O₂/mg DOC) ne dovode do porasta stepena inkorporacije broma. Značajan porast (ukupno 33%) se javlja pri najvećoj dozi vodonik-peroksida (3,0 mg H₂O₂/mg DOC). Primena vodonik-peroksida dovodi do smanjenja zastupljenosti bromovanih THM za oko 50% u odnosu na sirovu vodu (18% Br) i povećanje doze H₂O₂ nema značajnog uticaja na distribuciju bromovanih THM (9-10% Br). Međutim, povećanje doze H₂O₂ značajno povećava zastupljenost bromovanih HAA (6-23% Br) u odnosu na vrednost zabeleženu u sirovoj vodi (4% Br).

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da tretman vode vodonik-peroksidom vodi ka povećanju produkcije bromovanih vrsta, naročito HAA, u vodama sa niskim do srednjim sadržajem bromida.

4.2.3.4. Uticaj procesa UV fotolize, ozonizacije i oksidacije sa H_2O_2 na sadržaj i reaktivnost POM u vodi - poređenje procesa

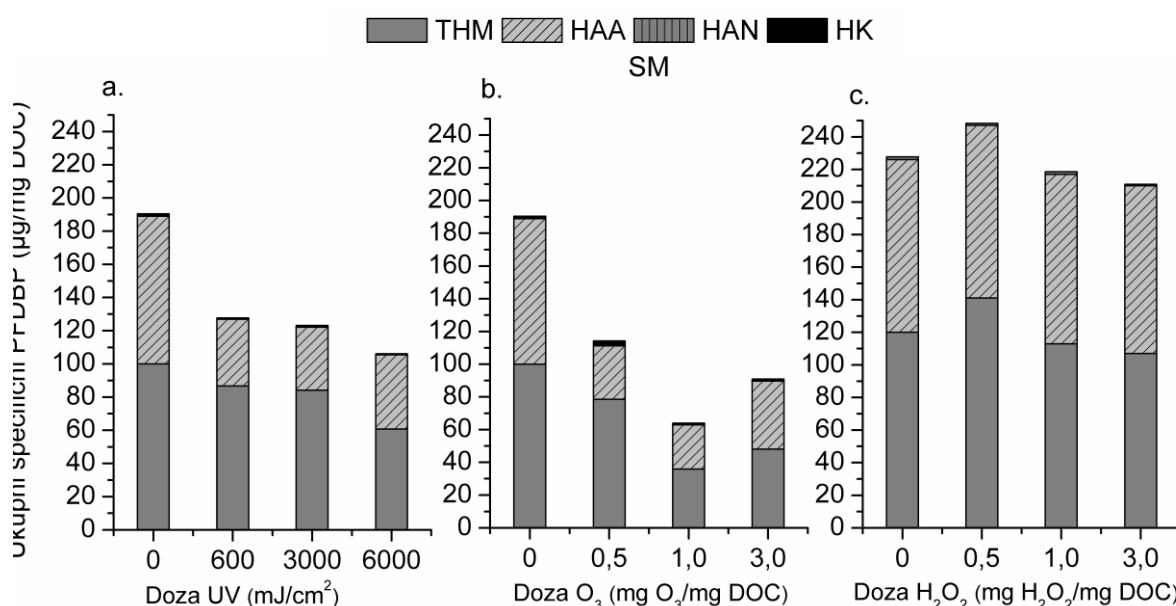
U prethodnim poglavljima (3.2.1, 3.2.2 i 3.2.3) akcenat je bio na ispitivanju uticaja pojedinačnih oksidacionih procesa: UV fotolize, ozonizacije i oksidacije vodonik-peroksidom na sadržaj ukupnih POM i njihovu reaktivnost ka formiranju DBP u vodenim matriksima različite hidrofilnosti/hidrofobnosti. U ovom poglavlju će biti sumirani rezultati prethodnih poglavlja sa aspekta poređenja efikasnosti ovih procesa na sadržaj i reaktivnost POM. Takođe, uticaj ispitivanih procesa na promenu specifičnog sadržaja ukupnih PFDBP (suma specifičnog sadržaja PFTHM, PFHAA, PFHK, PFHAN i PFCP) u sintetičkom matriksu, vodi iz Kikinde i Temerina biće prikazani na slikama 40-42.

Poređenjem efikasnosti primenjenih procesa: UV fotolize, ozonizacije i primene vodonik-peroksida u pogledu uklanjanja POM kao glavnog prekursorskog materijala DBP u ispitivanim vodenim matriksima, kao najefikasniji se pokazao tretman vode ozonom. UV tretman ($600-6000 \text{ mJ/cm}^2$) i tretman vodonik-peroksidom ($0,5-3,0 \text{ mg } H_2O_2/\text{mg DOC}$) se nisu pokazali efikasnim u pogledu uklanjanja POM u ispitivanim vodenim matriksima, odnosno huminske kiseline i fulvinske kiseline podjednako nisu podložne razgradnji i mineralizaciji pri dejstvu ovih tretmana. Nasuprot tome, tretman vode ozonom ($0,5-3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$) se pokazao kao veoma efikasan u uklanjanju POM kod svih ispitivanih vodenih matriksa već pri dozi ozona od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$. Efikasnost procesa je veća u matriksima u kojima prevladavaju POM veće hidrofobnosti i efikasnost raste sa povećanjem doze oksidacionog sredstva.

Pored toga što se razlikuju po pitanju efikasnosti u pogledu oksidacije organske materije ispitivani oksidacioni procesi imaju različit uticaj na potencijal POM ka formiranju DBP. Tretman vode UV zračenjem, iako ne pokazuje značajan uticaj na sadržaj POM, primenom najveće ispitivane doze od 6000 mJ/cm^2 postiže značajno smanjenje potencijala formiranja visokohidrofobnih HA ka formiranju THM i HAA (za 41 i 60%, redom) u sintetičkom matriksu, dok je efikasnost procesa u prirodnim vodama znatno niža (smanjenje PFTHN za $\leq 13\%$; PFHAA raste u oba slučaja). Ozonizacijom se podjednako efikasno može smanjiti potencijal formiranja THM i HAA, pri čemu se tretman pokazao kao efikasniji u vodama bogatim POM veće hidrofobnosti. U sintetičkom matriksu se najveće smanjenje PFTHM i PFHAA od oko 80% postiže pri dozi ozona od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$, u vodi iz Kikinde od oko 40% pri dozi ozona od $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$, dok se u vodi iz Temerina najveće smanjenje PFTHM od 27% postiže pri dozi od $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ i PFHAA od 54% pri dozi ozona od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$. Obzirom da u temerinskoj vodi pri najvećoj dozi ozona dolazi do formiranja bromata u koncentraciji iznad granice propisane Pravilnikom RS (*Sl. list, br. 42/98 i 44/99*), kao i bromovanih HAN, kao najadekvatnija se uzima doza ozona od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$. Oksidacija vode vodonik-peroksidom ne pokazuje značajan efekat na PFDBP u ispitivanim vodenim matriksima. Tokom ispitivanih tretmana u vodama dolazi do formiranja i HK, međutim njihov potencijal formiranja je zanemarljivo nizak u odnosu na potencijal formiranja THM i HAA. Poređenjem efikasnosti ispitivanih tretmana može se zaključiti da tretman vode ozonom daje najbolje rezultate u pogledu smanjenja PFDBP u ispitivanim vodenim matriksima.

Obzirom da nakon ispitivanih tretmana dolazi do minimalne mineralizacije POM, smanjenje PFDBP u vodi tokom tretmana je najvećim delom posledica smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju DBP.

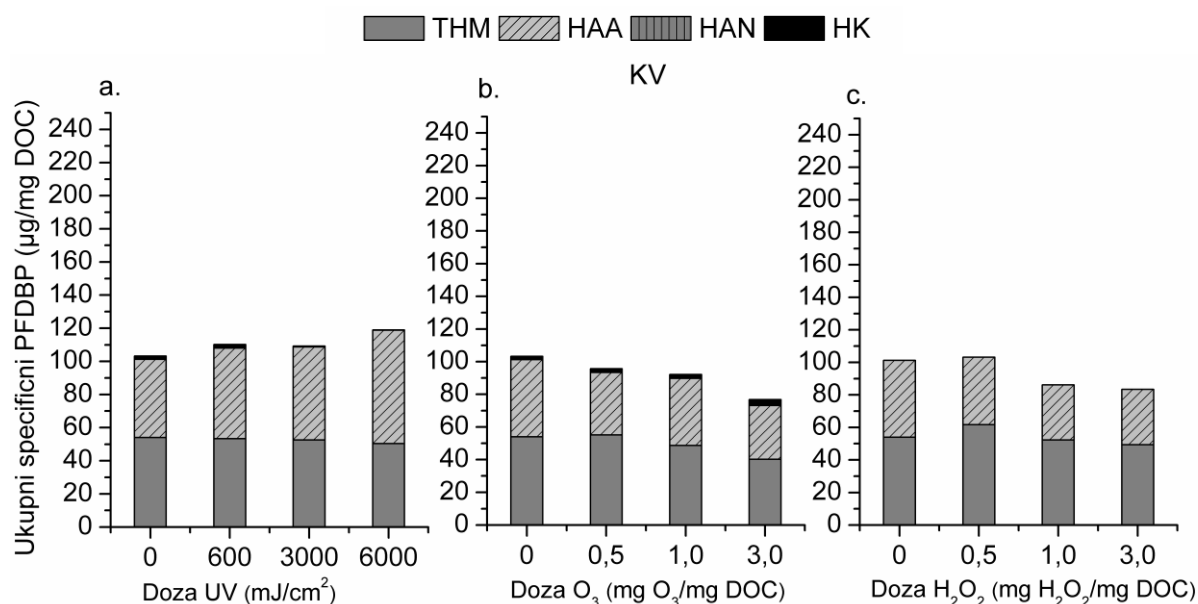
Uticaj procesa UV fotolize, ozonizacije i oksidacije vodonik-peroksidom na sadržaj ukupnih SPFDBP u sintetičkom matriksu je prikazan na slici 40.



Slika 40. Uticaj procesa a) UV fotolize, b) ozonizacije i c) H₂O₂ procesa na sadržaj ukupnih SPFDBP u SM.

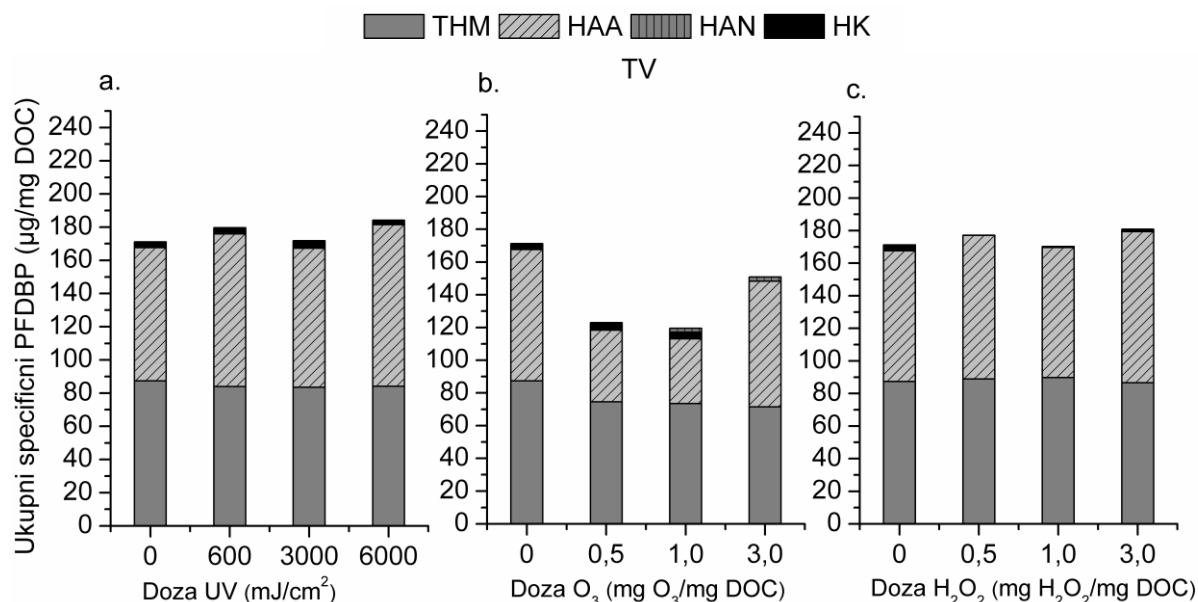
Može se uočiti da do smanjenja reaktivnosti HA ka formiranju ukupnih DBP dolazi jedino nakon UV zračenja i tretmana ozonom. Nakon procesa UV zračenja sadržaja SPFDBP se kreće u opsegu 106-128 µg PFDBP/mg DOC, tako da se reaktivnost HA ne menja značajno sa povećanjem doze UV zračenja. Najveće smanjenje reaktivnosti od 44% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi postiže se pri najvećoj dozi od 6000 mJ/cm². Tretman ozonom dovodi do značajnog smanjenja sadržaja SPFDBP koji se kreće u opsegu 64,0-114 µg PFDBP/mg DOC, pri čemu se najveće smanjenje od 66% postiže pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC. Visokohidrofobna HA podleže oksidaciji pri dejstvu molekuskog ozona još pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC, dok dalje povećanje doze ozona dovodi do transformacije organske materije povećavajući njenu reaktivnost ka formiranju DBP. Tretman sintetičkog matriksa vodonik-peroksidom ne pokazuje značajan uticaj na sadržaj SPFDBP (211-248 µg PFDBP/mg DOC) u odnosu na vrednost u sirovoj vodi.

Uticaj ispitivanih procesa na sadržaj ukupnih SPFDBP u vodi iz Kikinde, u kojoj prevladavaju POM hidrofobnog karaktera, je prikazan na slici 41. Sadržaj ukupnih SPFDBP u vodi nakon UV fotolize se kretao u opsegu 109-119 µg PFDBP/mg DOC, nakon ozonizacije 76,8-95,6 µg PFDBP/mg DOC i nakon tretmana vodonik-peroksidom 83,5-103 µg PFDBP/mg DOC, šta ukazuje da ispitivani tretmani pri svim reakcionim uslovima procesa ne pokazuju značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju ovih DBP. Pretpostavlja se da je neophodno primeniti veće doze oksidacionog sredstva kako bi se postigao željeni efekat.



Slika 41. Uticaj procesa a) UV fotolize, b) ozonizacije i c) H₂O₂ procesa na sadržaj ukupnih SPFDBP u KV.

Uticaj ispitivanih procesa na sadržaj ukupnih SPFDBP u vodi iz Temerina, u kojoj prevladavaju hidrofilne POM, je prikazan na slici 42. Tretmani vode iz Temerina UV zračenjem i vodonik-peroksidom ne rezultuju značajnijim uticajem na sadržaj SPFDBP (172-184 i 170-181 µg PFDBP/mg DOC, redom) u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Tretman temerinske vode ozonom dovodi do smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju DBP (119-151 µg PFDBP/mg DOC) za oko 30% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi kada se primenjuju doze ozona od 0,5-1,0 mg O₃/mg DOC.



Slika 42. Uticaj procesa a) UV fotolize, b) ozonizacije i c) H₂O₂ procesa na sadržaj ukupnih SPFDBP u TV.

Poređenjem efikasnosti primenjenih procesa: UV fotolize, ozonizacije i oksidacije vodonik-peroksidom u pogledu smanjenja sadržaja POM različite hidrofobnosti, kao i u smanjenju reaktivnosti POM ka formiranju DBP u ispitivanim vodenim matriksima, kao najefikasniji se pokazao tretman vode ozonom.

4.3. UTICAJ UNAPREĐENIH OKSIDACIONIH PROCESA NA PROMENU SADRŽAJA I REAKTIVNOST POM U VODI

Atraktivnost unapređenih procesa oksidacije (AOP) ogleda se u mogućnosti potpune oksidacije i/ili mineralizacije organskih zagađujućih materija u vodi pri normalnoj temperaturi i pritisku. Ove tehnike se primenjuju u cilju ubrzavanja dekompozicije oksidacionog sredstva u slobodne radikale, prvenstveno OH^\bullet , kao jedne od najjaćih oksidacionih vrsta. Sadržaj i struktura prisutnih POM u vodi je bitan faktor koji utiće na vrstu i količinu DBP koji će se formirati nakon oksidacionog tretmana, tako da je neophodno sprovesti intenzivnija istraživanja u oblasti uklanjanja ciljanog prekursorskog materijala, kako najzastupljenijih DBP tako i emergentnih DBP.

4.3.1. Uticaj O_3/UV unapređenog oksidacionog procesa na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi

Uticaj O_3/UV unapređenog procesa oksidacije na sadržaj i reaktivnost POM je ispitivana u sintetićkom matriksu i vodi sa teritorije Kikinde i Temerina. Potrebno je naglasiti da je literatura koja se odnosi na reaktivnost POM sa hlorom nakon O_3/UV unapređenog procesa, naroćito literatura vezana za formiranje visoko prioriternih dezinfekcionih nusproizvoda, kao što su *N*-DBP, veoma oskudna. Stoga su sprovedena ispitivanja uticaja doze ozona (0,5-3,0 mg O_3/mg DOC) i doze UV zraćenja (600-6000 mJ/cm^2) na sadržaj i reaktivnost POM sa hlorom u vodama sa različitim sadržajem i strukturom POM. Ispitivanja su vršena bez korekcije pH vrednosti vode.

4.3.1.1. Uticaj O_3/UV procesa na ukupan sadržaj organskih materija u prirodnom i sintetićkom matriksu

Uticaj primenjenog O_3/UV unapređenog procesa oksidacije na sadržaj POM u sintetićkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina, kvantifikovan je merenjem vrednosti UV_{254} , DOC i SUVA i rezultati su prikazani u tabeli 21. Takođe, uticaj primenjenih doza ozona i UV zraćenja na sadržaj POM u ispitivanim vodenim matriksima, prikazan preko odnosa C/C_0 (C_0 je netretirana voda) je prikazan na slikama 43-45 (tabela PIII-8, PrilogIII).

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 21 i slici 43 može se zaključiti da je kombinacija ozonizacije i UV fotolize (O_3/UV) pokazala visoku efikasnost u uklanjanju huminskih materija u sintetićkom matriksu. Tokom procesa postiže se smanjenje vrednosti

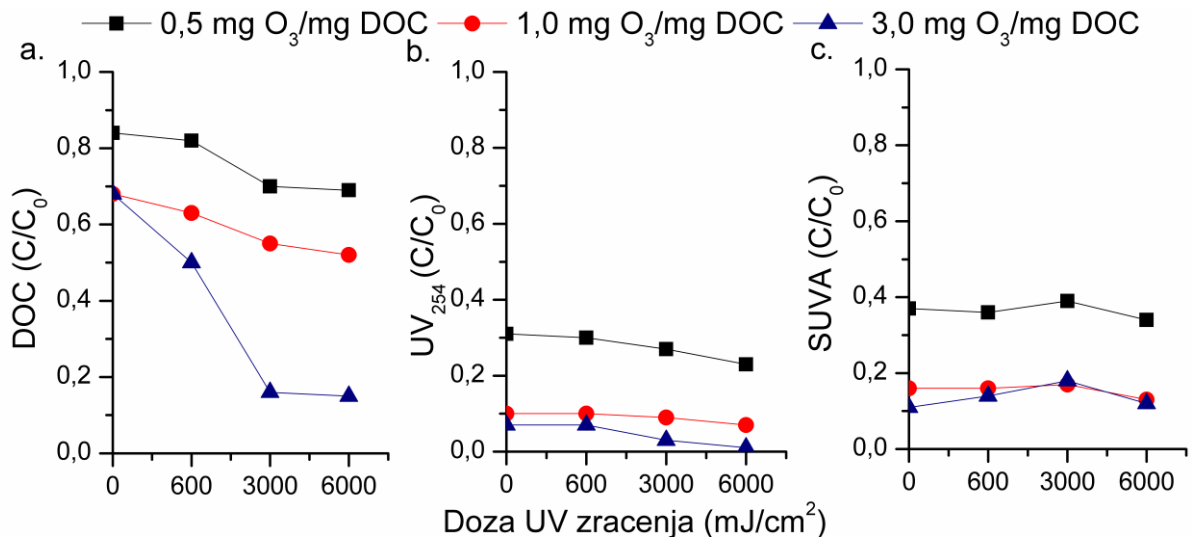
svih ispitivanih parametara za 17-85% DOC, 69-98% UV₂₅₄ i 63-87% SUVA, u odnosu na vrednosti u netretiranoj vodi. Može se uočiti da se vrednosti ispitivanih parametara smanjuju sa povećanjem doze ozona i UV zračenja. Najveći stepen mineralizacije POM se postiže primenom najveće ispitivane doze ozona i UV zračenja (3,0 mg O₃/mg DOC; 6000 mJ/cm²). U pogledu smanjenja vrednosti UV₂₅₄ i SUVA visoka efikasnost se postiže i tokom kombinovanog tretmana pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC pri svim ispitivanim dozama UV zračenja.

Veći stepen redukcije sadržaja POM koji se postiže primenom kombinovanog O₃/UV procesa u poređenju sa uticajem pojedinačnih procesa (UV fotolize i ozonizacije, tabele 9 i 13) ukazuje da O₃/UV proces inicira formiranje dodatnih količina OH radikala, koji pospešuju uklanjanje POM u vodi. Visok stepen mineralizacije HA potvrđuje tvrdnju da su hidrofobne aromatične komponente podložne razgradnji do CO₂ i H₂O u reakciji sa OH radikalima. Takođe, značajan pad vrednosti UV₂₅₄ ukazuje da se hromofore smeštene u makromolekulima POM, koje se uglavnom sastoje od visokomolekularnih aromatičnih prstenova, razgrađuju do niskomolekularnih nusproizvoda koji ne apsorbuju UV zračenje na datoj talasnoj dužini (*Sanly i sar., 2007; Matilainen i Sillanpää, 2010*). Tokom AOP pri visokim dozama ozona (3,0 mg O₃/mg DOC) i UV zračenja u rastvoru gotovo da ne zaostaju UV apsorbujuće komponente; međutim, u tretiranoj vodi se na osnovu DOC vrednosti i dalje nalaze organske strukture koje ne apsorbuju UV zračenje na datoj talasnoj dužini. Takođe, tokom kombinovanog procesa raste hidrofilni karakter POM, tako da je pri dozama ozona od 1,0 i 3,0 mg O₃/mg DOC i svim dozama UV zračenja u vodi nakon tretmana zaostajala samo hidrofilna organska materija (SUVA < 1 l m⁻¹mg⁻¹). Ovi rezultati su u saglasnosti sa konstatacijom da AOP doprinose smanjenju aromatičnosti POM (*Bond i sar. 2009; Hong i sar. 2009; Lamsal i sar., 2011*).

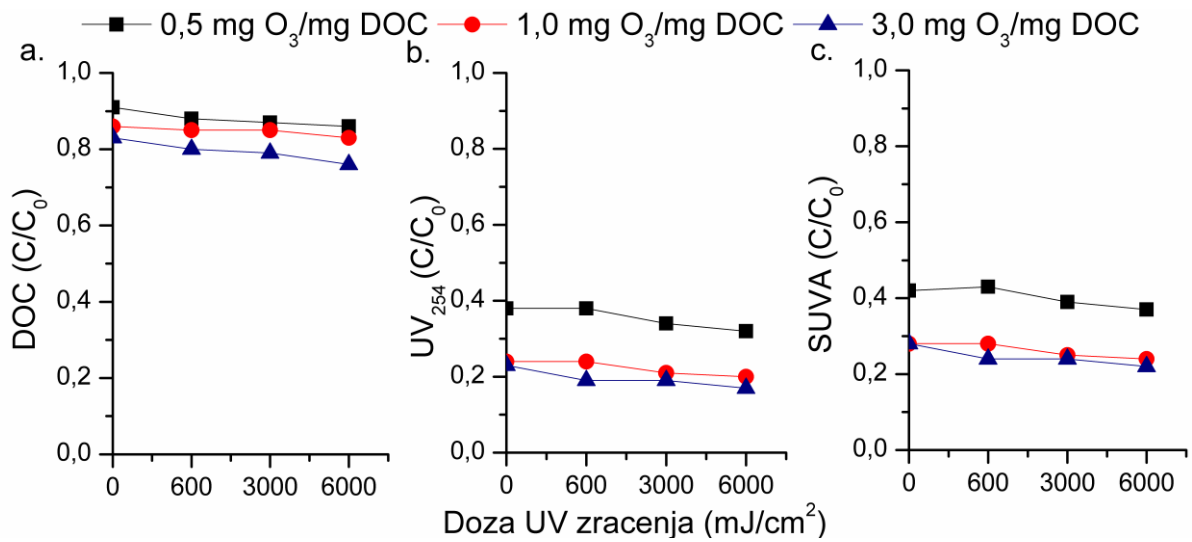
Visoka efikasnost kombinovanog O₃/UV procesa u pogledu smanjenja sadržaja POM postignut je i u vodi iz Kikinde (tabela 21, slika 44), međutim, efikasnost procesa je znatno niža u odnosu na sintetički matriks. Postiže se smanjenje vrednosti DOC za 11-23%, absorbancije na 254 nm za 62-83% i SUVA za 57-77%, u poređenju sa vrednostima u sirovoj vodi. Iako voda iz Kikinde ima isti sadržaj DOC kao i u sintetičkom matriksu, prirodni matriks čini smeša hidrofilnih i hidrofobnih komponenata koje manje podležu razgradnji i mineralizaciji u reakciji sa ozonom u odnosu na huminske kiseline. Smanjenje vrednosti ispitivanih parametara raste sa povećanjem doze ozona (0,5-1,0 mg O₃/mg DOC) i UV zračenja, dok dalje povećanje ne doprinosi značajno efikasnosti procesa. Primenom AOP pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC gotovo sve aromatične komponente bivaju oksidovane do alifatičnih jedinjenja, samim tim, daljim povećanjem doze ozona i UV zračenja se postižu približno isti rezultati. To potvrđuju i rezultati za vrednost SUVA (1,68-0,88 l m⁻¹mg⁻¹), na osnovu čega se može zaključiti da u vodi zaostaju samo POM hidrofilnog karaktera (*Uyak i Toroz, 2007*). Primena kombinovanog tretmana pospešuje smanjenje sadržaja DOC, dok ne pokazuje značajan uticaj u pogledu smanjenja vrednosti ostalih parametara u odnosu na samu ozonizaciju. Najveći stepen mineralizacije POM se postiže primenom najvećih ispitivanih doza ozona i UV zračenja (slika 44), što ukazuje na to da kombinovani proces dovodi do formiranja dodatnih OH[•] koji pospešuju degradaciju prisutnih POM. Do sličnih rezultata su došli i drugi autori (*Ratpukdi i sar., 2010; Agbaba i sar., 2016*).

Tabela 21. Uticaj O₃/UV procesa na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnim matriksima

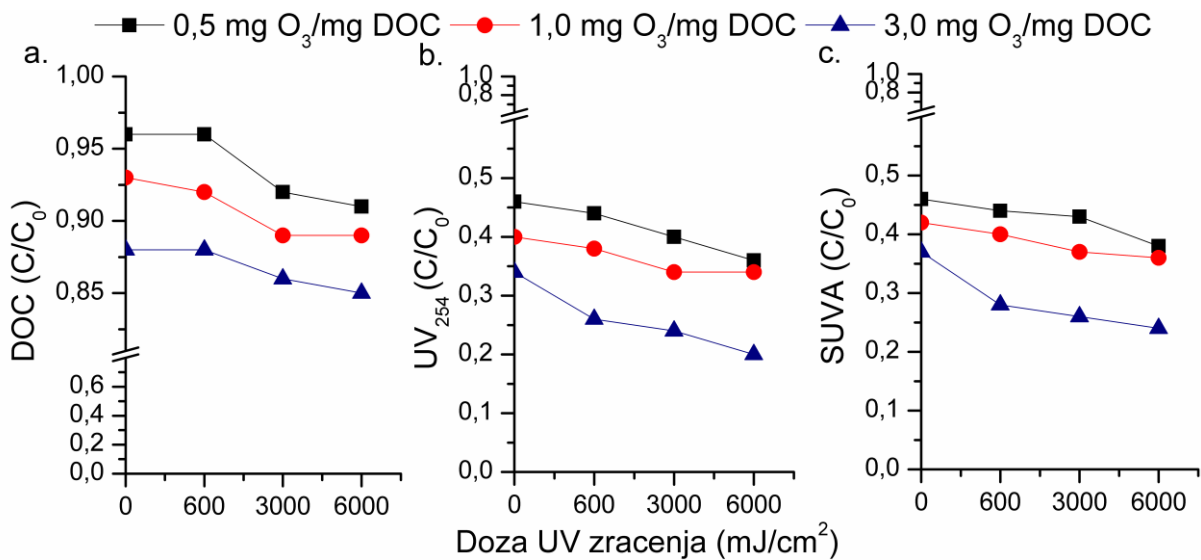
Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	DOC (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (l m ⁻¹ mg ⁻¹)
Sintetički matriks				
0	0	5,44	0,255	4,69
0,5	0	4,58	0,080	1,75
	600	4,50	0,078	1,73
	3000	3,83	0,070	1,83
	6000	3,80	0,061	1,60
1,0	0	3,70	0,028	0,76
	600	3,48	0,027	0,77
	3000	3,00	0,024	0,80
	6000	2,87	0,018	0,63
3,0	0	3,74	0,020	0,53
	600	2,77	0,019	0,68
	3000	0,92	0,008	0,87
	6000	0,83	0,005	0,60
Kikindska voda				
0	0	5,17	0,201	3,89
0,5	0	4,74	0,078	1,64
	600	4,58	0,077	1,68
	3000	4,52	0,069	1,53
	6000	4,48	0,066	1,47
1,0	0	4,46	0,050	1,12
	600	4,42	0,049	1,11
	3000	4,41	0,043	0,97
	6000	4,33	0,041	0,95
3,0	0	4,31	0,048	1,11
	600	4,17	0,040	0,96
	3000	4,10	0,039	0,95
	6000	3,96	0,035	0,88
Temerinska voda				
0	0	2,06	0,050	2,43
0,5	0	1,98	0,023	1,16
	600	1,98	0,022	1,11
	3000	1,90	0,020	1,05
	6000	1,88	0,018	0,96
1,0	0	1,93	0,020	1,04
	600	1,90	0,019	1,00
	3000	1,85	0,017	0,92
	6000	1,84	0,017	0,92
3,0	0	1,83	0,017	0,93
	600	1,82	0,013	0,71
	3000	1,78	0,012	0,67
	6000	1,76	0,010	0,57



Slika 43. Uticaj O₃/UV procesa na vrednost a) DOC, b) UV₂₅₄ i c) SUVA u SM.



Slika 44. Uticaj O₃/UV procesa na vrednost a) DOC, b) UV₂₅₄ i c) SUVA u KV.



Slika 45. Uticaj O₃/UV procesa na vrednost a) DOC, b) UV₂₅₄ i c) SUVA u TV.

Kombinacijom procesa ozonizacije i UV fotolize postiže se značajno smanjenje sadržaja POM u temerinskoj vodi, izraženo preko vrednosti DOC, UV_{254} i SUVA (za 4-15%, 56-80% i 53-75%, respektivno), u odnosu na sirovu vodu (tabela 21, slika 45). Ispitivani AOP ne doprinosi mineralizaciji POM u odnosu na samu ozonizaciju. Povećanje primenjene doze ozona i UV zračenja dovodi do smanjenja vrednosti UV_{254} i SUVA, a samim tim utiče na porast hidrofилности POM tokom tretmana. Primenom O_3/UV procesa stepen uklanjanja POM u vodi iz Temerina u odnosu na vodu iz Kikinde je znatno niži, što se objašnjava prisustvom većih količina hidrofobnih struktura POM velikih molekulskih masa u vodi iz Kikinde, pogodnih za reakciju sa OH radikalima. Takođe, u temerinskoj vodi je zabeležena veća vrednost alkaliteta (982 mg $CaCO_3/l$), samim tim izraženiji je efekat “skupljača” OH radikala. Rezultati prethodnih studija (Chin i Berube, 2005; Lamsal i sar., 2011) potvrđuju da se primenom kombinovanog O_3/UV procesa postiže veća efikasnost u pogledu smanjenja sadržaja POM u vodi u odnosu na efikasnost procesa ozonizacije i UV fotolize kada se izvode pojedinačno.

Na osnovu svega navedenog se može zaključiti da se kombinacija procesa ozonizacije i UV fotolize (0,5-3,0 mg O_3/mg DOC; 600-6000 mJ/cm^2) pokazala kao veoma efikasna u uklanjanju POM u svim ispitivanim matriksima (i do 85% DOC, 98% UV_{254}) u odnosu na netretiranu vodu. Efikasnost procesa raste u vodama u kojima preovladavaju POM veće hidrofobnosti i sa nižim vrednostima za alkalitet. Najveći stepen mineralizacije je postignut u sintetičkom matriksu, gde se može uočiti značajan sinergistički efekat ozona i UV fotolize na smanjenje sadržaja HA. U slučaju prirodnih matriksa, u kojima se nalazi smeša POM hidrofилnog i hidrofobnog karaktera, kombinovani tretman doprinosi smanjenju sadržaja UV apsorbujućih komponenata, dok se znatno manji uticaj ispoljava na sadržaj DOC. Oksidacija hidrofobnih struktura POM tokom O_3/UV procesa dovodi do smanjenja vrednosti UV_{254} apsorbanacije i promena u strukturi POM povećavajući njihov hidrofилni karakter.

4.3.1.2. Uticaj O_3/UV procesa na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda hlora u prirodnom i sintetičkom matriksu

Rezultati ispitivanja uticaja O_3/UV procesa na sadržaj prekursora THM, HAA, HK, HAN i CP u ispitivanim vodenim matriksima su prikazani u tabelama 22-25. Uticaj ispitivanog procesa na reaktivnost POM ka formiranju ovih DBP nakon tretmana je prikazana na slikama 46-49 (tabele PIII 9-12, Prilog III).

Srednje vrednosti merenja PFTHM pre i nakon tretmana za četiri praćena jedinjenja iz grupe THM, kao i za ukupne THM, su prikazane u tabeli 22.

Kombinacija ozonizacije i UV zračenja u tretmanu sintetičkog matriksa dovodi do smanjenja sadržaja prekursorskog materijala THM u odnosu na netretiranu vodu pri svim reakcionim uslovima procesa (za 32-76%), ali ne i u odnosu na samu ozonizaciju (tabela 22). Primena O_3/UV procesa pri dozama od 0,5 i 1,0 mg O_3/mg DOC pri svim dozama UV zračenja smanjuje efikasnost procesa postignutog samom ozonizacijom, dovodeći do povećanja PFTHM. Sinergistički efekat je zabeležen jedino primenom visokih doza UV zračenja (3000 i 6000 mJ/cm^2) tokom tretmana pri najvećoj dozi ozona od 3,0 mg O_3/mg DOC. Pretpostavlja se da tokom O_3/UV procesa dolazi do transformacije visokoreaktivne HA i formiranja novog prekursorskog materijala koji ima veću sklonost ka formiranju THM u odnosu na početne komponente. Jedinjenje koje se dominantno formira je

hloroform i predstavlja ukupan PFTHM, dok se bromovane vrste formiraju u opsegu 0,74-0,92 μg PFBDCM/l. Ipak, najbolji rezultati u pogledu procentualnog smanjenja vrednosti PFTHM (za 76%) se postižu samom ozonizacijom pri srednjoj dozi od 1,0 mg O_3 /mg DOC.

Takođe, značajno smanjenje PFTHM za 23-50% primenom unapređenog O_3 /UV procesa se postiže i u vodi iz Kikinde (tabela 22). Sa povećanjem doze ozona i doze UV zračenja raste efikasnost kombinovanog tretmana, i oba procesa imaju značajan doprinos. Najbolji rezultati u pogledu smanjenja PFTHM se postižu primenom najveće ispitivane doze ozona i UV zračenja. Smanjenje PFCL tokom procesa raste sa povećanjem doze ozona i UV zračenja i iznosi 23-51%, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. U toku unapređenog oksidacionog tretmana pri višim dozama ozona ($> 0,5$ mg O_3 /mg DOC), koji dovode do nastanka hidrofilnih jedinjenja, može se pretpostaviti da dolazi do razaranja nukleofilnih mesta na hidrofobnim molekulima POM što doprinosi smanjenju sadržaja prekursora hlороформа, kao dominantne vrste THM. Na taj način se obezbeđuje i smanjenje vrednosti ukupnih PFTHM. Sadržaj prekursora bromovanih THM (BDCM) se takođe smanjuje tokom AOP sa povećanjem doze UV zračenja. Najveće smanjenje PFBDCM od oko 45% se postiže pri dozi ozona od 0,5 i najvećoj dozi UV zračenja. Primenom najveće doze ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC, značajno smanjenje PFBDCM od 25% je zabeleženo jedino pri najvećoj dozi UV zračenja od 6000 mJ/cm^2 . Rezultati prethodnih studija potvrđuju da se tokom tretmana vode O_3 /UV procesom značajno može smanjiti PFTHM (*Lamsal i sar., 2011; Agbaba i sar., 2016*).

U slučaju vode iz Temerina, u kojoj preovladavaju POM hidrofilnog karaktera, primenom kombinovanog O_3 /UV procesa postiže se smanjenje PFTHM pri svim ispitivanim reakcionim uslovima procesa za 4-33% u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi (tabela 22). Može se uočiti da tokom procesa dolazi do snažnih interakcija između ozona i UV zračenja koje utiču na trend formiranja prekursora THM, i uslovljene su dozom oksidacionog sredstva. Primenom AOP pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O_3 /mg DOC se pri svim ispitivanim dozama UV zračenja postiže niža efikasnost procesa u odnosu na samu ozonizaciju. Nasuprot tome, primenom AOP pri najvećoj dozi ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC postiže se zanemarljivo poboljšanje smanjenja PFTHM sa povećanjem doze UV zračenja u odnosu na efikasnost postignutu samom ozonizacijom. Rezultati za PFTHM tokom AOP pri većim dozama ozona su u saglasnosti sa rezultatima autora *Lamsal i sar. (2011)*, koji su postigli smanjenje sadržaja prekursora THM od 75% pri sličnim reakcionim uslovima procesa. Promena vrednosti PFCL, kao dominantnog jedinjenja iz grupe THM, u velikoj meri utiče na promenu ukupnih PFTHM i tokom procesa se smanjuje za do 35%. Zastupljenost bromovanih THM (PFBDCM) u tretiranoj vodi (10-12% ukupnih PFTHM) se ne menja značajno tokom tretmana.

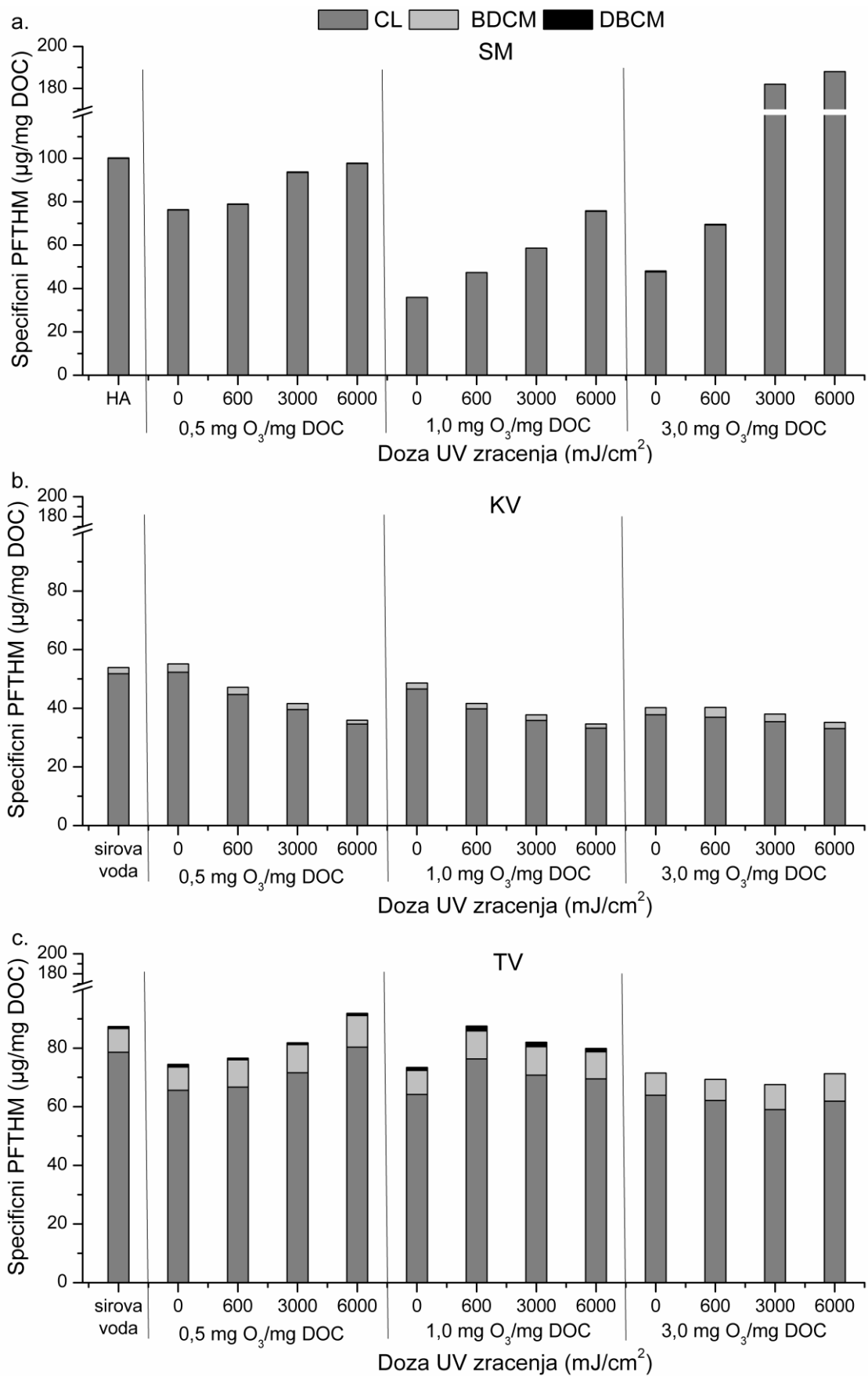
Tabela 22. Uticaj O₃/UV procesa na PFTHM u prirodnom i sintetičkom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFTHM (µg/l)				
		PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks						
0	0	544	1,27	<MDL	<MDL	545
0,5	0	359	0,75	<MDL	<MDL	360
	600	365	0,74	<MDL	<MDL	366
	3000	368	0,92	<MDL	<MDL	369
	6000	371	0,80	<MDL	<MDL	372
1,0	0	133	<MDL	<MDL	<MDL	133
	600	165	<MDL	<MDL	<MDL	165
	3000	176	<MDL	<MDL	<MDL	176
	6000	216	0,77	<MDL	<MDL	217
3,0	0	178	1,98	<MDL	<MDL	180
	600	192	0,80	<MDL	<MDL	193
	3000	168	<MDL	<MDL	<MDL	168
	6000	156	<MDL	<MDL	<MDL	156
Kikindska voda						
0	0	268	11,0	<MDL	<MDL	279
0,5	0	248	13,4	<MDL	<MDL	261
	600	205	11,4	<MDL	<MDL	216
	3000	179	9,15	<MDL	<MDL	188
	6000	155	5,88	<MDL	<MDL	161
1,0	0	208	9,03	<MDL	<MDL	217
	600	176	7,21	<MDL	<MDL	183
	3000	158	12,6	<MDL	<MDL	171
	6000	144	6,20	<MDL	<MDL	150
3,0	0	163	10,4	<MDL	<MDL	173
	600	154	14,2	<MDL	<MDL	168
	3000	145	10,8	<MDL	<MDL	156
	6000	131	8,24	<MDL	<MDL	139
Temerinska voda						
0	0	162	16,6	1,44	<MDL	180
0,5	0	130	15,7	1,82	<MDL	148
	600	132	18,4	1,12	<MDL	152
	3000	136	18,2	1,19	<MDL	155
	6000	151	20,4	1,48	<MDL	173
1,0	0	124	15,8	2,05	<MDL	142
	600	145	18,2	3,12	<MDL	166
	3000	131	17,9	2,87	<MDL	152
	6000	128	17,0	2,10	<MDL	147
3,0	0	117	13,9	<MDL	<MDL	131
	600	113	13,2	<MDL	<MDL	126
	3000	105	15,2	<MDL	<MDL	120
	6000	109	16,5	<MDL	<MDL	126

Uticaj primenjene doze ozona i UV zračenja tokom O₃/UV procesa na reaktivnost POM ka formiranju THM u ispitivanim vodenim matriksima je prikazan na slici 46 (tabela PIII-9, Prilog III). Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 46a-c može se zaključiti da je nakon ispitivanog AOP reaktivnost POM ka formiranju THM u najvećem broju slučajeva niža u odnosu na reaktivnost POM u netretiranoj vodi koja iznosi 100 µg PFTHM/mg DOC za sintetički matriks, odnosno 54,0 i 87,4 µg PFTHM/mg DOC u vodi iz Kikinde i Temerina, respektivno.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 46a može se uočiti da O₃/UV proces povećava reaktivnost HA ka formiranju THM u odnosu na reaktivnost HA nakon samog procesa ozonizacije. Sa povećanjem doze UV zračenja tokom kombinovanog tretmana smanjuje se reaktivnost procesa zabeležena primenom samog procesa ozonizacije, tako da se pri dozi od 0,5 mg O₃/mg DOC uklanjanje SPFTHM smanjuje sa 23 na 2%, pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC sa 64 na 24%, dok je tokom AOP pri najvećoj dozi ozona i visokim dozama UV zračenja (3000-6000 mJ/cm²) reaktivnost HA skoro dva puta veća u odnosu na reaktivnost u netretiranoj vodi. Porast reaktivnosti HA ka formiranju THM nakon unapređenog tretmana u odnosu na samu ozonizaciju ukazuje na to da uvođenje UV zračenja doprinosi generisanju OH[•], koji oksiduju prisutnu organsku materiju formirajući nove, znatno reaktivnije strukture. Primenom najveće doze ozona i UV zračenja dolazi do mineralizacije 85% DOC, samim tim, novoformirane hidrofilne komponente (SUVA<1), koje zaostaju u rastvoru nakon tretmana, imaju značajan doprinos ka formiranju THM nakon hlorisanja (tabela 22). Može se zaključiti da se najveće smanjenje reaktivnosti organske materije ka formiranju THM u rastvoru HA od 64% postiže ozonizacijom (pri 1,0 mg O₃/mg DOC) u poređenju sa rezultatima zabeleženim u vodi pre tretmana.

Tokom O₃/UV tretmana vode iz Kikinde zabeleženo je da reaktivnost POM ka formiranju THM opada tokom tretmana pri svim ispitivanim dozama ozona i UV zračenja, pri čemu se reaktivnost smanjuje za 12-36% u odnosu na vrednost zabeleženu u sirovoj vodi (slika 46b). Za razliku od sintetičkog matriksa u kome sa povećanjem doze UV zračenja tokom O₃/UV procesa raste reaktivnost HA ka formiranju THM u odnosu na reaktivnost nakon same ozonizacije, u podzemnoj vodi iz Kikinde, koja je po sadržaju POM sličnih karakteristika kao i sintetički matriks, sa povećanjem primenjene doze UV zračenja reaktivnost POM blago opada. Tokom AOP primenom nižih doza ozona (0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC) jasno se može uočiti sinergistički efekat, pri čemu povećanje primenjene doze UV zračenja dodatno smanjuje sadržaj SPFTHM. U uslovima primene najveće doze ozona tokom AOP povećanje doze UV zračenja nema značajnog uticaja na reaktivnost. U pogledu smanjenja SPFTHM postiže se približno ista efikasnost AOP pri dozama ozona od 1,0 i 3,0 mg O₃/mg DOC, pri čemu se najveća efikasnost procesa od 36% postiže pri najvećoj dozi UV zračenja. Može se zaključiti da direktna oksidacija ozonom predstavlja dominantan mehanizam pri čemu se oksiduje gotovo sav prekursorski materijal THM, tako da radikalski mehanizam oksidacije tokom AOP daje samo blagi doprinos u odnosu na samu ozonizaciju. Smanjenje sadržaja ukupnih SPFTHM je rezultat smanjenja sadržaja prekursora hloroforma. Reaktivnost POM ka formiranju bromovanih vrsta (BDCM) ostaje gotovo nepromenjena u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.



Slika 46. Uticaj O₃/UV procesa na sadržaj SPFTHM u a) SM, b) KV i c) TV.

U slučaju vode iz Temerina, primenom O₃/UV AOP postiže se smanjenje sadržaja SPFTHM za do 23% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi (slika 46c). Kombinovanje procesa ozonizacije sa UV zračenjem ne doprinosi povećanju efekta procesa same ozonizacije u pogledu smanjenja sadržaja SPFTHM. Pretpostavlja se da je tokom AOP (0,5-1,0 mg O₃/mg DOC) usled reakcije sa OH[•] došlo do oksidacije prisutnih aromatičnih struktura, pri čemu se formira novi prekursorski material, koji ima veću reaktivnost ka formiranju ovih DBP. Primenom najveće ispitivane doze ozona gotovo sve hidrofobne komponente, kao glavni prekursorski materijal THM, bivaju razgrađene (SUVA < 1 m⁻¹L mg⁻¹, tabela 21), samim tim, uvođenje procesa UV zračenja nema značajan uticaj na vrednosti SPFTHM. Tokom AOP dolazi do smanjenja specifičnog sadržaja prekursora hloroforma za do 25% i do blagog porasta bromovanih SPFTHM u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, izuzev u slučaju kada se primenjuje najveća doza ozona. U uslovima primene najveće doze ozona raspoloživi bromid se najvećim delom troši na formiranje bromovanih HAN.

U tabeli 23 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja O₃/UV unapređenog oksidacionog procesa na sadržaj prekursora HAA u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina, u zavisnosti od primenjene doze ozona i UV zračenja.

Kao i u slučaju prekursora THM, primenom O₃/UV unapređenog oksidacionog procesa oksidacije se pri svim ispitivanim reakcionim uslovima procesa postiže značajno smanjenje sadržaja prekursora HAA u sintetičkom matriksu za 74-82%, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi (tabela 23). Može se uočiti da je sadržaj prekursora HAA nakon AOP prilično ujednačen i da ne varira drastično u zavisnosti od primenjene doze ozona i UV zračenja, šta ukazuje na to da najveći stepen razgradnje prekursora HAA se postize dejstvom ozona. Poređenjem sa rezultatima koji se dobijaju samom ozonizacijom (tabela 15), pokazalo se da O₃/UV proces pri dozi od 0,5 i 3,0 mg O₃/mg DOC i svim ispitivanim dozama UV zračenja pospešuje uklanjanje prekursora HAA. Sa povećanjem primenjene doze UV zračenja tokom O₃/UV blago se smanjuje efikasnost AOP. Tokom AOP pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC primenjena doza UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na efikasnost smanjenja PFHAA koja je postignuta samom ozonizacijom. Najveće smanjenje PFHAA od 82% se postiže pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC i najvećoj dozi UV zračenja. Smanjenje sadržaja ukupnih PFHAA je rezultat smanjenja sadržaja prekursora hlorovanih HAA (za 75-83%), koje se dominantno formiraju tokom tretmana. Značajno smanjenje sadržaja prekursora bromovanih vrsta od 14% je zabeleženo jedino pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC i najvećoj dozi UV zračenja. Iako se prekursori bromovanih HAA nalaze u tragovima (čine oko 4% ukupnih PFHAA), može se uočiti da tokom O₃/UV unapređenog procesa dolazi do konverzije prekursora monobrom- u dibrom- supstituisane HAA.

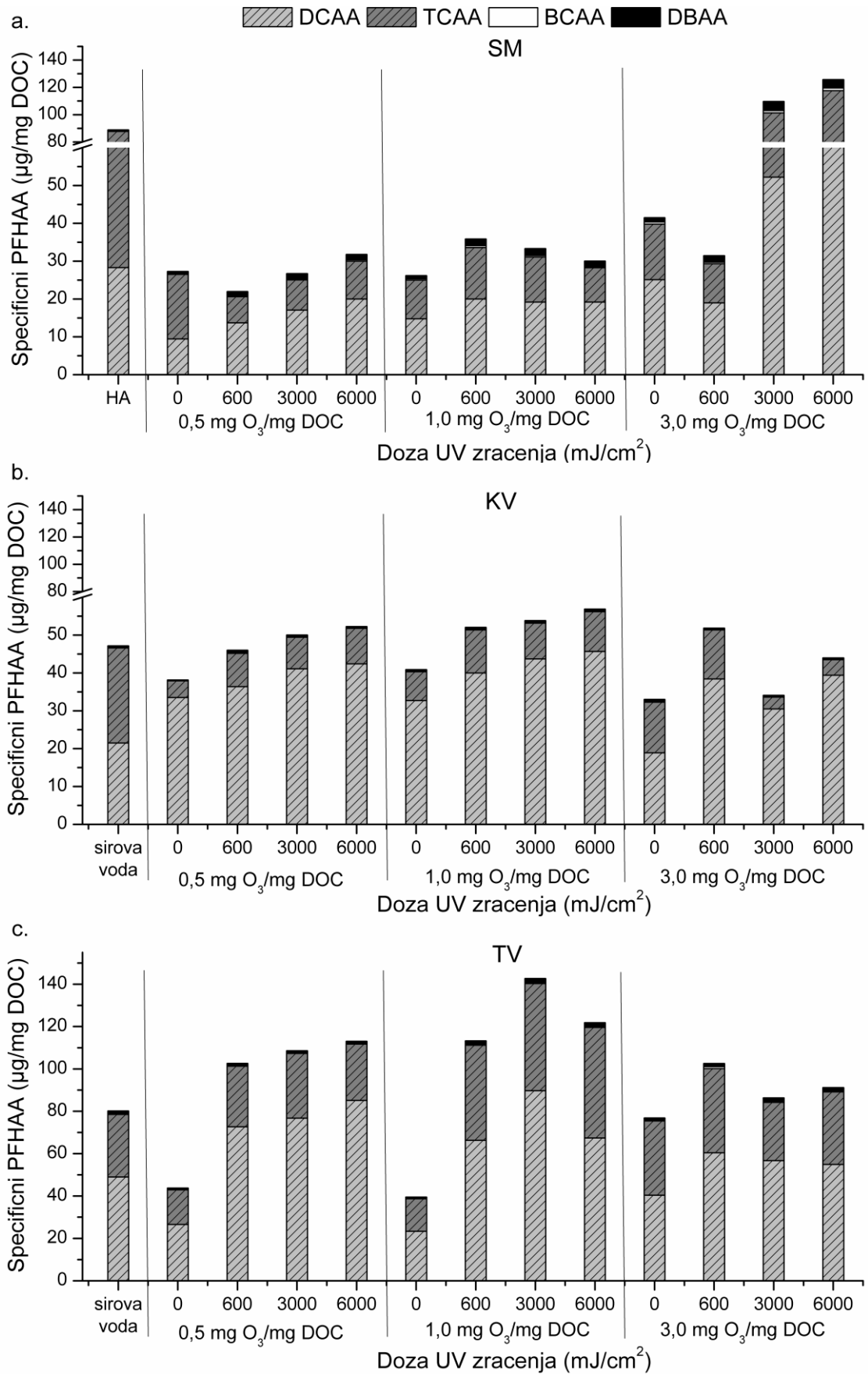
Tabela 23. Uticaj O₃/UV procesa na PFHAA u sintetičkom i prirodnim matriksima

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHAA (µg/l)							
		PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA	
Sintetički matriks									
0	0	<MDL	<MDL	154	324	4,10	1,94	484	
0,5	0	<MDL	<MDL	43,2	101	1,08	4,39	150	
	600	<MDL	<MDL	61,6	31,2	1,17	4,90	98,9	
	3000	<MDL	<MDL	65,6	30,5	1,15	5,23	102	
1,0	6000	<MDL	<MDL	76,1	38,2	1,36	5,51	121	
	0	<MDL	<MDL	55,0	37,7	1,23	6,10	100	
	600	<MDL	<MDL	69,6	47,3	1,71	6,23	125	
	3000	<MDL	<MDL	57,8	35,7	1,20	5,48	100	
3,0	6000	<MDL	<MDL	55,2	26,0	1,04	4,16	86,4	
	0	<MDL	<MDL	73,9	74,9	2,19	4,22	155	
	600	<MDL	<MDL	52,7	28,6	1,17	4,80	87,3	
	3000	<MDL	<MDL	48,0	45,2	1,53	6,25	101	
6000	6000	<MDL	<MDL	62,4	35,2	1,59	5,08	104	
	Kikindska voda								
	0	0	<MDL	<MDL	111	130	0,55	2,50	244
	0,5	0	<MDL	<MDL	159	21,0	0,16	0,98	181
600		<MDL	<MDL	167	40,3	1,04	2,81	211	
3000		<MDL	<MDL	186	37,8	0,10	2,60	226	
6000		<MDL	<MDL	190	42,1	0,12	2,10	234	
1,0	0	<MDL	<MDL	146	34,0	0,14	2,58	183	
	600	<MDL	<MDL	177	50,5	0,16	2,82	230	
	3000	<MDL	<MDL	193	41,7	1,18	1,98	238	
	6000	<MDL	<MDL	198	45,7	0,17	2,90	247	
3,0	0	<MDL	<MDL	81,4	58,0	0,29	2,81	142	
	600	<MDL	<MDL	160	54,2	0,20	1,64	216	
	3000	<MDL	<MDL	125	12,8	0,11	1,93	140	
	6000	<MDL	<MDL	156	16,3	0,15	1,84	174	
Temerinska voda									
0	0	<MDL	<MDL	101	60,8	1,21	2,25	165	
0,5	0	<MDL	<MDL	52,7	32,3	0,23	1,52	86,7	
	600	<MDL	<MDL	144	56,6	1,21	1,50	203	
	3000	<MDL	<MDL	146	58,0	1,23	1,20	206	
	6000	<MDL	<MDL	160	50,0	0,48	2,07	213	
1,0	0	<MDL	<MDL	45,0	29,7	0,32	1,20	76,2	
	600	<MDL	<MDL	126	85,3	0,28	3,65	215	
	3000	<MDL	<MDL	166	93,7	0,34	4,11	264	
	6000	<MDL	<MDL	124	96,0	0,89	3,16	224	
3,0	0	<MDL	<MDL	73,9	64,0	0,60	2,04	141	
	600	<MDL	<MDL	110	72,4	1,58	2,73	187	
	3000	<MDL	<MDL	101	49,0	0,80	2,96	154	
	6000	<MDL	<MDL	96,6	60,3	0,20	3,23	160	

Primenom kombinovanog O₃/UV procesa u vodi iz Kikinde, postiže se smanjenje PFHAA gotovo pri svim ispitivanim reakcionim uslovima za do 43%, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi (tabela 23). Za razliku od THM čiji se potencijal formiranja tokom AOP smanjuje sa povećanjem doze ozona i UV zračenja, vrednosti PFHAA nakon AOP rastu sa povećanjem doze UV zračenja u odnosu na vrednosti zabeležene nakon primene same ozonizacije. Najveća efikasnost AOP u pogledu smanjenja PFHAA (za 43%) se postiže primenom najveće doze ozona (3,0 mg O₃/mg DOC) i doze UV zračenja od 3000 mJ/cm², međutim, približna efikasnost (42%) se postiže i primenom same ozonizacije pri dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC. Može se uočiti da tokom primenjenog AOP dolazi do smanjenja sadržaja prekursora trihalogen-HAA i povećanja dihalogen- supstituisanih HAA, šta ukazuje da je nakon oksidacije POM došlo do konverzije fenolne hidroksilne funkcionalne grupe u karboksilnu i/ili alkoholnu hidroksilnu grupu (*Wang i sar., 2014*). Tokom AOP pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC, uklanjanje prekursora hlorovanih HAA se smanjuje sa povećanjem doze UV zračenja. Međutim, primenom najveće doze ozona postiže se značajno smanjenje sadržaja prekursora ukupnih hlorovanih i bromovanih HAA.

U slučaju vode iz Temerina (tabela 23) može se uočiti da primena O₃/UV procesa pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC pri svim ispitivanim dozama UV zračenja dovodi do porasta sadržaja prekursora HAA u odnosu na vrednosti dobijene u sirovoj vodi, dok su tokom AOP pri dozi 3,0 mg O₃/mg DOC primećene fluktuacije u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja. Takođe, vrednosti za PFHAA nakon O₃/UV procesa rastu pri svim dozama UV zračenja i u poređenju sa rezultatima dobijenim nakon samog procesa ozonizacije. Najniža vrednost PFHAA dobijena je pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC (smanjenje PFHAA za 54% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi). Povećanje PFHAA tokom kombinovanog tretmana pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC je najvećim delom rezultat povećanja sadržaja prekursora hlorovanih vrsta, kao dominantnih HAA koje se formiraju nakon hlorisanja. Sadržaj prekursora hlorovanih HAA raste i do 60% pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC i 3000 mJ/cm² u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, dok se pri istim reakcionim uslovima sadržaj prekursora bromovanih HAA povećava za 29%. Primenom najveće doze ozona i visokih doza UV zračenja (3000 i 6000 mJ/cm²) zabeleženo je blago smanjenje PFHAA za 3-7% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, međutim, proces ozonizacije se i u ovom slučaju pokazao kao superiorniji tretman. Sadržaj prekursora bromovanih HAA opada jedino tokom AOP pri najnižoj dozi ozona (za 21-30%), dok sa povećanjem doze ozona njihov sadržaj raste kao rezultat formiranja dibrom-HAA. O₃/UV proces dovodi do generisanja dodatnih OH^{*}, koji dovode do oksidativnih promena u strukturi POM, formirajući nove hidrofilne strukture (SUVA ≤ 1 l m⁻¹ mg⁻¹), koje postaju značajan izvor prekursora DBP (*Wang i sar., 2014*). *Lamsal i sar. (2011)* ukazuju da se primenom O₃/UV procesa postiže efikasnije uklanjanje prekursora HAA u odnosu na samu ozonizaciju. Međutim, treba napomenuti da se temerinska voda razlikuje od vode koja je bila predmet istraživanja u datoj studiji, kako u pogledu hidrofobnosti POM tako i u pogledu alkaliteta koji je za dva reda veličine veći (tabela 7). Visok alkalitet vode može inhibirati dekompoziciju ozona u vodi u slobodne radikalske vrste, čime se favorizuje oksidacija POM molekulskim ozonom, čime se može objasniti slabo uklanjanje prekursora HAA pri ovim reakcionim uslovima.

Uticao O₃/UV procesa na reaktivnost POM ka formiranju HAA u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina je prikazan na slici 47 (tabela PIII-10, Prilog III). Primenom unapređenog oksidacionog tretmana u najvećem broju slučajeva reaktivnost POM ka formiranju HAA u prirodnim matriksima raste tokom tretmana, za razliku od sintetičkog matriksa u kome se reaktivnost HA smanjuje u poređenju sa rezultatima zabeleženim u netretiranoj vodi (89,0; 47,2 i 80,2 µg PFHAA/mg DOC u sintetičkom matriksu, vodi iz Kikinde i Temerina, redom).



Slika 47. Uticaj O₃/UV procesa na sadržaj SPFHAA u a) SM, b) KV i c) TV.

Primena O_3 /UV kombinovanog procesa (0,5-3,0 mg O_3 /mg DOC) ima značajan uticaj na reaktivnost HA ka formiranju HAA, pri čemu se sadržaj SPFHAA kreće u opsegu 22,0-126 $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC (slika 47a). Primenjeni AOP može značajno smanjiti reaktivnost HA za 60-75% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, naročito tokom procesa pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O_3 /mg DOC i svim ispitivanim dozama UV zračenja. Može se uočiti da pri datim dozama ozona primenjena doza UV zračenja tokom kombinovanog tretmana ne pokazuje značajan uticaj na vrednosti SPFHAA u poređenju sa vrednostima dobijenim nakon tretmana vode ozonom. Izuzetak se javlja tokom AOP primenom najveće ispitivane doze ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC u kombinaciji sa visokim dozama UV zračenja (3000 i 6000 mJ/cm^2), kada vrednosti SPFHAA premašuju vrednost zabeleženu u sirovoj vodi. Pri datim uslovima, nakon značajnog stepena razgradnje HA, u rastvoru zaostaju samo hidrofilne komponente, koje predstavljaju pogodan prekursorski material za formiranje DBP. Ovim se ujedno može objasniti značajan porast reaktivnosti pri najvećoj dozi ozona i UV zračenja. Sa povećanjem hidrofилности POM raste i njihov afinitet ka stupanju u reakcije sa bromom radije nego sa hlorom, i formiranju mono- i dibrom- HAA.

Za razliku od huminske kiseline čija se reaktivnost ka formiranju HAA značajno smanjuje nakon primene O_3 /UV procesa, reaktivnost fulvinske kiseline prisutne u vodi iz Kikinde u najvećem broju slučajeva tokom ispitivanog AOP (0,5 i 1,0 mg O_3 /mg DOC) raste sa povećanjem doze UV zračenja u odnosu na reaktivnost zabeleženu u sirovoj vodi, kao i u poređenju sa reaktivnošću nakon tretmana samo ozonom (slika 47b). Tokom AOP pri dozi ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC smanjenje reaktivnosti POM ka formiranju HAA se postiže jedino u kombinaciji sa dozom UV zračenja od 3000 i 6000 mJ/cm^2 za 28 i 7%, respektivno, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Najbolji rezultati u pogledu smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju HAA se postižu tretmanom vode ozonom pri dozi od 3,0 mg O_3 /mg DOC gde se postiže smanjenje sadržaja SPFHAA za 30% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Može se uočiti da tokom ispitivanog AOP raste reaktivnost POM ka formiranju DCAA, dok se smanjuje udeo prekursora TCAA. Može se zaključiti da molekularni ozon selektivno uklanja prekursore ovih DBP, dok generisanjem OH^\bullet , usled transformacije POM dolazi do formiranja novih hidrofilnih struktura koje imaju veću reaktivnost ka formiranju HAA. Iako je poznato da THM i HAA imaju isti prekursorski materijal i reakcione puteve formiranja, prisutna POM se u pogledu reaktivnosti ka formiranju ovih DBP nakon O_3 /UV procesa drugačije ponaša; reaktivnost POM ka formiranju THM opada, dok reaktivnost ka formiranju HAA raste sa povećanjem doze ozona i UV zračenja u odnosu na reaktivnost POM u sirovoj vodi.

POM prisutna u vodi iz Temerina nakon O_3 /UV procesa prati isti trend kao u slučaju kikindske vode (slika 47c), međutim POM prisutna u temerinskoj vodi se pokazala kao znatno reaktivnija. Sadržaj SPFHAA u vodi nakon AOP je veći u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi za 8-78%, kao i u odnosu na vrednosti dobijene nakon procesa ozonizacije (za 4-51%) pri svim ispitivanim dozama UV zračenja. Može se zaključiti da se uvođenjem UV zračenja nakon ozonizacije ne pospešuje efikasnost same ozonizacije u pogledu smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju HAA. Reaktivnost POM tokom AOP raste sa povećanjem doze ozona (0,5-1,0 mg O_3 /mg DOC) za 28-78%, pri čemu je najveći porast od 79% ka formiranju hlorovanih i od 43% ka formiranju bromovanih vrsta zabeležen pri dozi ozona od 1,0 mg O_3 /mg DOC i UV zračenja od 3000 mJ/cm^2 . Proces pri kome se postiže najveće smanjenje sadržaja SPFHAA za 51% u odnosu na SPFHAA u sirovoj vodi je ozonizacija pri dozi ozona od 1,0 mg O_3 /mg DOC. Vrednosti SPFHAA nakon tretmana u temerinskoj vodi su znatno veće u odnosu na vrednosti zabeležene u vodi iz Kikinde, šta se i očekivalo, obzirom da POM u sirovoj vodi iz Temerina pokazuje znatno veću reaktivnost ka formiranju THM i HAA.

Sadržaj prekursora haloketona (HK) (tabela 24), kao i haloacetonitrila (HAN) i hlorpikrina (CP) (tabela 25) u vodi pre i nakon O₃/UV procesa je znatno niži od sadržaja prekursora THM i HAA (tabele 22 i 23, respektivno), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima. Vrednosti za CP u ispitivanim vodenim matriksima nakon O₃/UV procesa su bile manje od vrednosti MDL pri svim reakcionim uslovima.

U tabeli 24 su prikazani rezultati uticaja O₃/UV unapređenog procesa na sadržaj prekursora HK u ispitivanim vodenim matriksima, u zavisnosti od primenjene doze ozona i UV zračenja.

U slučaju sintetičkog matriksa nakon primene O₃/UV procesa, iako tokom tretmana dolazi do povećanja hidrofилности POM što pogoduje formiranju HK (*Molnar, 2011*), nisu primećene značajne promene u vrednostima PFHK (formira se jedino TCP) u odnosu na vodu i njihov sadržaj pre tretmana (tabela 24). U zavisnosti od uslova unapređene oksidacije primećene su blage fluktuacije, pri čemu su se vrednosti PFHK kretale u opsegu 5,65-12,1 µg/l. Značajan porast PFHK (46,9 µg/l) nakon AOP, koji se izdvaja u odnosu na ostale rezultate, postiže se primenom najniže doze ozona od 0,5 mg O₃/mg DOC i doze UV zračenja od 3000 mJ/cm². Haloketoni predstavljaju nova jedinjenja koja još uvek nisu u potpunosti ispitana. Malo je podataka o njihovom nastanku i sudbini u vodi nakon primene AOP, samim tim, ne može se sa sigurnošću objasniti ovaj iznenadni skok vrednosti. Tokom AOP pri dozi ozona od 1,0 i 3,0 mg O₃/mg DOC vrednosti PFHK gotovo da se ne menjaju u odnosu na netretiranu vodu (8,05 µg PFTCP/l). U odnosu na tretman vode ozonom O₃/UV proces pri dozama od 1,0 i 3,0 mg O₃/mg DOC povećava PFTCP, pri čemu se ne može utvrditi jasan trend u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja.

Primena unapređenog O₃/UV procesa u vodi iz Kikinde ne dovodi do značajnih promena PFHK u poređenju sa vrednostima dobijenim u sirovoj vodi (tabela 24). Vrednosti PFHK u vodi pre i nakon tretmana su zanemarljivo niske u odnosu na potencijal formiranja THM i HAA, krećući se u opsegu 0,33-12,9 µg/l, samim tim, može se zaključiti da primenjeni tretman ne pokazuje značajan uticaj na sadržaj prekursora HK u vodi iz Kikinde. Jedinjenje iz grupe HK koje se formira tokom tretmana je TCP. Obzirom da se primenom O₃/UV procesa postiže svega 11-23% mineralizacije i da u vodi zaostaju POM hidrofилnog karaktera, pretpostavlja se da se nakon tretmana najvećim delom formiraju drugi nusproizvodi oksidacije.

Rezultati primene O₃/UV unapređenog procesa u vodi iz Temerina (tabela 24) ukazuju da primenjeni tretman nema značajnog uticaja na vrednosti PFHK u ispitivanoj vodi. U zavisnosti od primenjene doze ozona (0,5-1,0 mg O₃/mg DOC) i UV zračenja vrednosti PFHK se kreću u opsegu 7,91-11,3 µg/l. Jedinjenja koja se dominantno formiraju tokom tretmana su prekursori TCP. Tokom procesa pri dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC vrednosti PFHK su bile niže od MDL pri svim ispitivanim dozama UV zračenja, te se može očekivati da umesto HK nastaju drugi nusproizvodi oksidacije/dezinfekcije. Može se zaključiti da u cilju smanjenja produkcije HK proces ozonizacije pri najvećoj primenjenoj dozi ozona predstavlja optimalan izbor.

Tabela 24. Uticaj doze ozona i UV zračenja na PFHK u sintetičkom i prirodnom matriksima

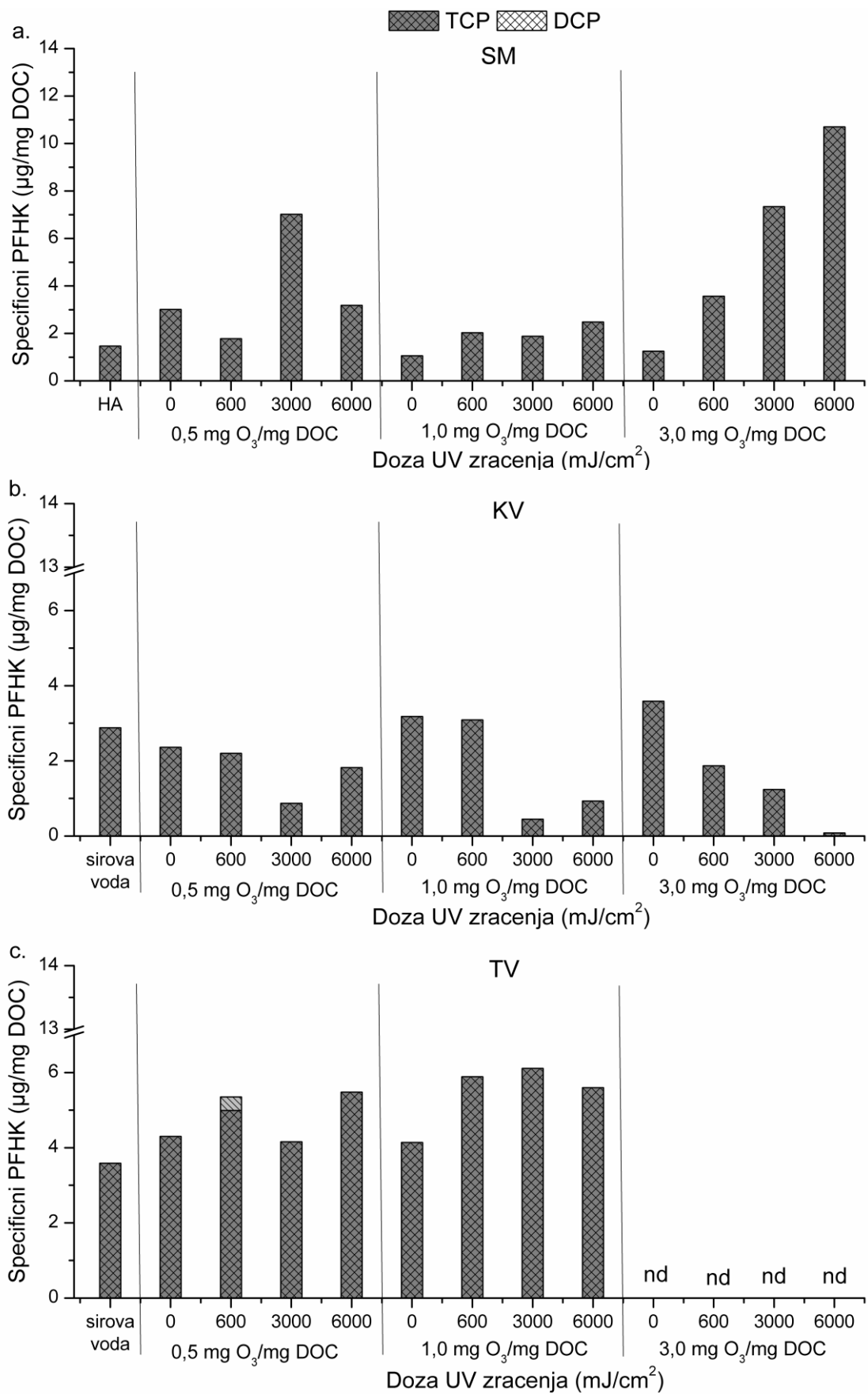
Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHK (μg/l)		
		PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks				
0	0	<MDL	8,05	8,05
0,5	0	<MDL	13,8	13,8
	600	<MDL	8,01	8,01
	3000	<MDL	46,9	46,9
1,0	6000	<MDL	12,1	12,1
	0	<MDL	3,94	3,94
	600	<MDL	7,07	7,07
	3000	<MDL	5,65	5,65
3,0	6000	<MDL	7,14	7,14
	0	<MDL	4,68	4,68
	600	<MDL	9,89	9,89
	3000	<MDL	6,76	6,76
	6000	<MDL	8,86	8,86
Kikindska voda				
0	0	<MDL	10,4	10,4
0,5	0	<MDL	11,2	11,2
	600	<MDL	10,0	10,0
	3000	<MDL	3,95	3,95
	6000	<MDL	/	/
1,0	0	<MDL	10,9	10,9
	600	<MDL	12,5	12,5
	3000	<MDL	12,9	12,9
	6000	<MDL	/	/
3,0	0	<MDL	15,5	15,5
	600	<MDL	7,81	7,81
	3000	<MDL	5,11	5,11
	6000	<MDL	0,33	0,33
Temerinska voda				
0	0	<MDL	7,40	7,40
0,5	0	<MDL	8,52	8,52
	600	0,72	9,88	10,6
	3000	<MDL	7,91	7,91
	6000	<MDL	10,3	10,3
1,0	0	<MDL	8,00	8,00
	600	<MDL	11,2	11,2
	3000	<MDL	11,3	11,3
	6000	<MDL	10,3	10,3
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL

\ Na slici 48 su prikazani rezultati uticaja O₃/UV unapređenog procesa na vrednosti SPFHK u sintetičkom matriksu (slika 48a) i vodama iz Kikinde i Temerina (slika 48b i c, respektivno), u zavisnosti od primenjene doze ozona i UV zračenja. Vrednosti za SPFHK u ispitivanim vodenim matriksima pre tretmana su iznosile 1,47 µg/mg DOC u sintetičkom matriksu; 2,01 µg/mg DOC u kikindskoj i 3,56 µg/mg DOC u temerinskoj vodi.

Sadržaj SPFHK nakon kombinovanog O₃/UV tretmana rastvora HA raste pri svim ispitivanim reakcionim uslovima (slika 48a). Visoki porast SPFHK je zabeležen primenom najniže doze ozona od 0,5 mg O₃/mg DOC i doze UV zračenja od 3000 mJ/cm² (reaktivnost POM veća 4,7 puta u odnosu na vodu pre tretmana), kao i tokom AOP primenom najveće doze ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC gde vrednosti PFHK značajno rastu sa povećanjem doze UV zračenja (2,4-7,2 puta). Tokom AOP pri srednjoj dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC pri svim dozama UV zračenja primećen je blagi porast reaktivnosti POM ka formiranju HK u odnosu na vodu tretiranu samo ozonom.

Reaktivnost POM ka formiranju HK nakon primene O₃/UV procesa u vodi iz Kikinde je veoma niska (0,08-2,92 µg/mg DOC) i ne menja se značajno u odnosu na reaktivnost POM u vodi pre tretmana (2,01 µg/mg DOC) (slika 48b). Pri dozi od 0,5 i 3,0 mg O₃/mg DOC reaktivnost POM se smanjuje sa povećanjem doze UV zračenja. Primenom srednje doze ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost, izuzev pri dozi od 6000 mJ/cm² kada prekursori HK nisu detektovani.

Tokom O₃/UV procesa pri dozi ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC i svim ispitivanim dozama UV zračenja vrednosti SPFHK u temerinskoj vodi, u kojoj preovladavaju hidrofilne strukture POM značajno rastu u poređenju sa rezultatima zabeleženim u sirovoj vodi (slika 48c). Takođe, vrednosti SPFHK tokom AOP rastu i u odnosu na rezultate dobijene primenom procesa ozonizacije (0,5-1,0 mg O₃/mg DOC), ali se ne može utvrditi jasan trend sa povećanjem primenjene doze UV zračenja. Dalje povećanje doze ozona na 3,0 mg O₃/mg DOC dovodi do promena u strukturi POM favorizujući formiranje prekursora drugih organskih DBP tako da je sadržaj prekursora HK je bio niži od MDL. Može se uočiti da pored primenjenog oksidacionog tretmana i mehanizma koji se odvija, bitan faktor koji utiče na reaktivnost POM ka formiranju HK jeste i uticaj matriksa, na šta ukazuje i činjenica da hidrofobne POM mogu biti značajan prekursorski materijal ovih DBP.



Slika 48. Uticaj O₃/UV procesa na sadržaj SPFHK u a) SM, b) KV i c) TV.

Rezultati uticaja O₃/UV unapređenog procesa na sadržaj prekursora HAN u sintetičkom matriksu i podzemim vodama iz Kikinde i Temerina su prikazani u tabeli 25. Prekursori HAN u sintetičkom matriksu nakon primenjenih oksidacionih tretmana nisu detektovani.

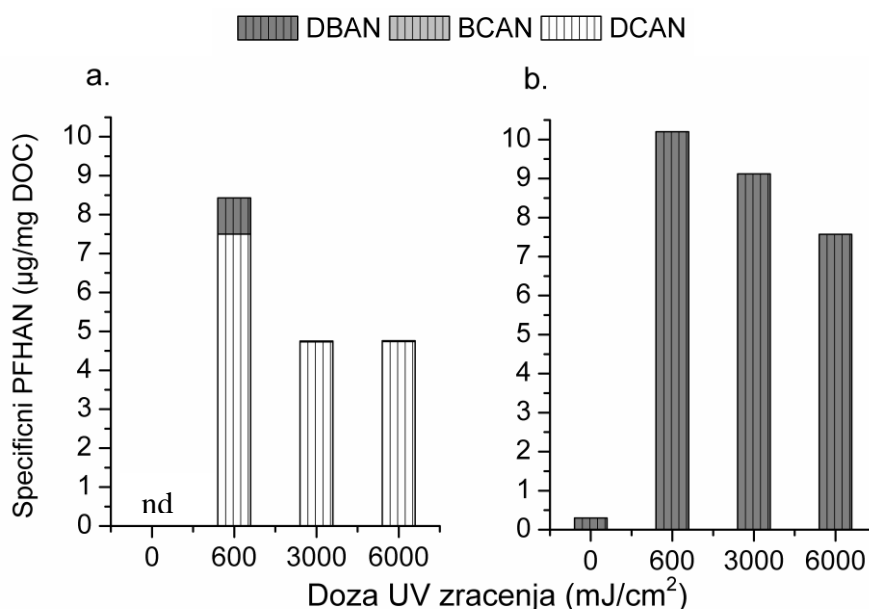
Tabela 25. Uticaj O₃/UV procesa na PFHAN u prirodnim matriksima

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHAN (µg/l)				
		PFTCAN	PFDCAN	PFBCAN	PFDBAN	PFHAN
Kikindska voda						
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	31,3	<MDL	3,88	35,2
	3000	<MDL	19,4	<MDL	<MDL	19,4
	6000	<MDL	18,8	<MDL	<MDL	18,8
Temerinska voda						
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	4,50	<MDL	<MDL	4,50
	600	<MDL	1,78	<MDL	<MDL	1,78
	3000	<MDL	1,10	<MDL	<MDL	1,10
	6000	<MDL	1,40	<MDL	<MDL	1,40
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	4,70	4,70
	600	<MDL	<MDL	<MDL	18,6	18,6
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	16,3	16,3
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	13,3	13,3

Prekursori HAN nisu detektovani u sirovoj vodi iz Kikinde kao ni u vodi nakon O₃/UV procesa pri dozama od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC, dok nakon O₃/UV procesa pri najvećoj dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC dolazi do formiranja ovih DBP (tabela 25). U zavisnosti od doze UV zračenja (600-6000 mJ/cm²) u kombinaciji sa ozonom (3,0 mg O₃/mg DOC), favorizovano je formiranje hlorovanih HAN (DCAN), čiji sadržaj opada sa povećanjem doze UV zračenja sa 31,3 na 18,8 µg/l, respektivno. Zabeležena je i produkcija DBAN (3,88 µg/l) tokom AOP pri dozi UV zračenja od 6000 mJ/cm², dok je pri ostalim reakcionim uslovima sadržaj prekursora bromovanih HAN bio ispod MDL vrednosti.

Nakon O_3/UV tretmana ($0,5-3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$; $600-6000 \text{ mJ/cm}^2$) vode iz Temerina sadržaj prekursora HAN se kretao u opsegu $<MDL$ do $18,6 \text{ } \mu\text{g PFHAN/l}$. Tokom AOP pri dozi ozona od $0,5 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ i pri svim ispitivanim dozama UV zračenja prekursori HAN nisu detektovani ($< MDL$). Sa povećanjem primenjene doze ozona tokom AOP na $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ HAN formiraju u veoma niskim koncentracijama ($0,22-1,78 \text{ } \mu\text{g PFHAN/l}$) (tabela 25), pri čemu se formira jedino DCAN. Primena najveće doze ozona od $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ u kombinaciji sa UV zračenjem dovodi do porasta PFHAN ($13,3-18,6 \text{ } \mu\text{g PFHAN/l}$). Jedinjenje koje se formira tokom procesa je DBAN, šta ukazuje da je transformacija POM izazvana dejstvom slobodnih radikala glavni mehanizam kojim se favorizuje formiranje bromovanih vrsta.

Rezultati uticaja O_3/UV unapređenog oksidacionog procesa na sadržaj SPFHAN u podzemnoj vodi iz a) Kikinde i b) Temerina u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja prikazani su na slici 49. Vrednosti PFHAN tokom AOP pri dozama ozona od $0,5-1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ su zanemarljivo niske, tako da su rezultati prikazani samo za AOP pri najvećoj ispitivanoj dozi ozona od $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$.



Slika 49. Uticaj O_3/UV procesa na sadržaj SPFHAN u a) KV i b) TV pri dozi od $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$.

POM prisutna u prirodnim vodama iz Kikinde i Temerina prati isti trend po pitanju formiranja prekursora HAN nakon primenjenog AOP (slika 49a i b). Međutim, glavna razlika se ogleda u jedinjenjima koja se formiraju nakon hlorisanja. U vodi iz Temerina, u kojoj preovladavaju POM hidrofилnog karaktera i sadrži veću koncentraciju bromida (u poređenju sa vodom iz Kikinde), POM pokazuju afinitet isključivo ka formiranju dibrom- supstituisanih HAN. Pri istim reakcionim uslovima procesa u kikindskoj vodi u kojoj preovladavaju hidrofobne POM, u reakciji sa hlorom pokazuju izraženu reaktivnost ka formiranju hlorovanih HAN. Pretpostavlja se da se pri ovim reakcionim uslovima, pored bromovanih THM i HAA u kikindskoj vodi formiraju i drugi bromovani DBP.

Promena O_3/UV procesa ($0,5-3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$; $600-6000 \text{ mJ/cm}^2$) u ispitivanim prirodnim vodenim matriksima ne dovodi do formiranja bromata (tabela PIII-14, Prilog III).

Bromat koji nastaje nakon ozonizacije biva kompletno eliminisan nakon primenom O_3/UV procesa procesa.

Na osnovu svega do sada navedenog može se zaključiti da primena O_3/UV procesa ($0,5-3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$; $600-6000 \text{ mJ/cm}^2$) ispoljava različit uticaj na sadržaj i reaktivnost POM različite hidrofilitnosti/hidrofobnosti ka formiranju DBP. Nakon tretmana sintetičkog matriksa postiže se značajno smanjenje sadržaja prekursora THM (32-71%). Međutim, bolji rezultati se postižu primenom same ozonizacije pri dozi od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ (75%), u odnosu na netretiranu vodu. Takođe, postiže se značajno smanjenje sadržaja prekursora HAA (74-82%) i najbolji rezultati se dobijaju pri dozi ozona i UV zračenja od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ i 6000 mJ/cm^2 . Proces kojim se podjednako dobro može smanjiti sadržaj prekursora THM i HAA u sintetičkom matriksu je tretman ozonom pri dozi od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$. Ozon kao jak elektrofilni agens pokazuje visoku efikasnost u razgradnji aromatičnih hidrofobnih HA smanjujući njihov sadržaj, kao i reaktivnost ka formiranju ovih DBP, dok uvođenje procesa UV fotolize može prouzrokovati dodatne transformacije POM formirajući nove strukture koje imaju veći afinitet ka formiranju THM.

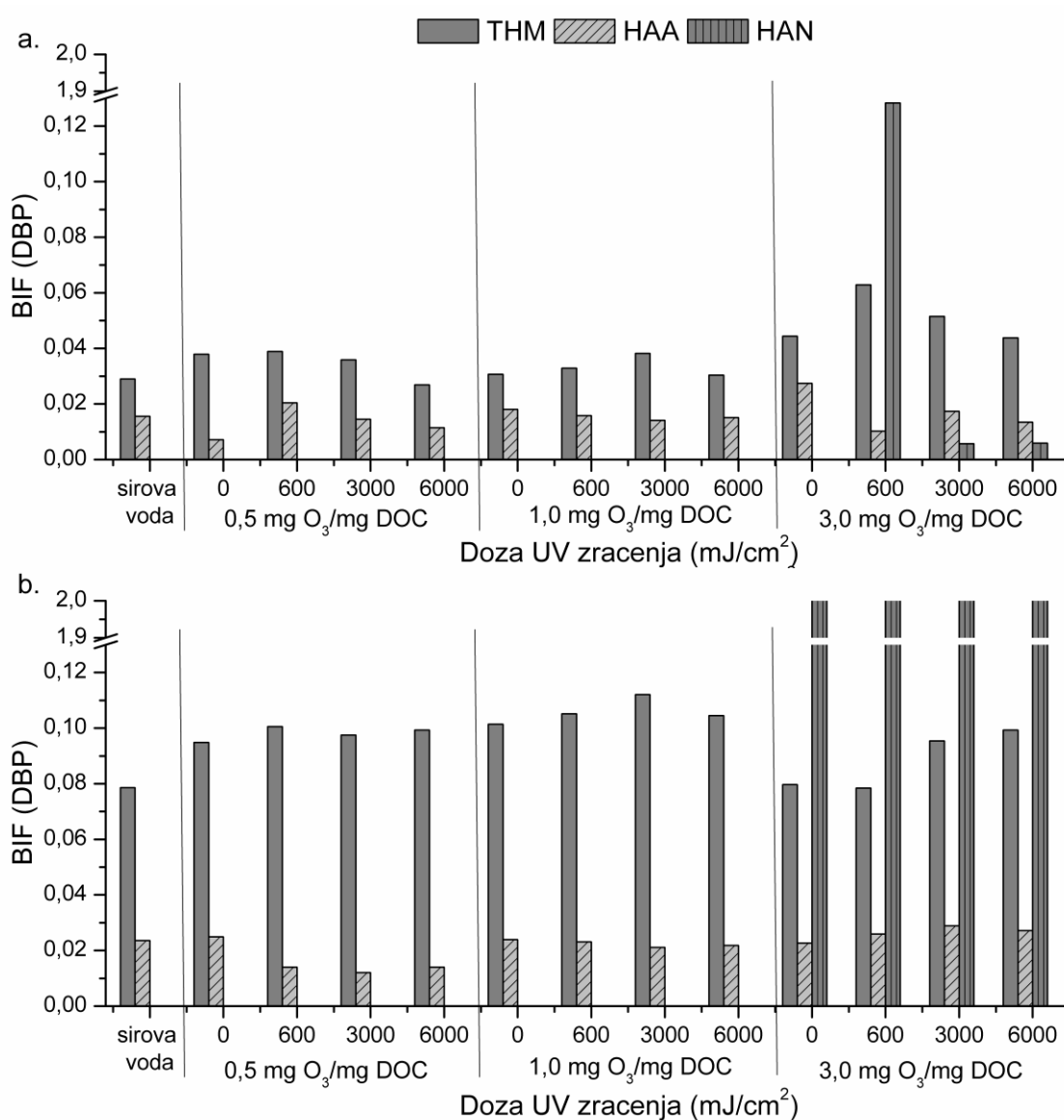
O_3/UV proces pokazuje značajnu efikasnost u smanjenju sadržaja prekursora THM i HAA i kod prirodnih voda. U vodi iz Kikinde u kojoj preovladavaju POM hidrofobnog karaktera, PFTHM se smanjuje sa povećanjem doze ozona i UV zračenja (za do 50%) kao rezultat smanjenja reaktivnosti POM ka njihovom formiranju (za do 36%), dok se u pogledu smanjenja PFHAA tretman vode ozonom pokazao kao superiorniji proces. U slučaju vode iz Temerina, u kojoj preovladavaju hidrofилne POM, u pogledu uklanjanja prekursora THM i HAA ozonizacija se pokazala kao efikasniji proces. Doza pri kojoj se podjednako dobro može smanjiti PFTHM i PFHAA u temerinskoj vodi je tretman ozonom pri dozi od $1,0 \text{ mg } O_3/\text{mg/DOC}$. Može se zaključiti da molekularni ozon selektivno uklanja prekursore THM i HAA, dok generisanjem OH^\bullet , usled transformacije POM dolazi do formiranja novih hidrofилnih struktura koje imaju veću reaktivnost ka formiranju HAA. Visok alkalitet prirodnih voda inhibira radikalni mehanizam u toku AOP i favorizuje oksidaciju POM molekulskim ozonom.

Reaktivnost POM ka formiranju HK i HAN nakon O_3/UV tretmana je znatno niža u odnosu na THM i HAA, kod svih ispitivanih vodenih matriksa na šta ukazuju i niski potencijali formiranja ovih DBP. U prirodnim vodama HAN se u većim količinama nakon AOP formiraju pri najvećoj dozi ozona, međutim, nije uočen jasan trend sa povećanjem doze UV zračenja. U kikindskoj vodi se dominantno formiraju hlorovani HAN, dok se u vodi iz Temerina formiraju bromovane vrste, što ima značajnog uticaja na toksičnost vode nakon tretmana.

4.3.3. Stepen inkorporacije broma u prirodnom matriksu nakon O_3/UV procesa

Uticaj primenjene doze ozona i UV zračenja tokom kombinovanog O_3/UV unapređenog procesa oksidacije na vrednosti BIF i na maseni bilans broma u odabranim klasama DBP nakon tretmana je prikazan na slikama 50 i 51 (tabele PIII-13 - PIII-14, Prilog III). Stepen supstitucije broma u odabranim klasama DBP je praćen u podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina.

U zavisnosti od primenjenih reakcionih uslova tokom unapređenog procesa vrednosti BIF za THM se u vodi iz Kikinde (slika 50a) i vodi iz Temerina (slika 50b) kreću u opsegu 0,027-0,063 i 0,078-0,11, respektivno. Vrednosti BIF za HAA su znatno niže i kreću se u opsegu 0,013-0,042 u vodi iz Kikinde i 0,016-0,040 u vodi iz Temerina. Povećan sadržaj bromovanih HAN u kikindskoj vodi se javlja jedino pri reakcionim uslovima najveće doze ozona i UV zračenja od 600 mJ/cm² za koje BIF vrednost iznosi 0,13, dok u vodi iz Temerina BIF vrednosti iznose maksimalnih 2. Može se uočiti da su vrednosti BIF za THM i HAA u podzemnim vodama znatno niže u odnosu na maksimalne moguće vrednosti (vrednosti se mogu kretati u opsegu 0-3). Glavni razlog ovako niskih vrednosti BIF u ispitivanim vodama, pre i nakon primenjenog tretmana, je nizak sadržaj raspoloživog bromida u sirovoj vodi (tabela 6 i 7), kao i niska vrednost odnosa raspoloživog bromida i slobodnog hlora. Visoke vrednosti BIF za HAN u temerinskoj vodi su posledica činjenice da se u vodi nakon O₃/UV procesa iz grupe HAN formiranja jedino DBAN.



Slika 50. Uticaj O₃/UV procesa na vrednosti BIF u klasama THM, HAA i HAN u a) KV i b) TV.

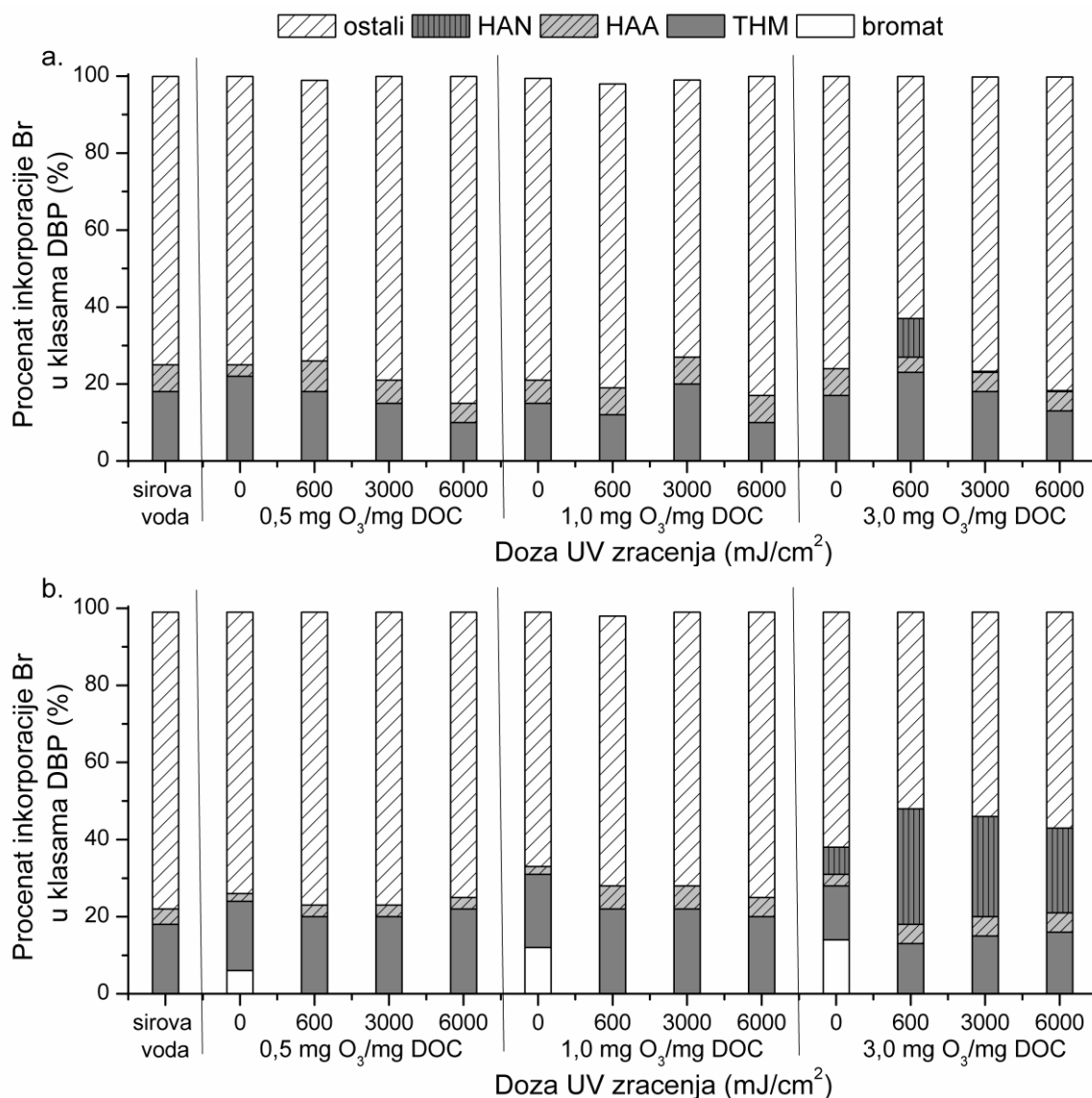
Primena O_3 /UV oksidacionog procesa u vodi iz Kikinde prouzrokuje porast vrednosti BIF za THM (slike 50a), naročito pri dozi ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC kada vrednost BIF raste i do 2 puta u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Može se uočiti da BIF vrednosti za THM prate isti trend nakon kombinovanog procesa pri dozi ozona od 0,5 i 3,0 mg O_3 /mg DOC. Iako se pri datim uslovima ne postiže smanjenje vrednosti BIF u odnosu na sirovu vodu, povećanje doze UV zračenja poboljšava učinak kombinovanog procesa. Nasuprot tome, tokom procesa pri dozi ozona od 1,0 mg O_3 /mg DOC dolazi do povećanja vrednosti BIF sa povećanjem doze UV zračenja. Vrednosti BIF za HAA su 0,64–4,8 puta niže u odnosu na vrednosti BIF za THM. Nakon unapređenog tretmana pri svim dozama ozona primećene su blage fluktuacije vrednosti BIF u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Može se uočiti trend opadanja vrednosti BIF za HAA sa povećanjem doze UV zračenja; međutim, AOP se pokazao kao efikasniji proces u odnosu na ozonizaciju samo u uslovima primene visokih doza ozona (1,0 i 3,0 mg O_3 /mg DOC). Značajan porast sadržaja prekursora bromovanih THM i HAA nakon AOP nije zabeležen, već je porast BIF vrednosti primarno rezultat drastičnog smanjenja sadržaja prekursora hlorovanih vrsta (tabele 22 i 23). Može se zaključiti da se tokom AOP pri najvećoj dozi ozona (3,0 mg O_3 /mg DOC) raspoloživi bromid pisutan u vodi iz Kikinde najvećim delom troši na formiranje bromovanih THM i HAN (naročito pri dozi UV od 600 mJ/cm²), na račun formiranja bromovanih HAA.

U slučaju vode iz Temerina, kod primene O_3 /UV procesa dolazi do porasta BIF vrednosti za THM gotovo pri svim reakcionim uslovima doze ozona i UV zračenja, u poređenju sa vrednostima u sirovoj vodi (slika 50b). Pri nižim dozama ozona (0,5–1,0 mg O_3 /mg DOC) povećanje doze UV zračenja ne doprinosi značajno inkorporaciji broma u grupi THM u odnosu na vrednosti nakon primene samog procesa ozonizacije, dok je pri najvećoj primenjenoj dozi ozona primećen značajan porast BIF sa povećanjem doze UV zračenja. Visok porast vrednosti BIF za THM je zabeležen tokom AOP pri dozi ozona od 0,5 i 1,0 mg O_3 /mg DOC pri svim dozama UV zračenja, kao rezultat formiranja DBCM. U slučaju HAA, tokom unapređenog procesa pri najnižoj dozi ozona zabeleženo je smanjenje BIF vrednosti za HAA sa uvođenjem UV zračenja (za do 49%), najvećim delom kao rezultat povećanja produkcije hlorovanih vrsta pri datim reakcionim uslovima. Daljim povećanjem doze ozona na 1,0 odnosno 3,0 mg O_3 /mg DOC i UV zračenja (600–6000 mJ/cm²) ne dolazi do značajnijih promena BIF vrednosti. Visoke vrednosti BIF za THM u odnosu na vrednosti za HAA u tretiranoj vodi pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O_3 /mg DOC ukazuju da se raspoloživi bromid uglavnom troši na formiranje bromovanih THM. Dalje povećanje doze ozona na 3,0 mg O_3 /mg DOC utiče na dominantno formiranje bromovanih HAN, čija vrednost BIF dostiže maksimalnu vrednost od 2 pri svim dozama UV zračenja, samim tim jer se iz grupe HAN formira jedino DBAN.

Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da kombinovani O_3 /UV tretman (0,5–3,0 mg O_3 /mg DOC; 600–6000 mJ/cm²) vode koja sadrži nizak do srednji nivo bromida (0,03–0,05 mg Br/l) doprinosi formiranju bromovanih vrsta THM. Primenjeni tretman ne ispoljava značajan uticaj na BIF HAA, međutim, u uslovima primene najveće doze ozona dolazi do formiranja znatno toksičnijih bromovanih HAN, čiji BIF raste u vodama sa većim sadržajem bromida.

Maseni bilans broma u vodi iz Kikinde i Temerina pre i nakon O_3 /UV unapređenog oksidacionog procesa je prikazan na slici 51a i 51b, respektivno. Na osnovu prikazanih rezultata se može uočiti da primenjeni tretman ispoljava različit uticaj na distribuciju broma u ispitivanim podzemnim vodama.

U vodi iz Kikinde ukupan procenat konverzije broma u bromovane DBP tokom O₃/UV procesa je iznosio 15-37% Br, dok u sirovoj vodi iznosi 25% Br (slika 51a). Može se uočiti da tokom unapređenog tretmana stepen inkorporacije broma u DBP opada sa povećanjem doze UV zračenja pri svim ispitivanim dozama ozona (trend opadanja je izraženiji tokom tretmana pri dozama ozona od 0,5 i 3,0 mg O₃/mg DOC). Glavni nusproizvodi koji se formiraju su bromovani THM i čine 10-23% Br, dok se za izgradnju HAA tokom tretmana troši 4-8% Br. Procenat konverzije broma u bromovane THM se tokom AOP pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O₃/mg DOC smanjuje sa povećanjem doze UV zračenja čineći 18-10% Br, dok zastupljenost Br u klasi HAA varira u opsegu 5-8% Br. Najveći porast distribucije bromovanih DBP (37% Br) se javlja tokom kombinovanog procesa u uslovima primene najveće doze ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC i UV zračenja od 600 mJ/cm², gde pored značajnog porasta produkcije bromovanih THM (23% Br) dolazi do formiranja bromovanih HAN (10% Br).



Slika 51. Uticaj O₃/UV procesa na procentualni sadržaj inkorporiranog broma u odabranim klasama DBP u a) KV i b) TV.

Unapređeni O₃/UV proces dovodi do povećanja procenta konverzije broma u bromovane DBP sa povećanjem primenjene doze ozona tokom tretmana (23-48% Br), u odnosu na distribuciju u sirovoj vodi iz Temerina (22% Br). Primena O₃/UV procesa dovodi do kompletne eliminacije produkcije bromata koji su detektovani nakon ozonizacije, pri čemu se tokom AOP pri najnižoj dozi ozona favorizuje formiranje bromovanih THM, pri srednjoj dozi bromovanih HAA i bromovanih HAN tokom AOP pri najvećoj dozi ozona. Bromovani HAN su znatno toksičnija jedinjenja u odnosu na THM i HAA, i pri datim reakcionim uslovima čine 22-30% Br, što je u saglasnosti sa rezultatima autora *Hu i sar.* (2010). Može se zaključiti da u vodi iz Temerina procenat konverzije broma u bromovane nusproizvode raste tokom procesa ozonizacije kao rezultat formiranja bromata, dok nakon O₃/UV raste kao rezultat formiranja organskih bromovanih DBP.

Sumiranjem rezultata se može zaključiti da primena O₃/UV procesa ima različit efekat na distribuciju bromovanih vrsta u vodama različite hidrofилности/hidrofobnosti, kao i sa različitim sadržajem raspoloživog bromida. Iako sadrže relativno nizak nivo bromida, u kikinjskoj (0,03 mg/l) i temerinskoj vodi (0,05 mg/l) vrednosti za ukupni procenat konverzije bromida u bromovane DBP su prilično visoke i kreću se u opsegu 15-37% i 22-48%, respektivno. Skoro dva puta veći sadržaj bromida prisutan u temerinskoj vodi u poređenju sa vodom iz Kikinde, kao i hidrofилni karakter prisutne POM, koja je reaktivnija u reakcijama sa bromom nego sa hlorom, pogoduju formiranju bromovanih DBP nakon tretmana, na šta i ukazuju veće vrednosti za inkorporaciju broma u ispitivanoj vodi.

Različiti reakcioni uslovi tokom tretmana mogu povećati rizik po zdravlje ljudi, dovodeći do povećanja formiranja bromovanih organskih DBP i bromata u vodama sa koncentracijom bromida iznad 20 µg/l, što je u saglasnosti sa autorom *von Gunten* (2003).

4.3.2. Uticaj H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi

Tretman vode primenom H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa se pokazao kao veoma efikasan u pogledu smanjenja sadržaja organske materije u otpadnim vodama, međutim, postoji malo podataka o njegovoj efikasnosti u pripremi vode za piće, kao i o uticaju na formiranje nusproizvoda oksidacije/dezinfekcije. Mišljenja o efikasnosti H₂O₂/UV procesa u tretmanu vode za piće kod nekih autora su podeljena, tako da je neophodno odrediti optimalne uslove shodno specifičnostima u kvalitetu sirove vode, kako bi se postigla najveća efikasnost u pogledu pripreme vode što boljeg kvaliteta. Primena H₂O₂/UV procesa ne zahteva velika ulaganja, H₂O₂ je jeftina sirovina i jednostavan je za upotrebu, što predstavlja značajnu prednost u odnosu na primenu ozona u tretmanu vode za piće.

Takođe, postoji malo literaturnih podataka u kojima je ispitivan uticaj H₂O₂/UV procesa na vodama sa različitim sadržajem i strukturom POM u svom sastavu, stoga su istraživanja u okviru ove disertacije bila usmerena ka ispitivanju uticaja različitih doza H₂O₂ (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) i doza UV zračenja (600-6000 mJ/cm²) na uklanjanje POM koje potiču iz različitih izvora (prirodni i sintetički matriks). Ispitivanja su vršena bez korekcije pH vrednosti sirove vode.

4.3.2.1. Uticaj H₂O₂/UV procesa na ukupan sadržaj organske materije u prirodnom i sintetičkom matriksu

Uticaj primene H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa na sadržaj POM u rastvoru komercijalne HA (sintetički matriks) i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina (prirodni matriks) kvantifikovan je merenjem sadržaja DOC i vrednosti apsorpcije na 254 nm, i rezultati su prikazani u tabeli 26 i na slikama 52-54 (PIII-15, Prilog III).

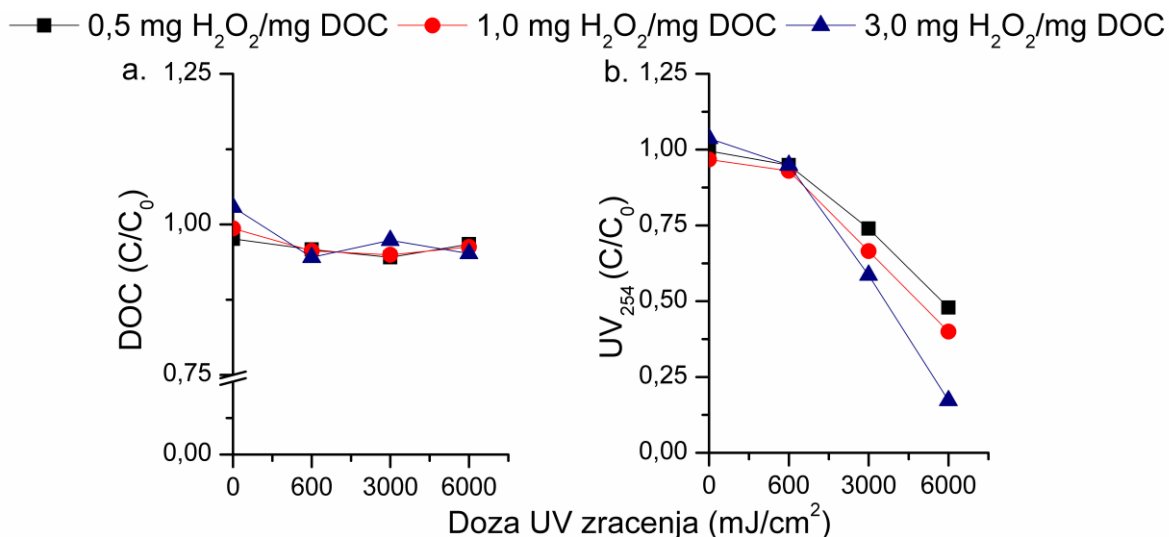
Prethodni rezultati pokazuju da tretman vodonik-peroksidom ne dovodi do smanjenja sadržaja organskih materija u sintetičkom matriksu, sa model supstancom POM (slika 34). Takođe, primenom H₂O₂ u kombinaciji sa UV zračenjem (600-6000 mJ/cm²) se ne postiže mineralizacija HA u ispitivanom vodenom matriksu (tabela 26, slika 52). Vrednost DOC od 4,55 mg/l u vodi pre tretmana je bila znatno niža od srednje vrednosti za DOC (5,44 mg/l), dok je vrednost UV₂₅₄ iznosila 0,215 cm⁻¹. Primena H₂O₂/UV procesa dovodi do značajnog smanjenja sadržaja UV apsorbujućih komponenata, koji raste sa povećanjem doze H₂O₂ i UV zračenja (za do 83%) u odnosu na netretiranu vodu. Najbolji rezultati u pogledu uklanjanja POM se postižu pri najvećoj dozi H₂O₂ i UV zračenja (3,0 mg H₂O₂/mg DOC i 6000 mJ/cm²), gotovo na osnovu svih ispitivanih parametara. Treba naglasiti da prisustvo H₂O₂ u rastvoru interferira na datoj talasnoj dužini dajući pozitivnu grešku pri određivanju vrednosti UV₂₅₄ (Goslan i sar., 2006).

Rezultati prethodnih studija takođe ukazuju da se primenom H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa pri nižim dozama UV zračenja ne postiže smanjenje sadržaja POM u vodi (Sarathy i Mohseni, 2007). Međutim, kombinacijom visokih doza UV zračenja i visokih koncentracija H₂O₂ dolazi do generisanja OH[•], koji su dovoljno jaki da prouzrokuju smanjenje sadržaja POM (Lamsal i sar., 2011; Sindelar i sar., 2014).

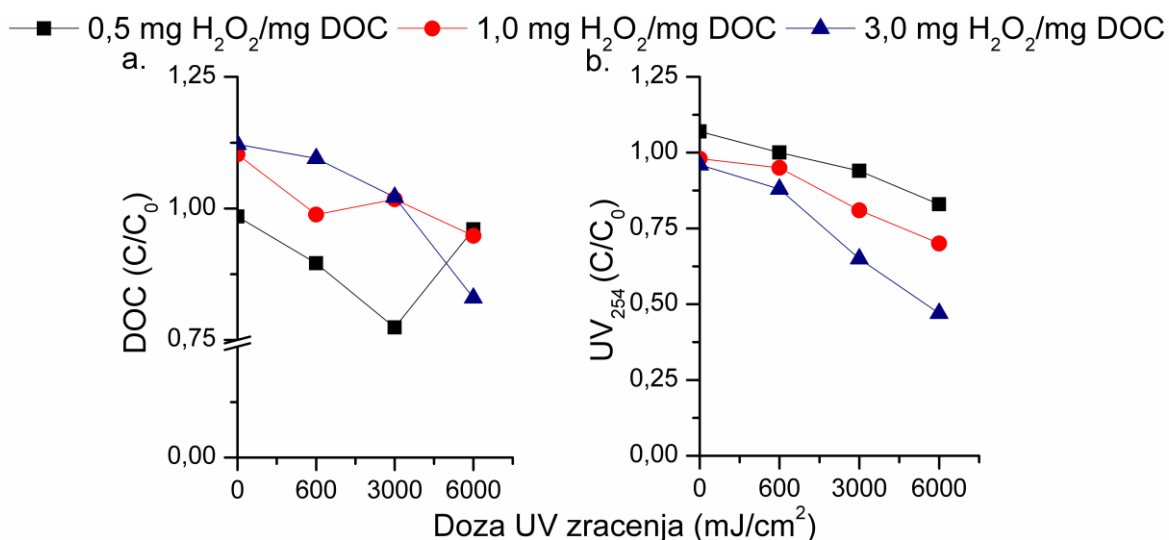
U slučaju vode iz Kikinde, u kojoj takođe preovladavaju POM hidrofobnog karaktera, primenom H₂O₂/UV procesa se u pogledu uticaja na sadržaj POM postižu drugačiji rezultati u odnosu na sintetički matriks (tabela 26, slika 53). Može se uočiti da primena H₂O₂/UV procesa (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) ima različit uticaj na sadržaj POM u zavisnosti od primenjene doze oksidacionog sredstva. Pri dozi H₂O₂ od 0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC primećuje se blagi trend opadanja sadržaja DOC sa povećanjem doze UV zračenja u odnosu na vrednosti zabeležene nakon tretmana vodonik peroksidom. Obzirom da greška pri određivanju vrednosti DOC iznosi 17%, zaključeno je da uticaj koji primenjeni AOP ima na sadržaj DOC nije značajan. Međutim, H₂O₂/UV proces dovodi do značajnog smanjenja vrednosti UV₂₅₄ za do 53%, šta ukazuje da je tokom procesa došlo do razgradnje aromatičnih struktura POM. Najbolji rezultati u pogledu smanjenja sadržaja POM se postižu pri najvećoj ispitivanoj dozi H₂O₂ i UV zračenja (3,0 mg H₂O₂/mg DOC i 6000 mJ/cm²). Autori Wang i sar (2006) ukazuju da je za degradaciju HA, kao i za prirodne vode koje u svom sastavu imaju visok sadržaj POM neophodno primeniti AOP pri visokim koncentracijama vodonik-peroksida.

Tabela 26. Uticaj H₂O₂/UV procesa na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnim matriksima

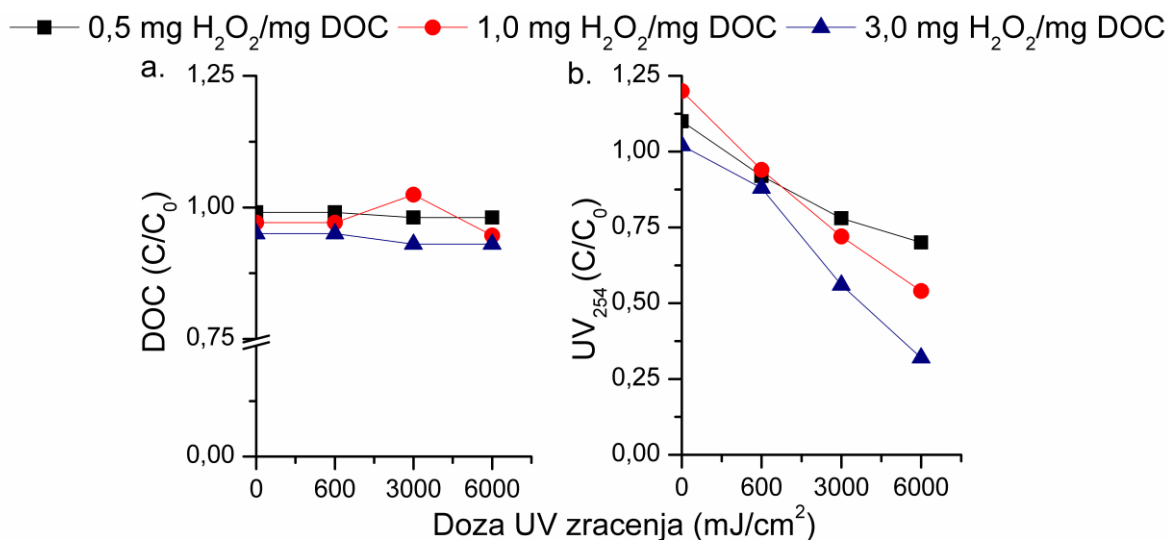
Doza H₂O₂ (mg H₂O₂/mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm²)	DOC (mg/l)	UV₂₅₄ (cm⁻¹)
Sintetički matriks			
0	0	4,55	0,215
0,5	0	4,44	0,214
	600	4,36	0,204
	3000	4,30	0,159
	6000	4,40	0,103
1,0	0	4,52	0,208
	600	4,35	0,200
	3000	4,32	0,143
	6000	4,38	0,086
3,0	0	4,68	0,223
	600	4,30	0,204
	3000	4,43	0,126
	6000	4,33	0,037
Kikindska voda			
0	0	5,17	0,201
0,5	0	5,09	0,216
	600	4,63	0,212
	3000	4,00	0,189
	6000	4,96	0,167
1,0	0	5,70	0,200
	600	5,11	0,193
	3000	5,26	0,165
	6000	4,90	0,141
3,0	0	5,80	0,194
	600	5,66	0,177
	3000	5,28	0,130
	6000	4,29	0,095
Temerinska voda			
0	0	2,06	0,050
0,5	0	2,04	0,055
	600	2,04	0,046
	3000	2,02	0,039
	6000	2,02	0,035
1,0	0	2,00	0,055
	600	2,00	0,047
	3000	2,11	0,036
	6000	1,95	0,027
3,0	0	1,96	0,051
	600	1,96	0,044
	3000	1,92	0,028
	6000	1,92	0,016



Slika 52. Uticaj H₂O₂/UV procesa na vrednost a) DOC i b) UV₂₅₄ u SM.



Slika 53. Uticaj H₂O₂/UV procesa na vrednost a) DOC i b) UV₂₅₄ u KV.



Slika 54. Uticaj H₂O₂/UV procesa na vrednost a) DOC i b) UV₂₅₄ u TV.

U vodi iz Temerina, u kojoj preovladavaju organske komponente hidrofilnog karaktera, unapređeni H₂O₂/UV proces ne pokazuje značajan uticaj na ukupan sadržaj POM, za razliku od uticaja koji ispoljava na strukturu prisutne POM (tabela 26, slika 54). Tokom primenjenog AOP, do smanjenja sadržaja DOC (za 5-7% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi) dolazi jedino pri najvećoj dozi vodonik-peroksida, na osnovu čega se može zaključiti da primenjeni tretman ne dovodi do mineralizacije POM u temerinskoj vodi. Ipak, primenjeni tretman dovodi do smanjenja sadržaja UV₂₅₄ apsorbujućih komponenata, što samim tim utiče i na porast hidrofilnosti POM. Vrednosti UV₂₅₄ se tokom tretmana smanjuju sa povećanjem doze H₂O₂ i UV zračenja za do 68%. Najveći stepen smanjenja sadržaja POM se postiže primenom najveće ispitivane doze vodonik-peroksida i UV zračenja, na osnovu svih ispitivanih parametara kvaliteta vode.

Utvrđeno je da primenjeni H₂O₂/UV unapređeni oksidacioni proces (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) ne pokazuje značajnu efikasnost u smanjenju sadržaja HA u sintetičkom matriksu, kao ni u smanjenju sadržaja POM u prirodnim vodama. H₂O₂/UV proces se pokazao neefikasnim za uklanjanje kako hidrofobnih tako i hidrofilnih POM.

Iako tretman nema značajnog uticaja na mineralizaciju, zabeleženo je visoko smanjenje sadržaja UV apsorbujućih komponenata kod svih ispitivanih vodenih matriksa (za do 83% sintetički matriks, 53% Kikinda, 68% Temerin), koje raste sa povećanjem primenjene doze vodonik-peroksida i UV zračenja. UV zračenje u kombinaciji sa vodonik-peroksidom promovise formiranje OH[•], koji dodatno pospešuju razgradnju aromatičnih organskih struktura u poređenju sa UV fotolizom, kao i tretmanom vode vodonik-peroksidom kada se izvode pojedinačno. Ovi rezultati su u saglasnosti sa literaturom (Lamsal i sar., 2011; Sindelar i sar., 2014).

4.3.2.2. Uticaj H₂O₂/UV procesa na sadržaj prekursora DBP u prirodnom i sintetičkom matriksu

Uticaj primene unapređenog H₂O₂/UV procesa (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) na sadržaj prekursora DBP ispitivan je u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije opštine Kikinda i Temerin. Rezultati ispitivanja uticaja oksidacionog tretmana na sadržaj prekursora THM, HAA, HK, HAN i CP u ispitivanim vodenim matriksima su prikazani u tabelama 27-30. Uticaj ispitivanog procesa na reaktivnost POM ka formiranju odabranih DBP nakon tretmana je prikazan na slikama 55-58 (tabela PIII 16-19, Prilog III). U ispitivanim matriksima praćen je sadržaj bromida i bromata u sirovoj i tretiranoj vodi, međutim, vrednosti za bromat su bile niže od MDL pri svim ispitivanim reakcionim uslovima.

Primena unapređenog H₂O₂/UV procesa u tretmanu sintetičkog matriksa se pokazala kao efikasna u pogledu uklanjanja prekursorskog materijala THM za do 53% u odnosu na netretiranu vodu, naročito pri visokim dozama vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC (tabela 27). Tokom AOP pri najnižoj dozi vodonik-peroksida od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC, iako povećanje doze UV zračenja doprinosi performansama kombinovanog tretmana, smanjenje PFTHM u odnosu na vrednost u vodi pre tretmana se postiže jedino u slučaju kada se primenjuje najveća doza UV zračenja od 6000 mJ/cm². Tokom procesa (0,5 mg H₂O₂/mg DOC) pri nizim dozama UV zračenja zabeležen je porast PFTHM i do 46%. Venkatesan i sar. (2003) su takođe utvrdili da se tokom H₂O₂/UV procesa pri nižim dozama UV zračenja (400-1500 mJ/cm²) povećava sadržaj THM za do 20%. Pri

dozama vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC tokom AOP dolazi do značajnog smanjenja sadržaja prekursora THM; PFTHM se smanjuje sa povećanjem doze UV zračenja. Smatra se da niže doze H₂O₂ i UV zračenja pogoduju formiranju novog prekursorskog materijala THM. Približno ista efikasnost u pogledu smanjenja PFTHM od oko 54% u odnosu na vodu pre tretmana, se postiže pri dozi vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC u kombinaciji sa najvećom dozom UV zračenja od 6000 mJ/cm², stoga se može predložiti tretman pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC kao ekonomski optimalan. Smanjenje PFTHM tokom procesa je rezultat smanjenja sadržaja prekursora hloroforma, dok se bromovani THM nalaze u tragovima.

Efikasnost H₂O₂/UV procesa u tretmanu podzemne vode iz Kikinde u pogledu smanjenja sadržaja prekursora THM je znatno niža u odnosu na sintetički matriks (tabela 27). Nakon kombinovanog procesa pri dozama H₂O₂ od 0,5 i 1,0 mg H₂O₂/mg DOC primećuje se trend opadanja PFTHM sa povećanjem doze UV zračenja; međutim, smanjenje PFTHM od svega 5 i 9% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi je zabeleženo jedino pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC u kombinaciji sa 3000 i 6000 mJ/cm², respektivno. Pri datim reakcionim uslovima sadržaj prekursora hloroforma se smanjuje za 6-10%, dok sadržaj prekursora bromovanih vrsta (BDCM) raste. Primena AOP pri dozi od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC i 600 mJ/cm² dovodi do smanjenja PFTHM za 12%, pri kojoj se postižu najbolji rezultati. U ovom slučaju sadržaj prekursora hloroforma se smanjuje za 13%, dok udeo prekursora BDCM raste za 18%. Dalje povećanje doze UV zračenja smanjuje efikasnost kombinovanog tretmana i daljeg povećanja sadržaja prekursora bromovanih vrsta. U kombinaciji sa UV zračenjem pospešuje se generisanje radikalskih vrsta, koje dovode do oksidacije i transformacije prisutne POM utičući na njihovu reaktivnost ka formiranju THM.

Primenom kombinovanog H₂O₂/UV procesa kao tretmana podzemne vode iz Temerina, postiže se smanjenje sadržaja prekursora THM gotovo pri svim ispitivanim reakcionim uslovima za do 76%, u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi (tabela 27). Primenjeni AOP pri najnižoj dozi od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC dovodi do značajnog smanjenja PFTHM od 51% jedino pri najvećoj dozi UV zračenja. Primenom kombinovanog H₂O₂/UV procesa pri većim dozama vodonik-peroksida (1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC) postiže se značajno smanjenje PFTHM u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi za 60-76%. Može se uočiti da je kombinovani tretman znatno superiorniji u pogledu uklanjanja prekursora THM u odnosu na samostalni tretman vodonik peroksidom, dok povećanje doze UV zračenja (600-6000 mJ/cm²) ne doprinosi efikasnosti kombinovanog procesa. Tokom AOP pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i UV zračenja postiže se značajno smanjenje sadržaja prekursora THM za oko 60%. Povećanje doze H₂O₂ na 3,0 mg H₂O₂/mg DOC povećava stepen uklanjanja prekursora THM, pri čemu se najveće smanjenje sadržaja prekursora THM od 76% postiže pri dozi UV od 3000 mJ/cm². Približna efikasnost uklanjanja prekursora THM od 74% se postiže pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC i UV zračenja od 600 mJ/cm².

Prethodne studije (*Toor i Mohseni, 2007; Lamsal i sar., 2011*) potvrđuju da se primenom H₂O₂/UV procesa značajno može smanjiti PFTHM tokom tretmana vode. Kombinacijom visokih doza vodonik-peroksida i UV zračenja postiže se formiranje velikih količina OH[•], koji su se pokazali kao efikasni u uklanjanju prekursora THM.

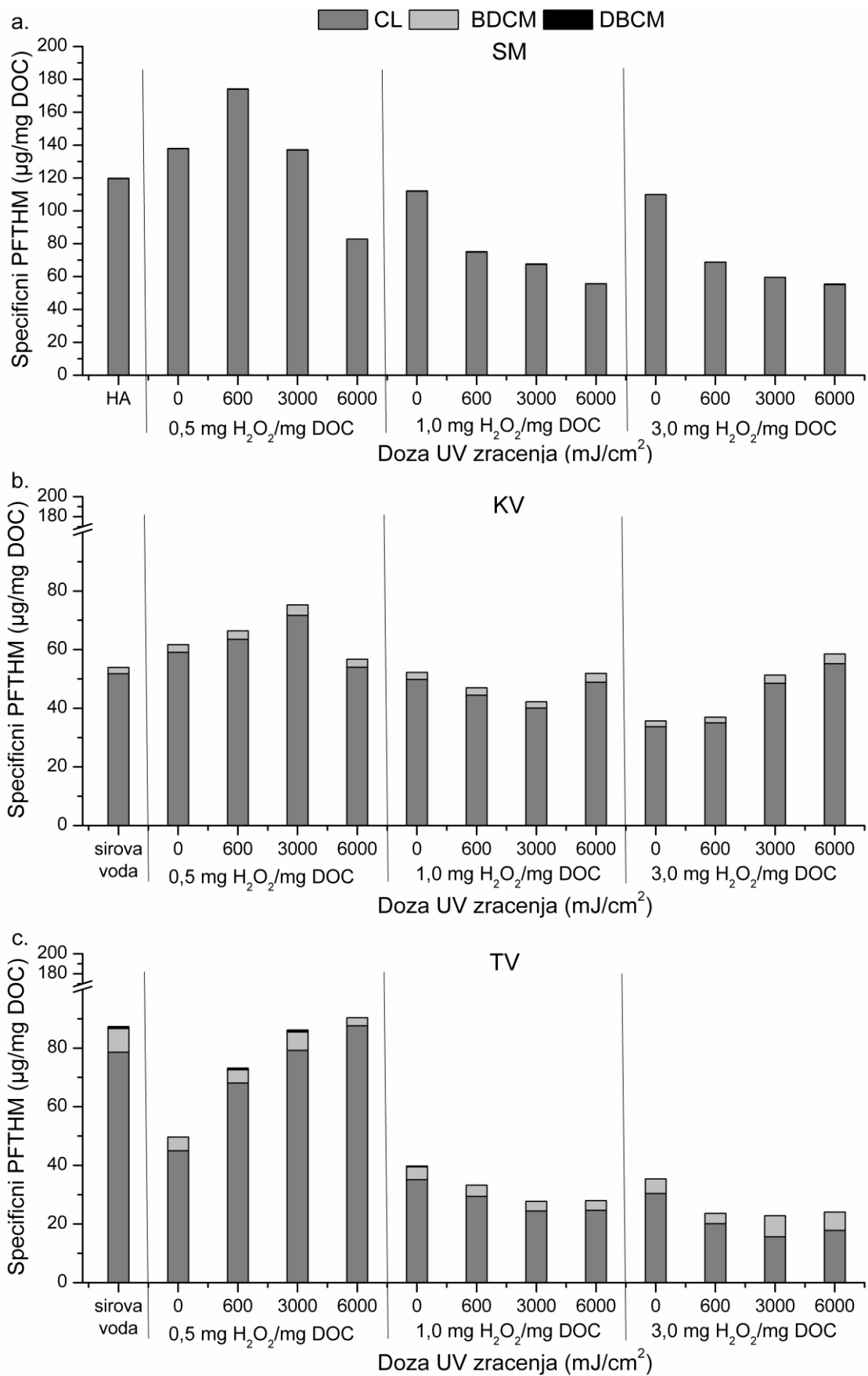
Tabela 27. Uticaj H₂O₂/UV procesa na PFTHM u sintetičkom i prirodnim matriksima

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFTHM (µg/l)				
		PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks						
0	0	544	1,27	<MDL	<MDL	545
0,5	0	627	0,94	<MDL	<MDL	628
	600	794	1,15	<MDL	<MDL	795
	3000	623	0,75	<MDL	<MDL	624
	6000	377	<MDL	<MDL	<MDL	377
1,0	0	511	0,59	<MDL	<MDL	512
	600	341	1,33	<MDL	<MDL	271
	3000	307	1,06	<MDL	<MDL	308
	6000	253	0,60	<MDL	<MDL	254
3,0	0	501	<MDL	<MDL	<MDL	501
	600	313	<MDL	<MDL	<MDL	313
	3000	271	<MDL	<MDL	<MDL	271
	6000	251	1,30	<MDL	<MDL	252
Kikindska voda						
0	0	268	11,0	<MDL	<MDL	279
0,5	0	301	13,3	<MDL	<MDL	314
	600	294	13,5	<MDL	<MDL	307
	3000	287	14,3	<MDL	<MDL	301
	6000	267	13,3	<MDL	<MDL	280
1,0	0	284	14,0	<MDL	<MDL	298
	600	272	15,2	<MDL	<MDL	287
	3000	251	13,4	<MDL	<MDL	264
	6000	240	14,7	<MDL	<MDL	255
3,0	0	274	12,6	<MDL	<MDL	287
	600	233	13,0	<MDL	<MDL	246
	3000	261	16,8	<MDL	<MDL	278
	6000	237	14,2	<MDL	<MDL	251
Temerinska voda						
0	0	162	16,6	1,44	<MDL	180
0,5	0	172	9,46	<MDL	<MDL	181
	600	139	9,2	1,25	<MDL	149
	3000	160	12,6	1,49	<MDL	174
	6000	77,8	10,6	<MDL	<MDL	88,4
1,0	0	170	8,80	0,54	<MDL	180
	600	58,8	7,68	<MDL	<MDL	66,5
	3000	63,7	8,71	<MDL	<MDL	72,4
	6000	60,6	8,01	<MDL	<MDL	68,6
3,0	0	160	9,79	<MDL	<MDL	170
	600	39,3	6,92	<MDL	<MDL	46,2
	3000	30,0	13,8	<MDL	<MDL	43,8
	6000	54,1	12,0	<MDL	<MDL	66,1

Utjecaj H_2O_2 /UV procesa na reaktivnost POM ka formiranju THM (izraženo na osnovu vrednosti SPFTHM) u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina je prikazan na slici 55 (tabela PIII-16, Prilog III). Primena ispitivanog AOP ima značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju THM u rastvoru HA i vodi iz Temerina, dok je uticaj procesa na reaktivnost POM u vodi iz Kikinde znatno niži, u poređenju sa rezultatima dobijenim u netretiranoj vodi (120 μ g PFTHM/mg DOC za sintetički matriks; 54,0 μ g PFTHM/mg DOC Kikinda i 87,4 μ g PFTHM/mg DOC Temerin).

Primenom H_2O_2 /UV procesa se značajno može smanjiti reaktivnost HA ka formiranju prekursora THM u sintetičkom matriksu za 30-53% u odnosu na netretiranu vodu naročito tokom AOP pri visokim dozama vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC (slika 55a). Pri najnižoj dozi vodonik-peroksida od 0,5 mg H_2O_2 /mg DOC reaktivnost HA ka formiranju prekursora THM se smanjuje jedino u kombinaciji sa najvećom dozom UV zračenja, dok pri nižim dozama UV zračenja sadržaj SPFTHM raste u odnosu na vrednost zabeleženu u rastvoru pre tretmana. Do sličnih rezultata da tokom H_2O_2 /UV procesa pri nižim dozama UV zračenja (500 i 1000 mJ/cm^2) raste sadržaj SPFTHM su došli i *Dotson i sar.* (2010). Tokom AOP pri većim dozama vodonik-peroksida (1,0 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC) reaktivnost HA ka formiranju THM se značajno smanjuje u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, kao i u odnosu na vrednosti u vodi nakon tretmana vodonik-peroksidom. Povećanjem doze UV zračenja reaktivnost se ne menja značajno. Najveće smanjenje sadržaja SPFTHM od oko 53% se postiže tokom AOP pri dozi vodonik-peroksida od $\geq 1,0$ mg H_2O_2 /mg DOC u kombinaciji sa najvećom primenjenom dozom UV zračenja. Pri visokim dozama vodonik-peroksida u prisustvu UV zračenja favorizuje se radikalski mehanizam koji dovodi do razgradnje prekursorskog materijala ovih DBP.

Primena H_2O_2 /UV procesa u tretmanu vode iz Kikinde ne dovodi do smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju THM (slika 55b). Tokom procesa pri najnižoj dozi vodonik-peroksida (0,5 mg H_2O_2 /mg DOC) sadržaj SPFTHM raste sa povećanjem doze UV zračenja za do 40% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, izuzev u slučaju primene najveće doze UV zračenja od 6000 mJ/cm^2 . Smatra se da pri najnižoj primenjenoj dozi H_2O_2 u kombinaciji sa UV zračenjem, nastali OH radikali dovode do parcijalne oksidacije POM i formiranja prekursorskog materijala, koji pokazuju veću reaktivnost sa hlorom ka formiranju THM. Međutim, sadržaj SPFTHM se primenom H_2O_2 /UV procesa pri dozama od 1,0 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC i svim ispitivanim dozama UV zračenja ne menja značajno tokom tretmana. Primenom kombinovanog procesa pri najvećoj dozi vodonik-peroksida (3,0 mg H_2O_2 /mg DOC) povećanje doze UV zračenja ima negativan efekat i pospešuje reaktivnost POM ka formiranju prekursora THM. Pretpostavlja se da tokom tretmana dolazi do oksidacije POM, pri čemu istovremeno dolazi do razgradnje postojećeg i formiranja novog prekursorskog materijala THM. Takođe, visok alkalitet koji ima voda iz Kikinde ima značajan uticaj na tretman unapredene oksidacije umanjujući efekte radikalskog procesa.



Slika 55. Uticaj H₂O₂/UV procesa na sadržaj SPFTHM u a) SM, b) KV i c) TV.

Kombinacijom procesa oksidacije vodonik-peroksidom i UV fotolize u tretmanu podzemne vode iz Temerina postiže se značajno smanjenje SPFTHM za do 74% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi (slika 55c). Tokom AOP pri dozi vodonik-peroksida od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC primećene su fluktuacije vrednosti SPFTHM u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja. Naime, H₂O₂/UV tretman vode iz Temerina pri dozama vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC postiže značajno smanjenje reaktivnosti ka formiranju THM (za 62-74%) pri čemu povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost. Tokom AOP pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC smanjuje se reaktivnost ka formiranju hlorovanih i bromovanih THM za oko 55%, respektivno, u odnosu na reaktivnost u sirovoj vodi. Sa povećanjem doze H₂O₂ na 3,0 mg H₂O₂/mg DOC smanjuje se reaktivnost ka formiranju hloroforma za 80% (pri dozi od 3000 mJ/cm²), dok se smanjenje reaktivnosti ka formiranju bromovanih THM kreće u opsegu 18-60%. Dejstvom slobodnih radikala gotovo sva organska materija prisutna u vodi biva oksidovana još pri dozama od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i 600 mJ/cm², tako da povećanje doza oksidacionog sredstva i UV zračenja ne doprinosi značajno smanjenju reaktivnosti POM ka formiranju THM. Specifični sadržaj bromovanih THM je oko dva puta veći u temerinskoj vodi u poređenju sa vodom iz Kikinde, kao rezultat prisustva veće koncentracije raspoloživog bromida koji tokom tretmana stupa u reakciju sa POM veće hidrofilitnosti.

Rezultati uticaja H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa na sadržaj prekursora HAA u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina, u zavisnosti od primenjene doze H₂O₂ i UV zračenja su prikazani u tabeli 28.

Primena unapređenog H₂O₂/UV oksidacionog procesa dovodi do smanjenja sadržaja prekursora HAA u sintetičkom matriksu jedino tokom procesa pri srednjoj dozi vodonik-peroksida od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC, dok se pri dozama od 0,5 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC PFHAA povećava pri svim ispitivanim dozama UV zračenja, u odnosu na vrednosti u vodi pre tretmana (tabela 28). Tokom tretmana pri dozi od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC, PFHAA raste sa povećanjem doze UV zračenja za 16-53%, najvećim delom kao rezultat formiranja hlorovanih vrsta. Pretpostavlja se da tretman pri niskim dozama H₂O₂ dovodi do nepotpune oksidacije HA time povećavajući njihovu reaktivnost sa hlorom ka formiranju HAA. Primenom najveće doze H₂O₂ od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC u kombinaciji sa UV zračenjem PFHAA raste za 19%, dok sa daljim povećanjem doze UV zračenja porast PFHAA iznosi 5%. Pri datim reakcionim uslovima dolazi do porasta sadržaja prekursora hlorovanih i bromovanih vrsta u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Pretpostavlja se da pri navedenim reakcionim uslovima dolazi do formiranja β -keto i β -karbonilnih struktura, ili alifatičnih kiselina dugih lanaca, koje pogoduju formiranju HAA (*Sakai i sar., 2013*). Najbolji rezultati se postizu primenom AOP pri dozi H₂O₂ od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC, pri kojim se PFHAA smanjuje u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja za 7-31%, kao rezultat smanjenja sadržaja prekursora i hlorovanih i bromovanih vrsta. Optimalni reakcioni uslovi procesa pri kojima se postiže smanjenje PFHAA od 30% je kombinovani proces pri srednjoj dozi vodonik-peroksida od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i UV zračenja od 3000 mJ/cm². Autori *Sakai i sar. (2013)* ukazuju da primena H₂O₂/UV procesa može dovesti do smanjenja PFHAA u rastvorima bogatim aromatičnim organskim materijama, dok neke POM tokom primenjenog tretmana dovode do formiranja novih prekursora HAA.

Primena unapređenog H₂O₂/UV procesa u tretmanu vode iz Kikinde dovodi do smanjenja sadržaja prekursora HAA pri svim ispitivanim reakcionim uslovima za 13-35%, u odnosu na vrednost PFHAA u sirovoj vodi (tabela 28). Tokom AOP pri najnižoj dozi vodonik-peroksida (0,5 mg H₂O₂/mg DOC) se ne postižu znatno bolji rezultati u pogledu smanjenja PFHAA u odnosu na samostalni tretman oksidacije vodonik-peroksidom.

Tabela 28. Uticaj H₂O₂/UV procesa na PFHAA u sintetičkom i prirodnim i matriksima

Doza H ₂ O ₂ (mg/mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHAA (µg/l)						
		PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks								
0	0	<MDL	<MDL	154	324	4,10	1,94	484
0,5	0	<MDL	<MDL	120	348	3,57	0,86	472
	600	<MDL	<MDL	265	294	2,25	1,53	564
	3000	<MDL	<MDL	266	311	3,38	1,73	602
1,0	6000	<MDL	<MDL	314	418	1,87	5,82	740
	0	<MDL	<MDL	202	260	3,00	6,20	471
	600	<MDL	<MDL	217	229	2,50	1,15	450
3,0	3000	<MDL	<MDL	191	144	2,30	1,10	338
	6000	<MDL	<MDL	240	166	2,60	1,00	410
	0	<MDL	<MDL	145	334	3,12	2,06	484
0,5	600	<MDL	<MDL	204	366	4,27	2,67	577
	3000	<MDL	<MDL	219	338	3,94	4,96	566
	6000	<MDL	<MDL	169	130	3,22	3,87	307
Kikindska voda								
0	0	<MDL	<MDL	111	130	0,55	2,50	244
0,5	0	<MDL	<MDL	51,6	156	2,17	1,59	211
	600	<MDL	<MDL	25,9	169	2,01	6,06	204
	3000	<MDL	<MDL	33,1	158	1,88	2,08	195
	6000	<MDL	<MDL	43,9	143	6,30	3,61	197
1,0	0	<MDL	<MDL	29,9	160	1,90	0,98	193
	600	<MDL	<MDL	19,8	148	2,58	2,02	173
	3000	<MDL	<MDL	24,4	166	4,49	1,96	197
	6000	<MDL	<MDL	32,9	167	5,20	4,42	210
3,0	0	<MDL	<MDL	24,6	167	5,20	0,80	198
	600	<MDL	<MDL	8,19	150	0,80	0,40	159
	3000	<MDL	<MDL	9,46	165	1,19	0,70	176
	6000	<MDL	<MDL	35,1	171	2,20	3,60	212
Temerinska voda								
0	0	<MDL	<MDL	101	60,8	1,21	2,25	165
0,5	0	<MDL	<MDL	145	30,0	0,86	3,85	180
	600	<MDL	<MDL	144	23,7	0,87	3,69	172
	3000	<MDL	<MDL	147	25,9	1,01	3,89	178
	6000	<MDL	<MDL	142	24,6	9,64	3,62	180
1,0	0	<MDL	<MDL	138	10,8	7,95	2,92	160
	600	<MDL	<MDL	132	12,3	15,5	4,72	164
	3000	<MDL	<MDL	146	27,1	9,80	3,80	187
	6000	<MDL	<MDL	150	18,5	11,3	4,72	184
3,0	0	<MDL	<MDL	135	26,4	12,7	7,74	182
	600	<MDL	<MDL	127	16,7	8,16	3,50	155
	3000	<MDL	<MDL	128	16,7	8,45	3,50	156
	6000	<MDL	<MDL	127	17,3	9,40	3,40	158

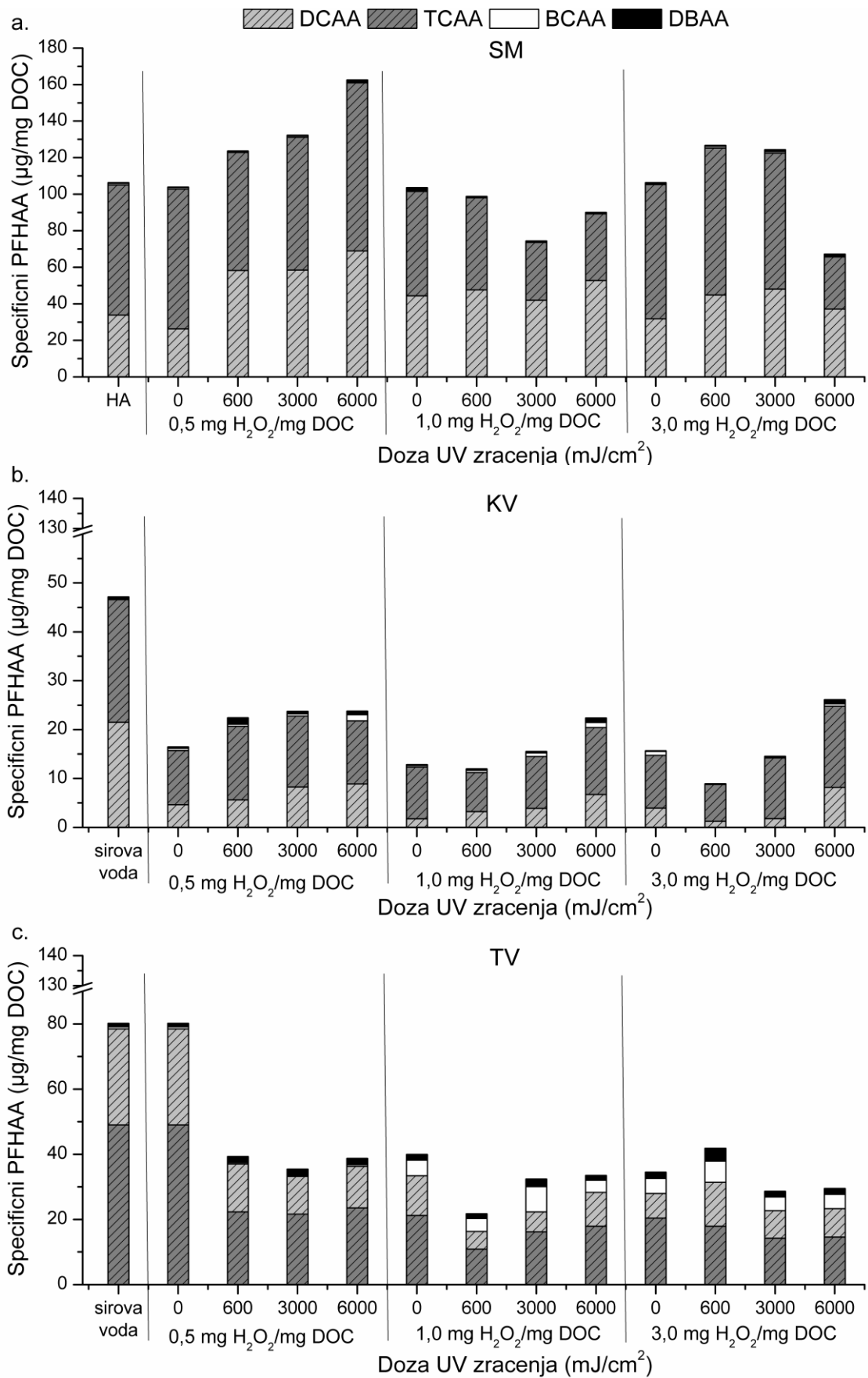
Značajno smanjenje PFHAA od 29 i 35% se tokom kombinovanog procesa postiže jedino primenom doza H_2O_2 od 1,0 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC u kombinaciji da dozom UV zračenja od 600 mJ/cm^2 , respektivno. Dalje povećanje doze UV zračenja smanjuje efikasnost uklanjanja prekursora HAA. Smanjenje PFHAA tokom primenjenog tretmana je rezultat smanjenja sadržaja hlorovanih vrsta za 15-34%, dok sadržaj bromovanih vrsta raste i do tri puta u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.

U vodi iz Temerina, u kojoj preovladavaju POM hidrofilnog karaktera, H_2O_2 /UV proces ne dovodi do smanjenja sadržaja prekursora HAA (tabela 28). Tokom AOP pri dozama vodonik-peroksida od 0,5 i 1,0 mg H_2O_2 /mg DOC PFHAA raste sa povećanjem primenjene doze UV zračenja za do 13% u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, kao i u odnosu na vrednosti dobijene nakon oksidacije vodonik-peroksidom. Zabeležen je porast sadržaja i hlorovanih (za do 7%) i bromovanih vrsta (i do pet puta) u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. AOP pri najvećoj dozi vodonik peroksida (3,0 mg H_2O_2 /mg DOC) ne dovodi do značajnih promena ukupnih PFHAA. Zabeleženo je smanjenje PFHAA za oko 5% pri svim ispitivanim dozama UV zračenja. Pri datim reakcionim uslovima sadržaj hlorovanih HAA se smanjuje za oko 10%, dok sadržaj bromovanih raste i do četiri puta. Može se zaključiti da primenjeni AOP u temerinskoj vodi vodi ka formiranju bromovanih HAA.

Uticaj H_2O_2 /UV procesa na potencijal formiranja SPFHAA u sintetičkom matriksu i podzemnim vodama sa teritorije Kikinde i Temerina je prikazan na slici 56a-c, respektivno, i u Prilogu III tabela PIII-17. Može se uočiti da primenjeni tretman dovodi do značajnog smanjenja SPFHAA u podzemnim vodama u odnosu na vodu pre tretmana, za razliku od rezultata koji se postižu u sintetičkom matriksu.

Primena H_2O_2 /UV unapređenog procesa pri dozama vodonik-peroksida od 0,5 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC dovodi do povećanja vrednosti SPFHAA u sintetičkom matriksu za do 53% u odnosu na vrednost u vodi pre tretmana (106 μg PFHAA/mg DOC) (slika 56a). Reaktivnost HA ka formiranju HAA nakon kombinovanog tretmana je veća u odnosu na rezultate koji se dobiju nakon samog tretmana vodonik-peroksidom, pri čemu reaktivnost HA raste sa povećanjem doze UV zračenja tokom AOP. Nasuprot tome, tokom AOP primenom doze vodonik-peroksida od 1,0 mg H_2O_2 /mg DOC ne dolazi do značajnih promena sadržaja SPFHAA tokom tretmana pri svim primenjenim dozama UV zračenja. Organska materija prisutna u vodi nakon AOP pokazuje visoku reaktivnost ka formiranju TCAA i DCAA u rastvoru HA. Prethodne studije su takođe utvrdile da u vodi nakon H_2O_2 /UV procesa dolazi do porasta specifičnog sadržaja ukupnih HAA (HAA9) sa povećanjem primenjene doze UV zračenja (500-1000 mJ/cm^2) (Dotson i sar., 2010).

Za razliku od uticaja koji primenjeni AOP ima na sintetički matriks, u podzemnim vodama iz Kikinde i Temerina tokom H_2O_2 /UV ne dolazi do značajnih promena SPFHAA u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi (slika 56b i 56c, respektivno). U vodi iz Kikinde iako primenjeni tretman ne pokazuje promene u ukupnom SPFHAA, povećava se reaktivnost POM ka formiranju TCAA naspram DCAA. Reaktivnost POM ka formiranju bromovanih HAA je znatno niža i raste tokom tretmana i do tri puta. U vodi iz Temerina POM najveću reaktivnost pokazuju ka formiranju TCAA. Reaktivnost ka formiranju bromovanih HAA raste pri svim reakcionim uslovima procesa i do šest puta u odnosu na reaktivnost POM u sirovoj vodi. Može se zaključiti da primena H_2O_2 /UV procesa u tretmanu prirodnih voda vodi ka formiranju bromovanih HAA, naročito u vodama sa povećanim sadržajem bromida.



Slika 56. Uticaj $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesa na sadržaj SPFHAA u a) SM, b) KV i c) TV.

Rezultati ispitivanja uticaja primene H₂O₂/UV unapređenog procesa na promenu sadržaja prekursora HK u sintetičkom matriksu i podzemnoj vodi iz opštine Temerin su prikazani u tabeli 29, dok su vrednosti za PFHK nakon tretmana u vodi iz Kikinde bili niži od MDL.

Tabela 29. Uticaj H₂O₂/UV procesa na PFHK u prirodnom i sintetičkom matriksu

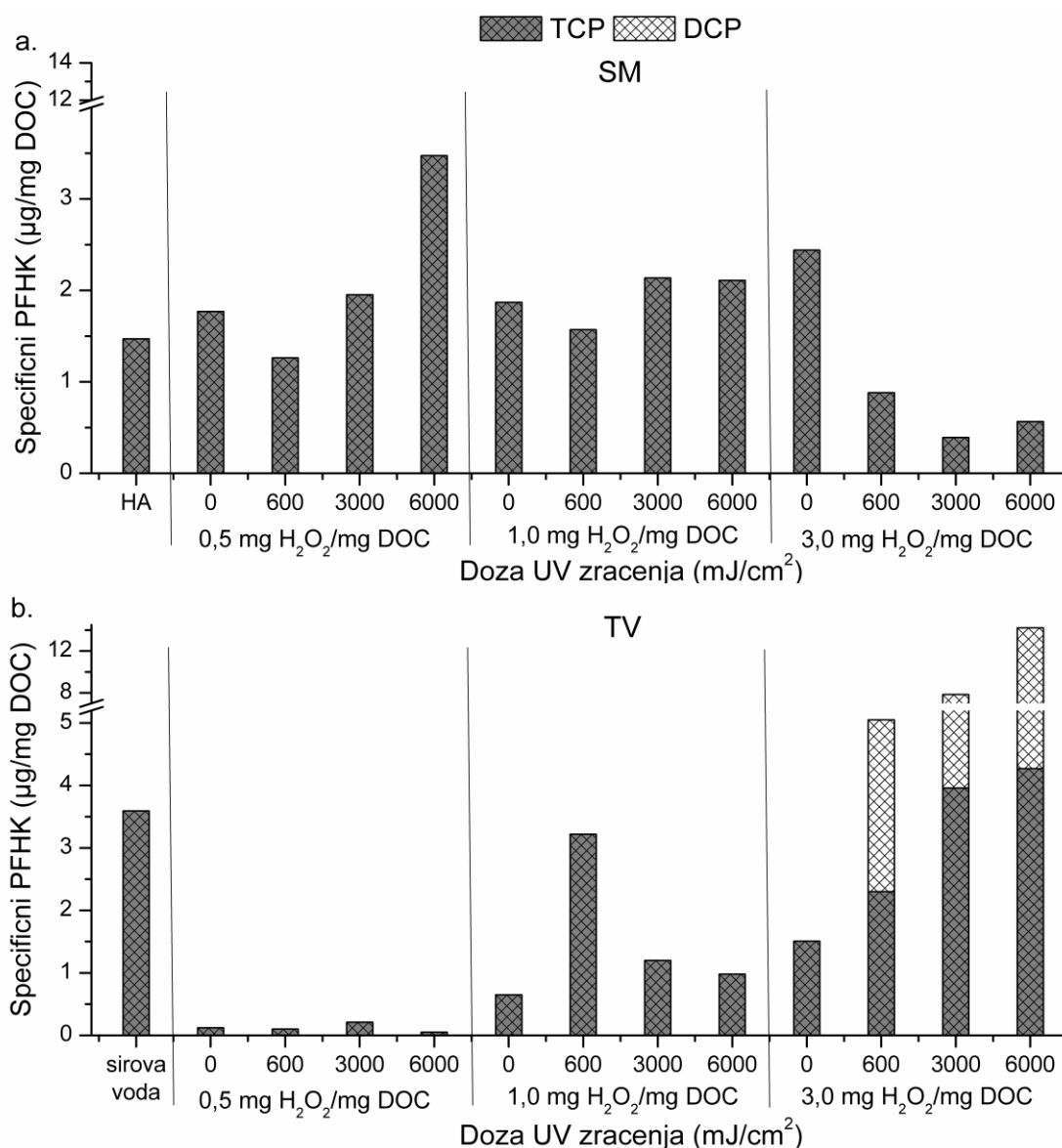
Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHK (µg/l)		
		PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks				
0	0	<MDL	8,05	8,05
0,5	0	<MDL	5,74	5,74
	600	<MDL	8,88	8,88
	3000	<MDL	15,8	15,8
	6000	<MDL	8,50	8,50
1,0	0	<MDL	7,14	7,14
	600	<MDL	9,71	9,71
	3000	<MDL	9,60	9,60
	6000	<MDL	11,1	11,1
3,0	0	<MDL	4,01	4,01
	600	<MDL	1,78	1,78
	3000	<MDL	2,57	2,57
	6000	<MDL	2,12	2,12
Temerinska voda				
0	0	<MDL	7,40	7,40
0,5	0	<MDL	0,25	0,25
	600	<MDL	0,21	0,21
	3000	<MDL	0,43	0,43
	6000	<MDL	0,11	0,11
1,0	0	<MDL	1,30	1,30
	600	<MDL	6,44	6,44
	3000	<MDL	3,12	3,12
	6000	<MDL	2,41	2,41
3,0	0	<MDL	2,97	2,97
	600	5,40	4,51	9,91
	3000	7,45	7,60	15,1
	6000	19,1	8,20	27,3

Primena H₂O₂/UV procesa pri dozama vodonik-peroksida od 0,5 i 1,0 mg H₂O₂/mg DOC dovodi do povećanja PFHK u sintetičkom matriksu u poređenju sa rezultatima zabeleženim u netretiranoj vodi, kao i u odnosu na rezultate dobijene nakon same oksidacije vodonik-peroksidom (tabela 29). Tokom kombinovanog tretmana pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC uz UV zračenje se postiže smanjenje PFHK, dok dalje povećanje doze UV zračenja ne utiče značajno na efikasnost procesa.

Primena unapređenog H₂O₂/UV procesa pri dozama vodonik-peroksida od 0,5 i 1,0 mg H₂O₂/mg DOC u vodi iz Temerina dovodi do značajnog smanjenja PFHK pri svim ispitivanim dozama UV zračenja, u poređenju sa vrednostima dobijenim u sirovoj vodi

(7,40 µg/l) (tabela 29). Tokom AOP pri najnižoj dozi vodonik-peroksida gotovo da ne dolazi do formiranja HK, vrednosti PFHK (formira se jedino TCP) se nalaze blizu vrednosti MDL (0,12 µg/l). Sa povećanjem doze vodonik-peroksida na 1,0 mg H₂O₂/mg DOC u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja PFHK se smanjuje u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Dalje povećanje doze vodonik-peroksida tokom AOP rezultuje povećanjem PFHK, koji rastu sa povećanjem primenjene doze UV zračenja i do 3,7 puta u odnosu na sirovu vodu. Pri navedenim reakcionim uslovima dolazi do formiranja i DCP (5,40-19,1 µg PFDCP/l) i TCP (4,51-8,20 µg PFTCP/l), čiji sadržaj u vodi raste tokom tretmana. Može se zaključiti da sa povećanjem hidrofilitnosti POM prisutne u temerinskoj vodi nakon H₂O₂/UV tretmana raste i afinitet ka formiranju HK u reakciji sa hlorom.

Uticaj H₂O₂/UV procesa na reaktivnost POM ka formiranju HK sintetičkom matriksu, na osnovu vrednosti sadržaja SPFHK, prikazan je na slici 57a, a u temerinskoj vodi na slici 57b, kao i u tabeli PIII-18 (Prilog III). Vrednost za SPFHK (TCP) u rastvoru HA pre tretmana je iznosila 1,77 µg/mg DOC, dok je u temerinskoj vodi iznosila 3,59 µg/mg DOC.



Slika 57. Uticaj H₂O₂/UV procesa na sadržaj SPFHK u a) SM i b) TV.

Reaktivnost HA ka formiranju HK nakon H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa je veoma niska, vrednosti SPFHK se kreću u opsegu 0,39-3,47 µg/mg DOC (slika 57a). Primena H₂O₂/UV procesa pri dozi od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC dovodi do povećanja vrednosti sadržaja S PFHK u odnosu na vrednosti dobijene nakon oksidacije vode vodonik-peroksidom. Tokom unapređenog tretmana pri visokim dozama UV zračenja vrednosti SPFHK premašuju vrednost zabeleženu u vodi pre tretmana. Primena AOP pri srednjoj dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC ne dovodi do značajnih promena u reaktivnosti POM. Sa povećanjem doze vodonik-peroksida (3,0 mg H₂O₂/mg DOC) tokom H₂O₂/UV procesa SPFHK se značajno smanjuje u odnosu na vrednost u netretiranom rastvoru HA. Povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost HA ka formiranju HK tokom AOP pri najvećoj dozi vodonik-peroksida.

U slučaju vode iz Temerina reaktivnost POM ka formiranju HK raste sa povećanjem primenjene doze vodonik-peroksida (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC) tokom H₂O₂/UV unapređenog procesa, međutim, vrednosti SPFHK prekoračuju vrednost zabeleženu u sirovoj vodi jedino tokom AOP pri uslovima najveće primenjene doze vodonik-peroksida (slika 57b). Primenom doze vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC reaktivnost POM raste sa povećanjem doze UV zračenja za do četiri puta u odnosu na sirovu vodu. Interesantno je da pri datim uslovima pored prekursora TCP nastaju i prekursori DCP, koji pri ostalim uslovima nisu bili detektovani. Pretpostavlja se da pri visokim dozama oksidacionog sredstva u kombinaciji sa visokim dozama UV zračenja dolazi do transformacije POM i do formiranja visoko reaktivnijih organskih struktura.

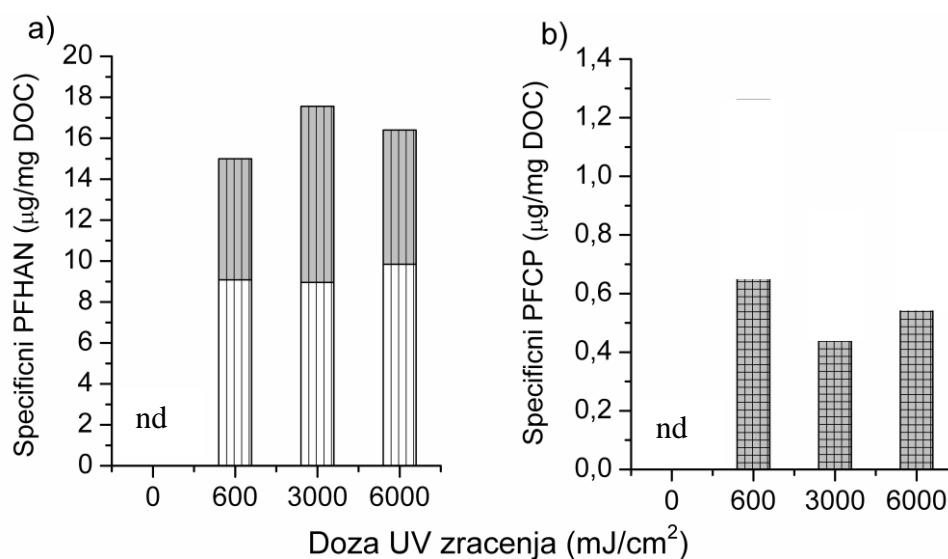
Uticaj primene H₂O₂/UV unapređenog procesa na PFHAN i PFPCP u podzemnoj vodi iz Temerina je prikazan u tabeli 30. Vrednosti PFHAN i PFPCP u koncentracijama većim od MDL u temerinskoj vodi su detektovani jedino nakon tretmana pri najvišoj dozi oksidacionog sredstva. Potencijali formiranja HAN i CP u sintetičkom matriksu i kikinskoj vodi nakon tretmana su niži od vrednosti MDL. Na slici 58 i u tabeli PIII-19 (Prilog III) prikazani su rezultati ispitivanja uticaja primenjenog tretmana na vrednosti a) SPFHAN i b) SPFPCP u temerinskoj vodi.

Tabela 30 Uticaj doze UV zračenja pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC na PFHAN i PFPCP u podzemnoj vodi iz Temerina

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	PFHAN (µg/l)			PFPCP (µg/l)
	PFDCAN	PFBCAN	PFHAN	
0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
600	17,8	11,6	29,4	1,26
3000	17,2	16,5	33,7	0,85
6000	18,9	12,6	31,5	1,08

HAN nisu detektovani u sirovoj vodi iz Temerina, međutim, primena H₂O₂/UV procesa pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC u kombinaciji sa UV zračenjem dovodi do formiranja ovih *N*-DBP (tabela 30). U zavisnosti od primenjene doze oksidacionog sredstva i UV zračenja PFHAN se kreće u opsegu 29,4-33,7 µg/l, pri čemu povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na potencijal formiranja ovih DBP. Iz grupe HAN dolazi do formiranja prekursora DCAN i BCAN, čija zastupljenost u zavisnosti od doze UV zračenja (600, 3000, 6000 mJ/cm²) u kombinaciji sa vodonik-peroksidom iznosi 49-60% i 40-51%, respektivno. Visoka zastupljenost bromovanih HAN, zbog svoje izrazite toksičnosti

(Richardson i sar., 2007), predstavlja potencijalni rizik tretirane vode po zdravlje ljudi. Takođe, sličan trend pokazuju i vrednosti SPFHAN sa povećanjem primenjene doze UV zračenja tokom H₂O₂/UV tretmana (slika 58).



Slika 58. Uticaj H₂O₂/UV procesa pri dozi od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC na sadržaj a) SPFHAN i b) SPFCP u TV.

U sirovoj vodi iz Temerina ne dolazi do formiranja hlorpikrina, međutim nakon H₂O₂/UV procesa pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC pri svim reakcionim uslovima UV zračenja nastaje u tragovima (0,85-1,26 µg/l, tabela 30). U zavisnosti od primenjene doze UV zračenja vrednosti SPFCP se kreću u opsegu 0,44-0,64 µg/mg DOC (slika 58). Nizak sadržaj raspoloživog azota u temerinskoj vodi smanjuje mogućnost formiranja visokih koncentracija N-DBP.

Sumiranjem rezultata može se zaključiti da primena H₂O₂/UV unapređenog oksidaconog procesa (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) u zavisnosti od primenjenih reakcionih uslova procesa može dovesti do značajnog smanjenja PFDBP u ispitivanim vodenim matriksima. U sintetičkom matriksu primena H₂O₂/UV procesa dovodi do smanjenja sadržaja prekursora THM i HAA samo pri većim dozama vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC. Najveće smanjenje PFTHM od 54% i PFHAA od 36% se postiže primenom doze od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC i UV zračenja od 6000 mJ/cm². Tretiranjem vode iz Kikinde se postižu nešto slabiji rezultati (smanjenje PFTHM za 13% i PFHAA za 35%; pri dozi od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC i 600 mJ/cm²), međutim, približna efikasnost se postiže i primenom AOP pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC. U vodi iz Temerina se primenom AOP pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC značajno može smanjiti PFTHM za 76%, dok primenjeni tretman ne pokazuje uticaj na PFHAA.

U vodi iz Temerina reaktivnost POM ka formiranju HK nakon H₂O₂/UV procesa raste sa povećanjem doze vodonik-peroksida, kao rezultat povećanja hidrofилnosti POM, dok u vodi iz Kikinde ne dolazi do formiranja ovih DBP. Takođe, u temerinskoj vodi nakon tretmana pri najvećoj dozi vodonik-peroksida (3,0 mg H₂O₂/mg DOC) dolazi do formiranja prekursora HAN i hlorpikrina, međutim, povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju ovih jedinjenja.

4.3.2.3. Stepen inkorporacije broma u prirodnim matriksima nakon H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa

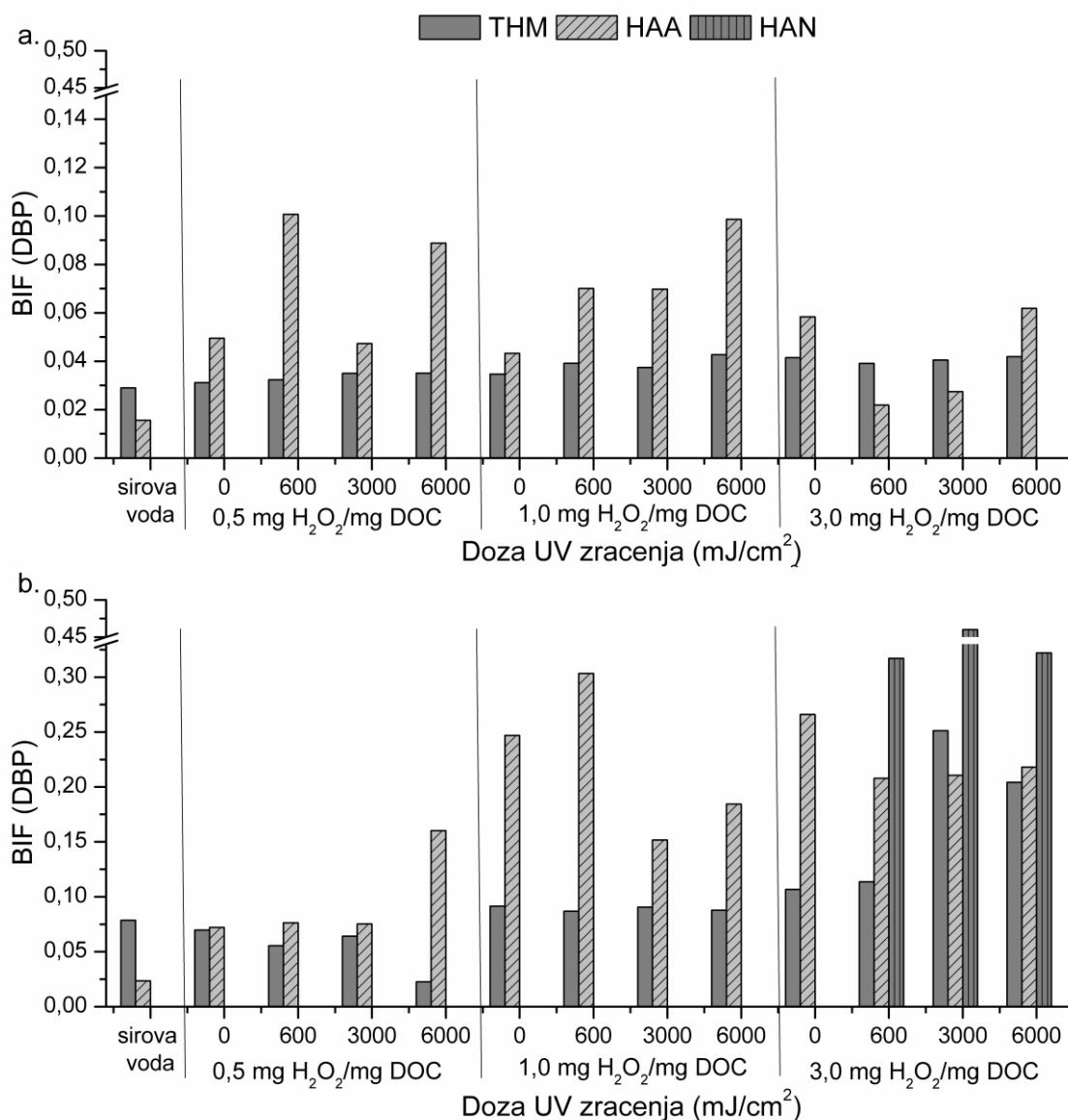
Uticaj primene kombinovanog H₂O₂/UV unapređenog oksidacionog procesa na vrednosti BIF i na procentni sadržaj konvertovanog broma u odabranim klasama DBP u podzemnim vodama je prikazan na slikama 59 i 60, respektivno, kao i u tabeli PIII-20 i PIII-21 (Prilog III). U podzemnoj vodi iz Kikinde nakon H₂O₂/UV procesa dolazi do formiranja bromovanih THM i HAA, dok se u vodi iz Temerina, pored navedenih DBP, formiraju i bromovani HAN.

Rezultati uticaja primenjene doze vodonik-peroksida i UV zračenja na vrednosti BIF za THM, HAA i HAN nakon AOP u kikindskoj i temerinskoj vodi su predstavljeni na slici 59a i b, respektivno. Može se uočiti da vrednosti BIF ispitivanih DBP rastu u odnosu na vrednost u sirovoj vodi pri svim ispitivanim reakcionim uslovima. Generalno, BIF vrednosti u tretiranim vodama su prilično niske; razlog tome je relativno nizak sadržaj raspoloživog bromida u sirovoj vodi (tabela 6 i 7), kao i nizak Br/Cl odnos u ispitivanim podzemnim vodama.

U slučaju vode iz Kikinde primena H₂O₂/UV procesa prouzrokuje porast vrednosti BIF za THM za do 54% u odnosu na sirovu vodu kao rezultat formiranja BDCM (slika 59a), naročito pri dozama od 1,0 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC. Povećanje doze UV zračenja nema značajnog uticaja na BIF za THM. Iako je procentualni porast BIF za THM visok u odnosu na vrednost zabeleženu u sirovoj vodi, vrednosti za BIF nakon tretmana (0,032-0,045) su veoma niske, tako da je sadržaj bromovanih THM zanemarljivo nizak u odnosu na sadržaj bromovanih HAA. Vrednosti za BIF HAA nakon ispitivanog AOP se kreću u opsegu 0,11-0,28; odnosno vrednosti BIF su 4-9 puta veće u odnosu na vrednost u sirovoj kikindskoj vodi. Tokom AOP pri dozi od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC sa povećanjem doze UV zračenja dolazi do značajnog povećanja BIF za HAA (do 9 puta) u odnosu na sirovu vodu, i može se uočiti visok skok vrednosti pri dozama UV zračenja od 600 i 6000 mJ/cm². Pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC vrednosti BIF rastu sa povećanjem doze UV zračenja (oko 8 puta), dok pri najvećoj dozi vodonik-peroksida vrednosti BIF za HAA rastu i do 5 puta. Porast vrednosti BIF za HAA se javlja najvećim delom kao rezultat povećanja PFBCAA nakon tretmana.

U temerinskoj vodi, primena H₂O₂/UV procesa dovodi do porasta BIF vrednosti za THM i HAA pri skoro svim vrednostima doze vodonik-peroksida i UV zračenja, u poređenju sa vrednostima u sirovoj vodi (slike 59b). Vrednosti BIF za THM tokom unapređenog tretmana su se kretale u opsegu 0,056-0,25. Može se uočiti da primena AOP, kao i povećanje doze UV zračenja tokom kombinovanog procesa dovodi do značajnih povećanja vrednosti BIF za THM u odnosu na vrednosti nakon tretmana vode vodonik-peroksidom. Visok skok BIF vrednosti za THM se javlja pri najvećoj dozi vodonik-peroksida i dozi UV zračenja od 3000 mJ/cm², kao rezultat formiranja DBCM i značajnog smanjenja sadržaja hlorovanih THM pri ispitivanim reakcionim uslovima procesa. Vrednosti BIF za HAA rastu tokom AOP sa povećanjem doze vodonik-peroksida i kreću se u opsegu 0,034-0,12, najvećim delom kao rezultat porasta PFBCAA. Pri dozama vodonik-peroksida od 0,5 i 3,0 mg H₂O₂/mg DOC promena doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na vrednost BIF za HAA, dok su pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC primećene značajne oscilacije vrednosti sa povećanjem doze UV zračenja. Tokom AOP pri najvećoj dozi vodonik-peroksida (3,0 mg H₂O₂/mg DOC) u zavisnosti od primenjene doze UV zračenja vrednosti BIF za HAN se kreću u opsegu 0,32-0,41. Sa povećanjem doze UV zračenja 600-3000 mJ/cm² vrednost BIF za HAN raste kao

rezultat povećanja PFBCAN, dok dalje povećanje doze UV zračenja dovodi do smanjenja sadržaja bromovanih HAN.

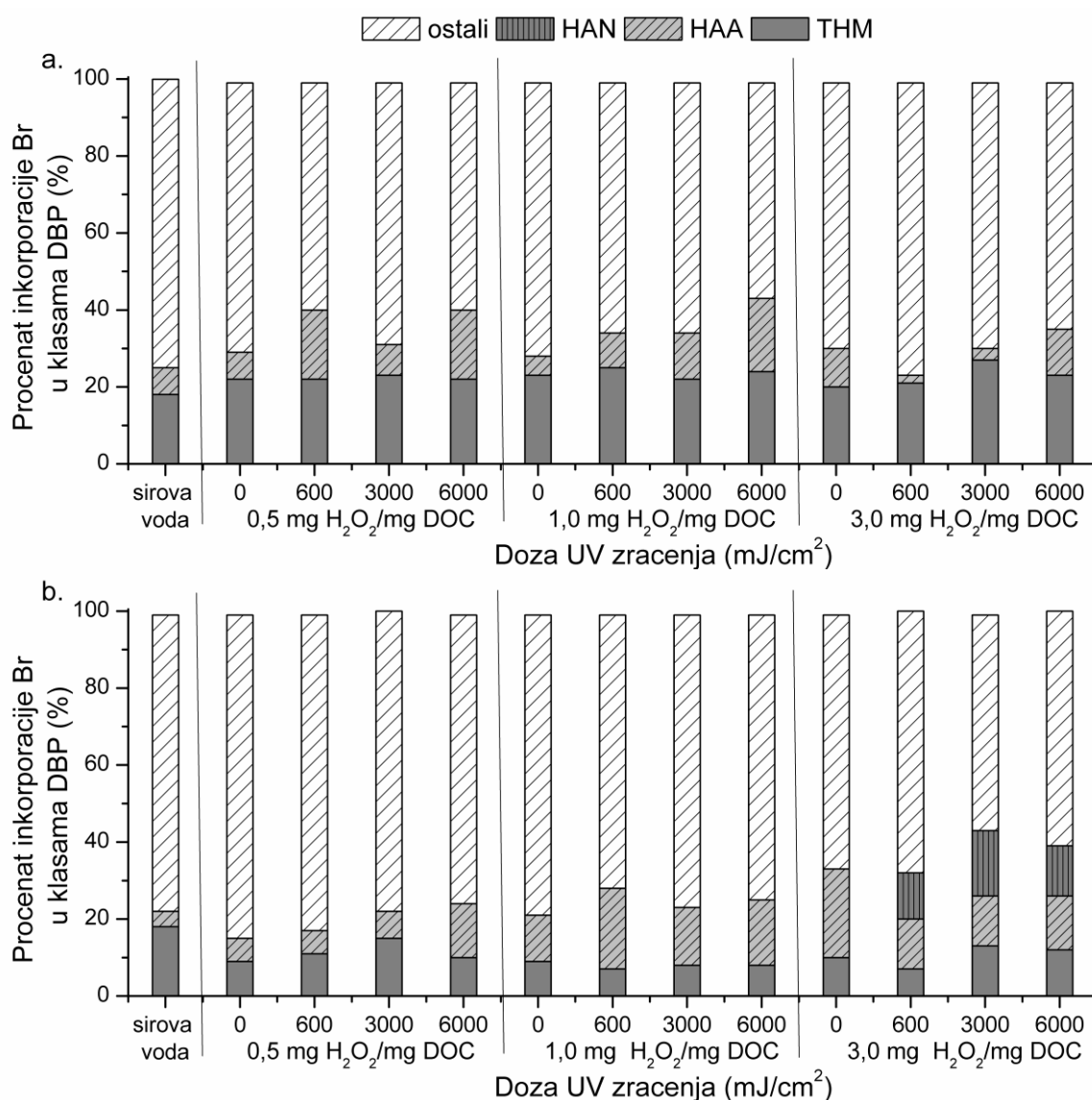


Slika 59. Uticaj H₂O₂/UV procesa na vrednosti BIF u klasama THM i HAA u a) KV i b) TV.

Maseni bilans broma u vodi iz Kikinde i Temerina nakon H₂O₂/UV procesa je prikazan na slici 60a i 60b, respektivno. Na osnovu prikazanih rezultata se može uočiti da primenjeni tretman ispoljava različit uticaj na distribuciju broma u ispitivanim podzemnim vodama.

Ukupan procenat konverzije broma u bromovane DBP tokom H₂O₂/UV procesa u vodi iz Kikinde je iznosio 23-43% (slika 60a), u odnosu na sirovu vodu (25%). Može se uočiti da unapređeni tretman dovodi do povećanja distribucije bromovanih DBP u odnosu na sirovu vodu gotovo pri svim ispitivanim reakcionim uslovima. Glavni nusproizvodi koji se formiraju su bromovani THM i čine 21-27% Br, dok se za izgradnju bromovanih HAA tokom tretmana troši se 2-19% Br. Primenom AOP pri nižim dozama vodonik-peroksida (0,5 i 1,0 mg H₂O₂/mg DOC) dolazi do značajanog porasta distribucije bromovanih DBP sa

povećanjem primenjene doze UV zračenja (do 43%), najvećim delom kao rezultat formiranja bromovanih HAA. Primena AOP naročito pri dozama vodonik-peroksida od 0.5 i 1.0 mg H₂O₂/mg DOC ne pokazuje značajan uticaj na distribuciju bromovanih THM u odnosu na vrednosti dobijene nakon samostalnog tretmana vodonik-peroksidom. Tokom AOP primenom doze vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC porast distribucije bromovanih DBP (do 35% Br) u odnosu na sirovu vodu se javlja pri visokim dozama UV zračenja od 3000 mJ/cm² (kao rezultat formiranja bromovanih THM) i 6000 mJ/cm² (kao rezultat formiranja bromovanih HAA). Može se zaključiti da u vodi iz Kikinde procenat konverzije bromida u bromovane DBP raste sa povećanjem doze UV zračenja tokom H₂O₂/UV procesa u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, kao rezultat formiranja organskih bromovanih DBP.



Slika 60. Uticaj H₂O₂/UV unapređenog procesa na procentualni sadržaj inkorporiranog broma u odabranim klasama DBP u a) KV i b) TV.

Ukupan procenat konverzije bromida u bromovane DBP tokom H₂O₂/UV procesa u vodi iz Temerina je iznosio 23-48% (slika 60b), u odnosu na sirovu vodu (22%). Može se

uočiti da tokom procesa pri dozama vodonik-peroksida od 0,5-1,0 mg H₂O₂/mg DOC dolazi do blagog povećanja formiranja bromovanih DBP za 2-9% u odnosu na sirovu vodu, dok tokom procesa pri dozi od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC količina stvorenih bromovanih DBP raste za 13-26%. Glavni nusproizvodi koji se formiraju tokom AOP pri najnižoj dozi vodonik-peroksida su bromovani THM (čineći do 24% Br). Sa povećanjem doze vodonik-peroksida na 1,0 mg H₂O₂/mg DOC favorizuje se formiranje bromovanih HAA (čineći do 21% Br), dok tokom AOP pri najvećoj dozi vodonik-peroksida prisutni bromid u vodi se najvećim delom troši za formiranje bromovanih HAN (15-22% Br). Može se zaključiti da u vodi iz Temerina procenat konverzije bromida u bromovane DBP raste tokom H₂O₂/UV procesa, visoke koncentracije OH radikala koji nastaju primenom visokih doza oksidacionog sredstva i UV zračenja transformišu prekursore bromovanih HAA u bromovane HAN.

Primena H₂O₂/UV procesa (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) dovodi do povećanog formiranja prekursora bromovanih DBP u ispitivanim vodenim matriksima različite hidrofilitnosti/hidrofobnosti. Iako sadrže nizak nivo bromida u sirovoj vodi, ukupan procenat konverzije broma u bromovane DBP nakon H₂O₂/UV procesa je prilično visok i iznosi 23-43% u vodi iz Kikinde i 23-48% u vodi iz Temerina. Najveći stepen inkorporacije broma u kikindskoj vodi se postiže pri dozi od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC i UV zračenja od 600 i 6000 mJ/cm² i pri dozi vodonik-peroksida od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i od 6000 mJ/cm² i iznosi oko 40% Br, kao rezultat formiranja THM. Nasuprot vodi iz Kikinde u kojoj se najveći stepen bromovanih DBP formira pri nižim dozama oksidacionog sredstva, u vodi iz Temerina se najveći stepen inkorporacije broma postiže pri najvećoj dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC, kao rezultat formiranja bromovanih HAN, HAA i THM.

4.3.2.4. Uticaj unapređenih oksidacionih procesa O₃/UV i H₂O₂/UV na promenu sadržaja i reaktivnost POM u vodi - poređenje procesa

U prethodnim poglavljima (4.3. i 4.4.) detaljno je opisan uticaj odabranih unapređenih procesa O₃/UV i H₂O₂/UV na sadržaj ukupnih POM i njihovu reaktivnost ka formiranju DBP u vodenim matriksima koji se međusobno razlikuju po sastavu i strukturi pisutne POM. U ovom poglavlju će biti sumirani rezultati prethodnih poglavlja sa aspekta poređenja efikasnosti ovih procesa na sadržaj i reaktivnost POM ka formiranju DBP. Uticaj ispitivanih AOP na promenu sadržaja ukupnih SPFDBP u sintetičkom matriksu, vodi iz Kikinde i Temerina biće prikazani na slikama 61-63.

Poređenjem efikasnosti primenjenih O₃/UV (0,5-3,0 mg O₃/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) i H₂O₂/UV AOP (0,5-3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) u pogledu smanjenja sadržaja POM u ispitivanim vodenim matriksima, može se zaključiti da pored toga što oba procesa imaju značajan uticaj na strukturu POM, O₃/UV proces dovodi i do mineralizacije POM za razliku od H₂O₂/UV procesa. Najbolji rezultati u pogledu smanjenja sadržaja POM primenom oba unapređena procesa se postižu primenom najveće ispitivane doze oksidacionog sredstva i UV zračenja. Ispitivani tretmani pokazuju veću efikasnost u razgradnji POM veće hidrofobnosti. Efikasnost O₃/UV procesa opada u vodama sa povećanjem hidrofilitnog karaktera POM, dok se u slučaju H₂O₂/UV AOP podjednako dobro mogu razgraditi UV apsorbujuće komponente u prirodnim vodama bogatim POM različite hidrofilitnosti/hidrofobnosti.

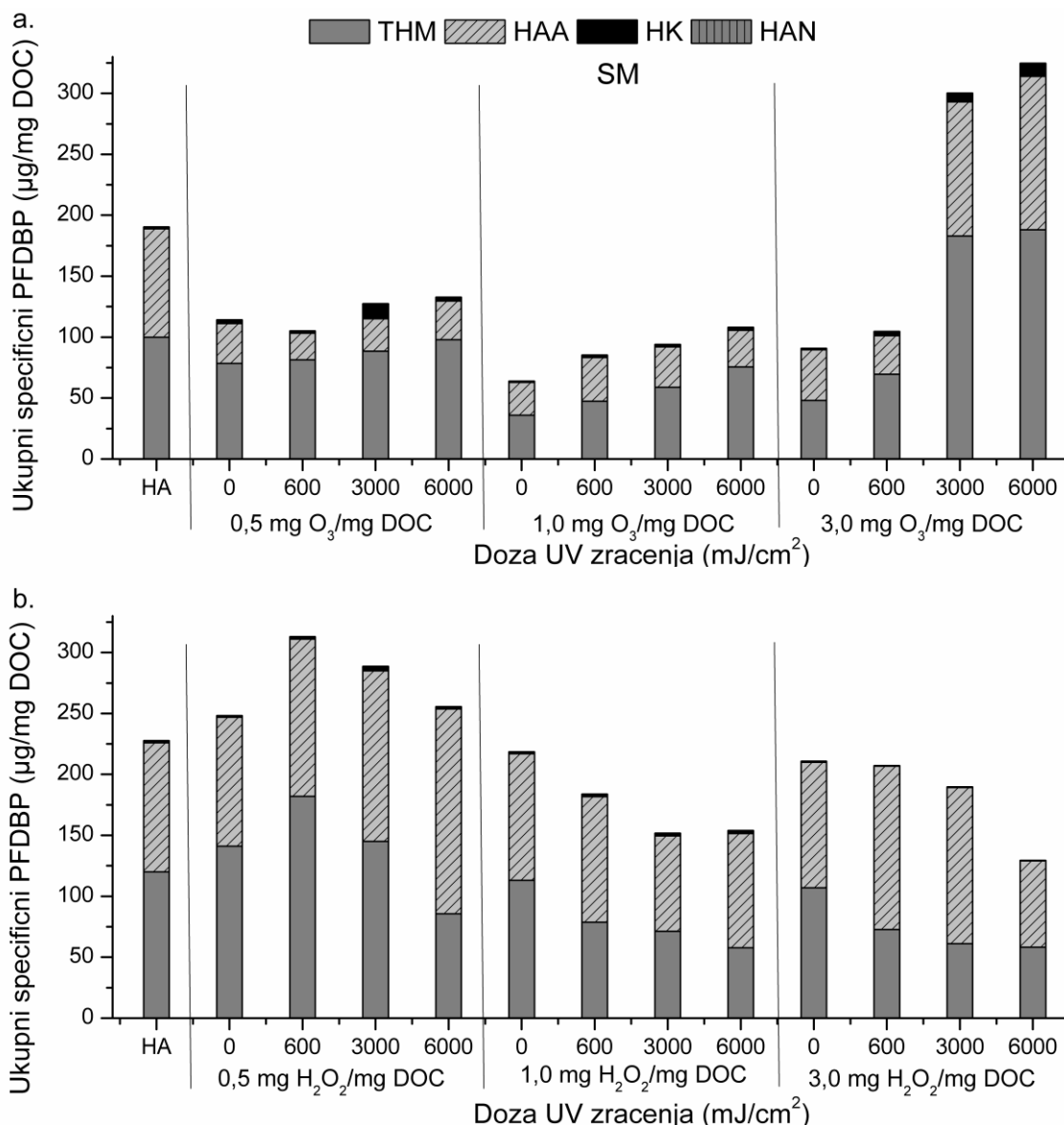
Primenjena doza oksidacionog sredstva tokom AOP, kao i struktura POM u ispitivanim vodenim matriksima značajno utiču na potencijal POM ka formiranju DBP nakon

tretmana. Primenom O_3/UV procesa može se značajno smanjiti potencijal formiranja THM i HAA u vodenim matriksima u kojima preovladavaju kako hidrofobne tako i hidrofilne POM, sa većom efikasnošću u vodama bogatim POM visoke hidrofobnosti. Međutim, treba napomenuti da se najbolji rezultati postižu primenom tretmana vode ozonom. Molekulski ozon pri visokoj dozi od 1,0 mg O_3/mg DOC, kao jak elektrofilni agens, dovodi do razgradnje gotovo kompletne raspoložive organske materije u vodenom matriksu smanjujući njihov potencijal ka formiranju ovih DBP. Dalje povećanje doze ozona uglavnom značajno ne doprinosi smanjenju vrednosti PFDBP, dok tokom AOP dejstvom OH radikala dolazi do transformacije POM i povećanja njene reaktivnosti ka formiranju ovih DBP. Za razliku od O_3/UV procesa čija efikasnost opada sa porastom hidrofilnog karaktera POM, efikasnost H_2O_2/UV procesa u pogledu smanjenja potencijala formiranja THM i HAA u velikoj meri zavisi od tipa vodenog matriksa. U vodama bogatim POM visoke hidrofobnosti H_2O_2/UV procesom se podjednako dobro mogu ukloniti prekursori THM i HAA, dok se u vodi u kojoj se nalazi smeša hidrofilnih i hidrofobnih komponenata efikasno može smanjiti samo sadržaj prekursora HAA. U vodama u kojim preovladavaju POM hidrofilnog karaktera H_2O_2/UV proces je pogodan jedino za smanjenje sadržaja prekursora THM. Prekursori HK se u ispitivanim vodenim matriksima nakon O_3/UV i H_2O_2/UV procesa formiraju u veoma niskim koncentracijama i nije moguće utvrditi jasan trend formiranja u zavisnosti od primenjenih reakcionih uslova procesa.

Reaktivnost POM, kako visoko hidrofobnih tako i smeše pretežno hidrofilnih, ka formiranju THM i HAA uglavnom raste nakon primene O_3/UV procesa u poređenju sa reaktivnošću POM nakon ozonizacije. Nasuprot tome, reaktivnost hidrofilnih i hidrofobnih POM ka formiranju THM nakon H_2O_2/UV procesa (pri visokim dozama H_2O_2 od 1,0 i 3,0 mg H_2O_2/mg DOC u kombinaciji sa UV zračenjem) opada, dok proces ne dovodi do značajnih promena reaktivnosti ka formiranju HAA, u odnosu na vrednosti u netretiranoj vodi.

Uticaj procesa O_3/UV i H_2O_2/UV na ukupan sadržaj SPFDBP u sintetičkom matriksu je prikazan na slici 61. Nakon O_3/UV procesa sadržaj SPFDBP u sintetičkom matriksu se kretao u opsegu 63,9-325 μg PFDBP/mg DOC (slika 61a). Pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O_3/mg DOC i svim dozama UV zračenja se postiže smanjenje reaktivnosti HA ka formiranju DBP za oko 50% u odnosu na sirovu vodu, međutim reaktivnot HA je veća u odnosu na vrednosti nakon tretmana ozonom. U ovm slučaju je favorizovan mehanizam direktne oksidacije ozonom. Tokom AOP pri dozi ozona od 3,0 mg O_3/mg DOC i UV zračenja ≥ 3000 mJ/cm^2 radikalski mehanizam delovanja pospešuje reaktivnost HA ka formiranju THM i HAA.

Sadržaj SPFDBP nakon H_2O_2/UV procesa u sintetičkom matriksu se kretao u opsegu 129-313 μg PFDBP/mg DOC (slika 61b). Pri najnižoj dozi vodonik-peroksida (0,5 mg H_2O_2/mg DOC) i UV zračenja 600-6000 mJ/cm^2 povećava se reaktivnost visoko hidrofobnih HA ka formiranju DBP. Primenom doza vodonik-peroksida $\geq 1,0$ mg H_2O_2/mg DOC reaktivnost HA se smanjuje za sa povećanjem doze UV zračenja, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Može se uočiti da radikalski mehanizam delovanja tokom H_2O_2/UV procesa daje bolje rezultate u odnosu na tretman vodonik-peroksidom u pogledu smanjenja reaktivnosti HA ka formiranju DBP.

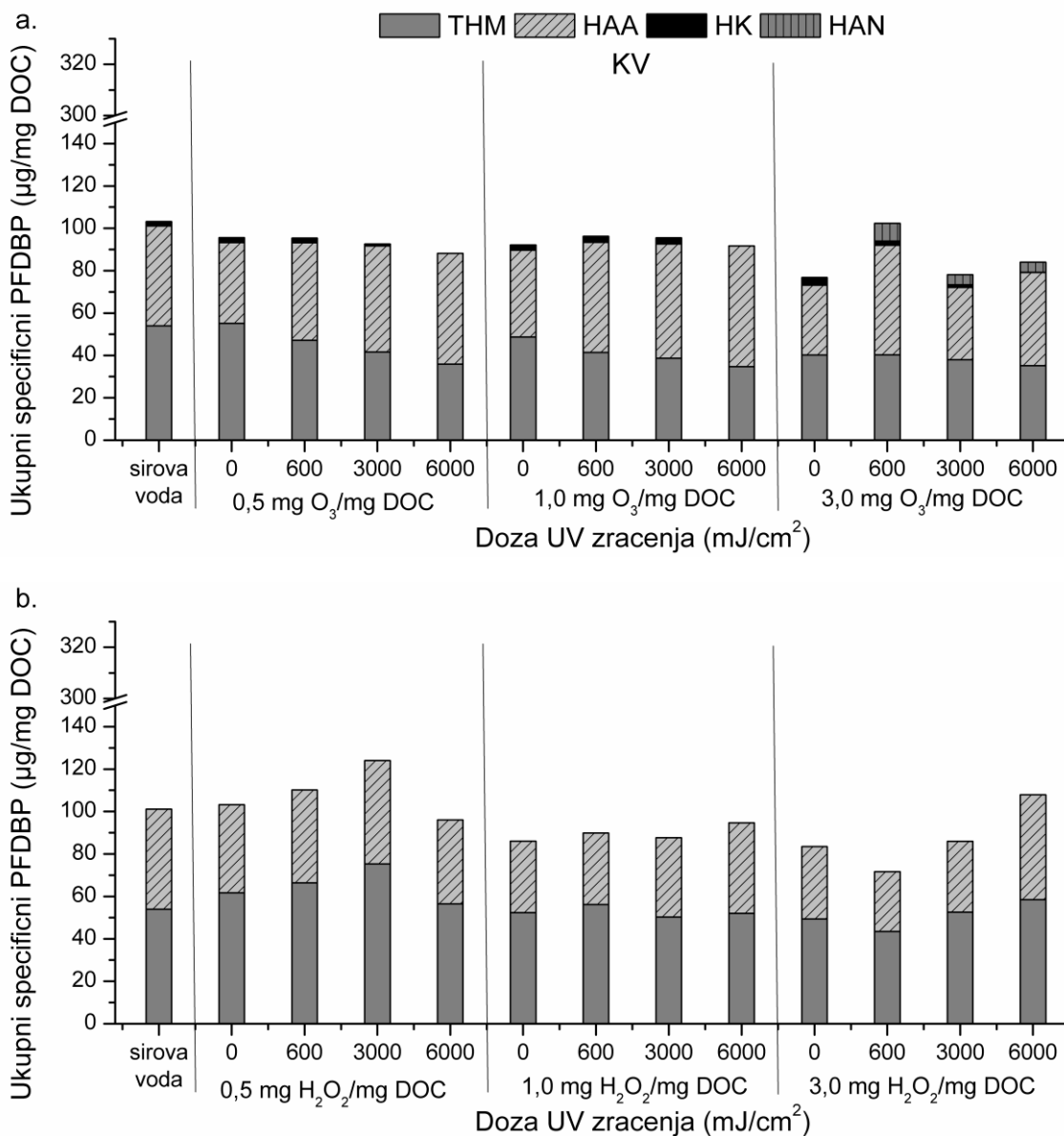


Slika 61. Uticaj unapređenih oksidacionih procesa a) O₃/UV i b) H₂O₂/UV na promenu sadržaja ukupnih SPFDBP u SM.

O₃/UV i H₂O₂/UV proces su radikalskog tipa. Ipak, jasno se može uočiti da imaju različit mehanizam delovanja na visoko hidrofobne HA. Reaktivnost HA ka formiranju DBP direktno zavisi od vrste i primenjene doze oksidacionog sredstva i doze UV zračenja. Poređenjem ovih AOP može se uočiti da najveće smanjenje reaktivnosti HA ka formiranju DBP se postiže direktnom ozonizacijom pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC.

Uticaj procesa O₃/UV i H₂O₂/UV na ukupni sadržaj SPFDBP u vodi iz Kikinde, koja je bogata POM pretežno hidrofobnog karaktera, je prikazan na slici 62a i b, respektivno. Sadržaj SPFDBP nakon O₃/UV procesa u kikindskoj vodi se kretao u opsegu 78,1-102 µg PFDBP/mg DOC (slika 62a), dok je nakon H₂O₂/UV procesa iznosio 71,7-124 µg PFDBP/mg DOC (slika 62b). Može se uočiti da primenjeni oksidacioni tretmani ne pokazuju značajan uticaj na reaktivnost pretežno hidrofobnih POM ka formiranju DBP. Nakon O₃/UV procesa u vodi dolazi do formiranja pored THM i HAA i drugi DBP (HAN i HK). Udeo HAA u odnosu na ukupne SPFDBP u vodi je veći nakon O₃/UV procesa

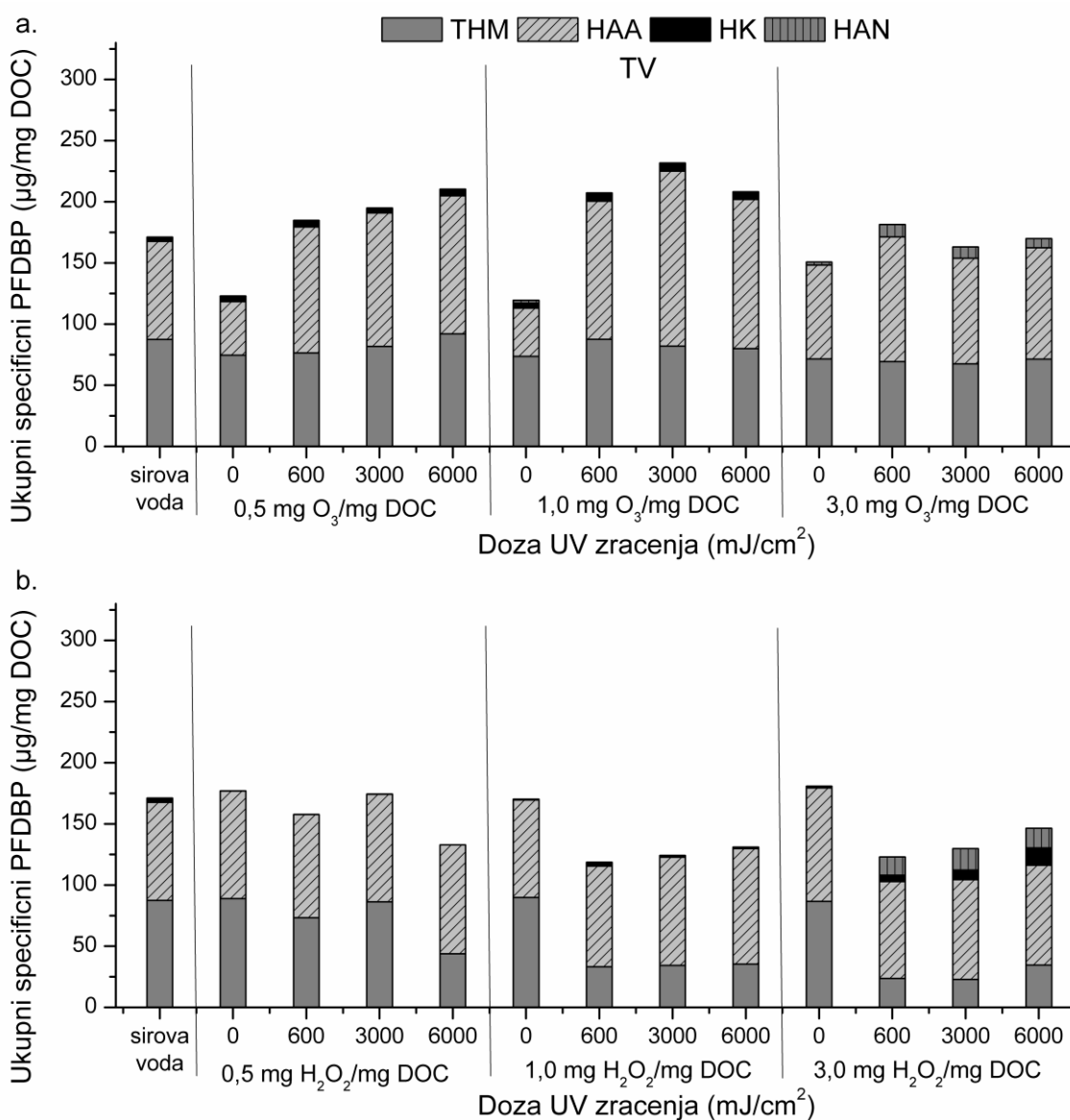
verovatno kao posledica simultanog odvijanja i direktne i radikalne oksidacije, dok se u slučaju H_2O_2/UV procesa odvija samo radikalna oksidacija POM.



Slika 62. Uticaj unapređenih oksidacionih procesa a) O_3/UV i b) H_2O_2/UV na promenu sadržaja ukupnih SPFDBP u KV.

Uticaj O_3/UV i H_2O_2/UV AOP na sadržaj ukupnih SPFDBP u vodi iz Temerina, u kojoj prevladavaju POM hidrofилnog karaktera, je prikazan na slici 63. Sadržaj SPFDBP nakon O_3/UV procesa u vodi se kretao u opsegu 163-232 μg PFDBP/mg DOC (slika 63a). Primenjeni tretman pri dozama ozona od 0,5 i 1,0 mg O_3 /mg DOC i UV zračenja od 600-6000 mJ/cm^2 povećava reaktivnost POM ka formiranju DBP u odnosu na vrednost u sirovoj vodi, kao i u poređenju sa vrednostima nakon ozonizacije. Smatra se da pod dejstvom OH radikala tokom procesa dolazi do parcijalne oksidacije POM i njihove transformacije u znatno reaktivnija jedinjenja. O_3/UV proces pri dozi ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC i svim ispitivanim

dozama UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost POM u odnosu na reaktivnost POM u sirovoj vodi. Značajno smanjenje reaktivnosti POM ka formiranju DBP u temerinskoj vodi se postiže nakon ozonizacije (0,5-1,0 mg O₃/mg DOC).



Slika 63 Uticaj unapređenih oksidacionih procesa a) O₃/UV i b) H₂O₂/UV na promenu sadržaja ukupnih SPFDBP u TV.

Sadržaj SPFDBP nakon H₂O₂/UV procesa u vodi iz Temerina se kretao u opsegu 119-174 µg PFDBP/mg DOC (slika 63b). Primena H₂O₂/UV procesa prouzrokuje fluktuacije vrednosti ukupnih SPFDBP tokom AOP pri dozi od 0,5 mg H₂O₂/mg DOC, dok je AOP pri dozi vodonik-peroksida ≥ 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i UV zračenja 600-6000 mJ/cm² primećeno blago smanjenje vrednosti, u odnosu na vrednost u sirovoj vodi.

Poređenjem efekta koji primenjeni AOP imaju na reaktivnost POM ka formiranju DBP u temerinskoj vodi mogu se uočiti razlike u mehanizmu delovanja na prisutnu POM. O₃/UV proces ne dovodi do smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju DBP za razliku od

H₂O₂/UV procesa i ozonizacije koji pokazuju blago smanjenje reaktivnosti. Primenjeni AOP pri datim reakcionim uslovima nisu pogodni za razgradnju hidrofilnih POM u vodi.

Sadržaj prekursora THM i HAA se u vodi bogatoj visoko hidrofobnim POM u značajnom stepenu može ukloniti primenom ispitivanih AOP, međutim kao superiorniji proces se pokazao tretman ozonom (1,0 mg O₃/mg DOC). U zavisnosti od ciljanog jedinjenja koje se želi ukloniti iz vode bogate POM pretežno hidrofobnog karaktera podjednako dobro su se pokazali i ozonizacija i AOP; za smanjenje PFTHM najpogodniji je O₃/UV AOP (1,0 mg O₃/mg DOC i 6000 mJ/cm²), dok je za smanjenje PFHAA najpogodnija ozonizacija (3,0 mg O₃/mg DOC). U vodi u kojoj se nalaze POM pretežno hidrofilnog karaktera najveće smanjenje PFHAA postiže primenom H₂O₂/UV AOP (3,0 mg H₂O₂/mg DOC; 600 mJ/cm²), međutim proces kojim se značajno može smanjiti sadržaj prekursora i THM i HAA je ozonizacija pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC. Može se uočiti da je tip vodenog matriksa veoma bitan faktor koji utiče na efikasnost ispitivanih AOP, tako da je proces neophodno optimizovati za svaki specifični matriks ponaosob.

5. ZAKLJUČAK

U radu su predstavljeni rezultati laboratorijskih ispitivanja uticaja primene odabranih konvencionalnih i unapređenih procesa oksidacije na bazi ozona, vodonik-peroksida i UV zračenja, na promenu sadržaja i reaktivnost prirodnih organskih materija (POM) u vodi. Ispitivani su sledeći oksidacioni i unpređeni oksidacioni procesi:

- UV fotoliza ($600-6000 \text{ mJ/cm}^2$);
- Ozonizacija ($0,5-3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$);
- Oksidacija sa vodonik-peroksidom ($0,5-3,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{mg DOC}$);
- Kombinovani O_3/UV proces ($0,5-3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ i $600-6000 \text{ mJ/cm}^2$);
- Kombinovani $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proces ($0,5-3,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{mg DOC}$ i $600-6000 \text{ mJ/cm}^2$).

Ispitivanja su sprovedena na a) dve podzemne vode (sa teritorije opštine Kikinda i opštine Temerin), kao kompleksnim prirodnim vodenim matriksima koji su se međusobno razlikovali po sadržaju i karakteristikama POM i b) sintetičkom vodenom matriksu (rastvoru komercijalno dostupne huminske materije, kao model supstance prirodnih organskih materija).

Uticaj ispitivanih oksidacionih procesa na sadržaj i strukturu POM u vodi praćen je na osnovu vrednosti DOC, UV_{254} apsorbanacije i SUVA, kao i na osnovu sadržaja prekursora nusproizvoda oksidacije: THM, HAA, HK, HAN, CP i bromata, u vodi pre i nakon primenjenog tretmana. Uticaj primenjenog tretmana na reaktivnost POM ka formiranju odabranih DBP u ispitivanim vodenim matriksima je praćen na osnovu promene vrednosti specifičnih PFDBP. Uticaj različitih reakcionih uslova na specijaciju DBP i na stepen inkorporacije bromata u odabranim klasama DBP praćen je na osnovu vrednosti inkorporacionog faktorabromata (BIF) i na osnovu stepena konverzije bromata u DBP (%Br).

Analiza hemijskih parametara vodenih matriksa ukazala je da su, prema sadržaju i strukturi prisutnih organskih materija, sintetički matriks ($\text{DOC } 5,44 \pm 0,30 \text{ mg C/l}$; $0,255 \pm 0,015 \text{ cm}^{-1}$) i sirova voda iz Kikinde ($5,17 \pm 0,72 \text{ mg C/l}$; $0,201 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$) sličnih karakteristika (ukazuju na prisustvo velikih količina POM), dok je sadržaj POM u sirovoj vodi sa teritorije Temerina ($2,06 \pm 0,38 \text{ mg C/l}$; $0,050 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$) značajno niži. Visoka srednja SUVA vrednostu sintetičkom matriksu ($4,68 \pm 0,41 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) potvrđuje da prisutne POM čine najvećim delom huminske komponente visoke hidrofobnosti, dok POM prisutne u vodi iz Kikinde ($3,88 \pm 0,70 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) i Temerina ($2,43 \pm 0,21 \text{ l m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) sadrže smešu huminskih kiselina i ostalih komponenata POM. U strukturi POM vode iz Kikinde preovlađuju visokomolekularne materije hidrofobnog karaktera (74% fulvinskih kiselina FAF, od ukupnog sadržaja DOC), dok udeo hidrofilne frakcije iznosi 26% (16% HPIA i 10% HPI-NA). U vodi iz Temerina 59% POM su hidrofilnog karaktera (16% HPIA i 43% HPI-NA), dok zastupljenost hidrofobne FAF iznosi 41% od ukupnog sadržaja DOC. Usled toga sintetičkog matriksa zastupljena je samo frakcija huminske kiseline, usled čega je ovaj matriks znatno hidrofobniji u poređenju sa ispitivanim prirodnim matriksima.

Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim matriksima, rezultovao je i većom reaktivnošću organske materije sa hlorom, što potvrđuju dobijene visoke vrednosti PFDBP nakon hlorisanja (PFTHM za sintetički matriks, vodu iz Kikinde i Temerina

iznosi: $544 \pm 85,9$ $\mu\text{g/l}$, $279 \pm 32,3$ $\mu\text{g/l}$ i $180 \pm 44,0$ $\mu\text{g/l}$, redom). Vrednost PFHAA u sintetičkom matriksu iznosi $484 \pm 77,5$ $\mu\text{g/l}$, dok je PFHAA u kikindskoj $244 \pm 11,1$ $\mu\text{g/l}$ i u temerinskoj vodi $165 \pm 32,5$ $\mu\text{g/l}$. Potencijal ka formiranju THM i HAA u ispitivanim matriksima raste sa porastom hidrofobnog karaktera POM, kao i sa povećanjem sadržaja dostupne organske materije. Sadržaj HK ($8,05 \pm 3,63$ $\mu\text{g/l}$ sintetički matriks; $14,9 \pm 1,38$ $\mu\text{g/l}$ Kikinda; $7,40 \pm 0,25$ $\mu\text{g/l}$ Temerin) je znatno niži u poređenju sa prekursorima THM i HAA, dok prekursori HAN i hlorpikrina nisu detektovani u ispitivanim matriksima. Nusproizvodi koji se dominantno formiraju u svim ispitivanim vodenim matriksima su hlorovani THM i HAA (hlороform, DCAA i TCAA), čineći oko 90% ukupno formiranih DBP. Zastupljenost bromovanih DBP u temerinskoj vodi je znatno veći u poređenju sa vodom iz Kikinde, kao rezultat prisustva veće koncentracije bromida u sirovoj vodi ($0,05 \pm 0,01$ mg Br-/l Temerin; $0,03 \pm 0,01$ mg Br-/l Kikinda). Dominantna zastupljenost hidrofilne frakcije u temerinskoj vodi, koja je generalno reaktivnija sa bromom nego hlorom, dovodi do formiranja mono- i di-brom supstituisanih DBP nakon hlorisanja.

Ispitivanjem uticaja procesa UV fotolize, ozonizacije odnosno, oksidacije vodonik-peroksidom na sadržaj i reaktivnost POM u ispitivanim vodenim matriksima utvrđeno je da tretman vode UV zračenjem i vodonik-peroksidom, kada se primenjuju kao samostalan tretman, ne pokazuju značajnu efikasnost u smanjenju sadržaja POM, međutim, imaju značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju DBP, naročito THM i HAA. Fulvinske komponente, koje preovlađuju u prirodnim vodama, kao i huminske materije u sintetičkom matriksu podjednako nisu podložne razgradnji pri dejstvu UV zračenja odnosno, vodonik-peroksida. Tretman vode UV zračenjem ne pokazuje značajan uticaj na distribuciju bromovanih DBP, dok je nakon primene vodonik-peroksida kao oksidacionog sredstva zabeležen porast formiranja bromovanih HAA. Tretman vode ozonom se pokazao kao veoma efikasan u smanjenju sadržaja POM, kao i prekursora DBP u vodi kod svih ispitivanih vodenih matriksa.

Primenom procesa ***ozonizacije*** ($0,5$ - $3,0$ mg O_3 /mg DOC) postiže se:

- Smanjenje sadržaja POM u vodi tokom tretmana raste sa povećanjem primenjene doze ozona. Najbolji rezultati se postižu pri dozi od $3,0$ mg O_3 /mg DOC (do 32% DOC, 92% UV_{254} za sintetički matriks; do 17% DOC, 76% UV_{254} za vodu iz Kikinde; do 15% DOC i 66% UV_{254} za vodu iz Temerina). Značajno smanjenje vrednosti UV_{254} u poređenju sa smanjenjem sadržaja DOC ukazuje da tokom ozonizacije dolazi do oksidacije konjugovanih dvostrukih veza u molekulima POM sa minimalnom mineralizacijom.
- Značajno se smanjuje sadržaj prekursora THM i HAA u ispitivanim vodenim matriksima pri svim ispitivanim uslovima procesa, kao rezultat smanjenja reaktivnosti organske materije ka formiranju ovih DBP. Najbolji rezultati u sintetičkom matriksu, kao i u temerinskoj vodi (samo u slučaju PFHAA), se postižu primenom doze od $1,0$ mg O_3 /mg DOC (smanjenje PFTHM i PFHAA i do 80%). U slučaju prirodnih matriksa za smanjenje PFTHM najbolje pokazala najveća doza od $3,0$ mg O_3 /mg DOC (38% Kikinda, 27% Temerin). Pri datoj dozi, u kikindskoj vodi je postignuto i smanjenje PFHAA od oko 40%. Veća efikasnost procesa se postiže u vodama bogatim POM veće hidrofobnosti.
- Sadržaj prekursora HK i HAN u ispitivanim matriksima pre i nakon ozonizacije je znatno niži u odnosu na sadržaj prekursora THM i HAA, dok su vrednosti za PFCP

bile niže od MDL vrednosti. Povećanje primenjene doze ozona ne pokazuje značajan uticaj na sadržaj prekursora ovih DBP.

- Tretman vode ozonom vodi ka formiranju DBP sa više supstituisanih atoma broma.
- U vodi iz Temerina dolazi do formiranja bromata, čiji sadržaj raste sa povećanjem doze ozona (do 11,1 µg/l).
- Povećanje doze ozona nema značajnog uticaja na maseni bilans broma u kikinjskoj vodi, dok procenat konverzije broma u bromovane DBP u temerinskoj vodi raste sa povećanjem doze ozona, najvećim delom kao rezultat formiranja bromata (do 38% Br).

Ispitivanjem uticaja unapređenih procesa oksidacije (O_3/UV i H_2O_2/UV) na sadržaj i reaktivnost POM u ispitivanim vodenim matriksima utvrđeno je da kombinovani tretman pri određenim uslovima procesa pokazuje veću ili približnu efikasnost u uklanjanju POM u odnosu na efikasnost same ozonizacije. UV zračenje u kombinaciji sa ozonom i/ili vodonik-peroksidom promoviše formiranje OH^\bullet , koji dodatno pospešuju razgradnju aromatičnih organskih struktura prisutnih u vodi. Primena O_3/UV i H_2O_2/UV procesa ispoljava različit uticaj na reaktivnost HA prisutne u sintetičkom matriksu, kao i u prirodnim matriksima ka formiranju DBP.

Primenom ***O_3/UV unapređenog procesa oksidacije*** (0,5-3,0 mg O_3 /mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) postiže se:

- Značajno smanjenje sadržaja POM na osnovu vrednosti svih ispitivanih parametara u sintetičkom matriksu (za 17-85% DOC, 69-98% UV_{254} i 63-87% SUVA), u vodi iz Kikinde (za 11-23% DOC, 62-83% UV_{254} , 57-77% SUVA), i vodi iz Temerina (za 4-15% DOC, 56-80% UV_{254} i 53-75% SUVA), u odnosu na vrednosti u netretiranoj vodi. Efikasnost procesa raste u vodama u kojima preovladavaju POM veće hidrofobnosti.
- Kod svih ispitivanih vodenih matriksa pri svim ispitivanim reakcionim uslovima procesa dolazi do značajnog smanjenja sadržaja prekursora THM u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Međutim, najveće smanjenje PFTHM u sintetičkom matriksu i temerinskoj vodi se postiže primenom same ozonizacije (1,0 mg O_3 /mg DOC), dok povećanje doze UV zračenja tokom kombinovanog tretmana smanjuje efikasnost same ozonizacije. U vodi iz Kikinde se PFTHM smanjuje sa povećanjem doze ozona i UV zračenja za do 50% (pri dozi od 3,0 mg O_3 /mg DOC i 6000 mJ/cm²), kao rezultat značajnog smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju THM (za 36%).
- Postiže se značajno smanjenje PFHAA u sintetičkom matriksu (za 74-82%) u odnosu na sadržaj u netretiranoj vodi, pri čemu se najbolji rezultati postižu pri dozi ozona od 1,0 mg O_3 /mg DOC i UV zračenja od 6000 mJ/cm². U slučaju prirodnih matriksa ozonizacija se pokazala kao superiorniji proces. Visok alkalitet prirodnih voda inhibira radikalski mehanizam u toku AOP i favorizuje oksidaciju POM molekulskim ozonom.
- Prekursori HK se formiraju u veoma niskim koncentracijama i njihov sadržaj ne varira značajno tokom tretmana.
- U prirodnim matriksimatokom kombinovanog tretmana pri najvećoj dozi ozona od 3,0 mg O_3 /mg DOC dolazi do formiranja HAN, međutim, nije uočen jasan trend sa povećanjem doze UV zračenja. U kikinjskoj vodi se dominantno formiraju hlorovani HAN, dok se u vodi iz Temerina formiraju bromovane vrste (DBAN).
- Tretman doprinosi formiranju bromovanih vrsta THM, dok setokom AOP pri najvećoj dozi ozona formiraju bromovani HAN.

Primenom H_2O_2/UV *unapređenog procesa oksidacije* (0,5-3,0 mg H_2O_2 /mg DOC; 600-6000 mJ/cm²) postiže se:

- Značajno smanjenje sadržaja POM u sintetičkom matriksu (za do 17% DOC, 70% UV₂₅₄), u vodi iz Kikinde (za do 22% DOC, 53% UV₂₅₄), i vodi iz Temerina (za do 7% DOC, 68% UV₂₅₄), u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi. Najbolji rezultati u pogledu uklanjanja sadržaja POM se postižu pri najvećoj dozi H_2O_2 i UV zračenja (3,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 6000 mJ/cm²), gotovo na osnovu svih ispitivanih parametara.
- Smanjenje PFTHM pri visokim dozama vodonik-peroksida od 1,0 i 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 600-6000 mJ/cm² u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi kod svih ispitivanih matriksa, gde se može uočiti značajan uticaj matriksa na efikasnost procesa. Najveće smanjenje PFTHM od 54% u sintetičkom matriksu se postiže pri dozi od 1,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 6000 mJ/cm², od 74% u vodi iz Temerina pri dozi 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 600 mJ/cm², dok primenjeni AOP ne pokazuje značajan uticaj na PFTHM u vodi iz Kikinde.
- Smanjenje PFHAA u sintetičkom matriksu jedino pri uslovima doze vodonik-peroksida i UV zračenja od 1,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 3000 mJ/cm², kao i doze 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 6000 mJ/cm² za oko 35%. Najveće smanjenje PFHAA u vodi iz Kikinde od 35% se postiže pri dozi od 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC i 600 mJ/cm², dok primenjeni tretman ne pokazuje značajan uticaj na PFHAA u vodi iz Temerina.
- Prekursori HK su detektovani u sintetičkom matriksu i temerinskoj vodi u niskim koncentracijama. PFHK u sintetičkom matriksu ne pokazuje značajne promene tokom tretmana, dok je u temerinskoj vodi primećen porast sadržaja tokom procesa pri dozi od 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC sa povećanjem doze UV zračenja, kao rezultat porasta hidrofилnosti POM.
- U temerinskoj vodi nakon AOP pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC dolazi do formiranja HAN i hlorpikrina, međutim, povećanje doze UV zračenja ne pokazuje značajan uticaj na reaktivnost POM ka formiranju ovih jedinjenja.
- Primenjeni tretman vodi ka formiranju bromovanih DBP. Najveći stepen inkorporacije broma u kikindskoj vodi se postiže pri nižim dozama vodonik-peroksida (0,5 i 1,0 mg H_2O_2 /mg DOC), kao rezultat formiranja bromovanih THM, dok se u vodi iz Temerina najveći stepen inkorporacije broma postiže pri najvećoj dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H_2O_2 /mg DOC, kao rezultat formiranja bromovanih HAN, HAA i THM.

Svi rezultati dobijeni u toku istraživanja ukazuju na neophodnost optimizacije procesa u tretmanu ispitivanih vodenih matriksa i određivanja optimalnog oksidacionog procesa u zavisnosti od ciljane grupe dezinfekcionih/oksidacionih nusproizvoda koji se žele ukloniti. Zbog različitog mehanizma delovanja, neophodno je izvršiti odabir odgovarajuće vrste i doze oksidacionog sredstva, uzimajući u obzir karakteristike sirove vode i efikasnost koja se želi postići. Kombinacijom dva i više konvencionalnih tretmana i optimizacija reakcionih uslova omogućava povećanje efikasnosti uklanjanja POM i može se postići ciljano uklanjanje prekursorskog materijala odabranih DBP. Poznavanje mehanizama oksidacije POM iz različitih izvora primenom ozona i/ili hidrosil radikala može se primeniti za odabir i optimizovanje odgovarajućeg procesa u tretmanu vode za piće, a u zavisnosti od kvaliteta sirove vode.

6. LITERATURA

1. Abbt-Braun, G., Lankes, U., Frimmel, F. H. (2004) Structural characterization of aquatic humic substances - The need for a multiple method approach, *Aquatic Sciences*, **66**, 151-170.
2. Abdullah, M.A., Chiang, L., Nadeem, M. (2009) Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chem. Eng. J.*, **146**(3), 370-376.
3. Acero, J.L., Piriou, P., von Gunten, U. (2005) Kinetics and mechanism of formation of bromophenols during drinking water chlorination: assessment of taste and odor development, *Water Res.*, **39**, 2979-2993.
4. Agbaba, J. (2002) Ozonizacija u: Prirodne organske materije u vodi (Ed. Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I.) Uviverzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 115-135.
5. Agbaba, J., Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Klašnja, M. (2004) Formation of byproducts in the course of intermediate ozonation of groundwater pretreated with ozone and polyaluminium chloride, *Water Sci. Tech.*, **49**(4), 63-68.
6. 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.
7. Ågren, A., Buffam, I., Jansson, M., Laudon, H. (2007) Importance of seasonality and small streams for the landscape regulation of dissolved organic carbon export, *J. Geophys. Res.: Biogeosci.*, **112**, 2005-2012.
8. Agus, E., Voutchkov, N., Sedlak, D.L. (2009) Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: a literature review, *Desalination*, **237**, 214-237.
9. Ahmadi, M., Ramavandi, B. (2014) The formation potential of haloacetonitriles in the Dez River water, Iran, *Environ. Technol.*, **35**(18), 2347-2355.
10. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins, *Org. Geochem.*, **18**(4), 567-573.
11. Aiken, G.R., Cotlaris, E. (1995) Soil and hydrology: their effect on NOM, *J. Am. Water Works Assoc.*, **87**, 36-45.
12. Aitkenhead-Peterson, J.A., McDowell, W.H., Neff, J.C. (2003) Sources, production, and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface waters. In: Findlay, S.E.G. et al. (Eds.) *Aquatic ecosystems, interactivity of dissolved organic matter.*, 25-70. San Diego: Academic Press. ISBN 0-12-256371-9.
13. Aitkenhead-Peterson, J.A., Alexander, J.E., Clair, T.A. (2005) Dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen export from forested watersheds in Nova Scotia: identifying controlling factors, *Glob. Biogeochem. Cycles*, **19**, GB4016.
14. Aljundi, I.H. (2011) Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study, *Desalination*, **277**(1-3), 24-28.
15. Allpike, B.P., Heitz, A., Joll, C.A., Kagi, R.I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H. (2005) Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(7), 2334-2342.
16. Amat, A.M., Arques, A., Miranda, M.A., López, F. (2005) Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from boardpaper industry, *Chemosphere*, **60**(8), 1111-1117.
17. Anon. (2013) Moguća rešenja vodosnabdevanja Bačke, severnog i srednjeg Banata na bazi mikro i makro-regionalnih sistema, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.

18. APHA - AWWA - WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington.
19. APHA (2012) American Public Health Association, American Water Works Association. Water Pollution Control Federation. 20th Edition. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
20. Archer, A.D., Singer, P.C. (2006a) Effect of SUVA and enhanced coagulation on removal of TOX precursors, *America Water Work Asso*, **98**(8), 97-107.
21. Archer, A.D., Singer, P.C. (2006b) An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using ICR database, *J. Am. Water Works Assoc.*, **98**(7), 110-123.
22. Assemi, S., Newcombe, G., Hepplewhite, C., Beckett, R. (2004) Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field flow fractionation, *Water Res.*, **38**, 1467-1476.
23. Ates, N., Kitis, M., Yetis, U. (2007) Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA – correlations with SUVA and differential UV spectroscopy, *Water Res.*, **41**, 4139-4148.
24. Awad, J., van Leeuwen, J., Abate, D., Pichler, M., Bestland, E., Chittleborough, D.J., Fleming, N., Cohen, J., Liffner, J., Drikas, M. (2015) The effect of vegetation and soil texture on the nature of organics in runoff from a catchment supplying water for domestic consumption, *Sci. Total Environ.*, **529**, 72-81.
25. Baghoth, S.A., Dignum, M., Grefte, A., Kroesbergen, J., Amy, G.L. (2009) Characterization of NOM in a drinking water treatment process train with no disinfectant residual, *Water Sci. Technol.*, **9**(1), 379-386.
26. Baker, A., Tipping, E., Thacker, S.A., Gondar, D. (2008) Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties, *Chemosphere*, **73**, 1765-1772.
27. Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Le Coustumer, P. (2006) Conformation and size of humic substances: effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time, *Colloid Surf. A*, **272**, 48-55.
28. Baalousha, M., Stolpe, B., Lead, J.R. (2011) Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review, *J. Chromatogr. A*, **1218**(27), 4078-4103.
29. Banaitis, M.R., Waldrip-Dail, H., Diehl, M.S., Holmes, B.C., Hunt, J.F., Lynch, R.P., Ohno, T. (2006) Investigating sorption-driven dissolved organic matter fractionation by multidimensional fluorescence spectroscopy and PARAFAC, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 271-276.
30. Bazri, M.M., Barbeau, B., Mohseni, M. (2012) Impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation treatment on molecular weight distribution of NOM and biostability of water, *Water Res.*, **46**, 5297-5304.
31. Beltrán, F.J., Ovejero, G., Acedo, B. (1993) Oxidation of atrazine in water by UV radiation combined with H₂O₂, *Water Res.*, **27**, 1013-1021.
32. Beltrán, F.J., Ovejero, G., García-Araya, J.F., Rivas, J. (1995) Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(5), 1607-1615.
33. Bichsel, Y. (2000) Behavior of iodine species in oxidative processes during drinking water treatment, Ph.D. dissertation, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Zurich.
34. Bichsel, Y., von Gunten, U. (2000) Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide containing waters, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2784-2791.
35. Bierozza, M., Baker, A., Bridgeman, J. (2009) Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment, *Sci. Total Environ.*, **407**, 1765-1774.

36. Boggs, S., Livermore, D., Seitz, M.G. (1985) Humic substances in natural waters and their complexation with trace metals and radionuclides: a review, Technical Report ANL-84-78. Argonne National Laboratory; Lemont, IL.
37. Bond, T., Goslan, E.H., Jefferson, B., Roddick, F., Fan, L., Parsons, S.A. (2009) Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation, *Water Res.*, **43**, 2615-2622.
38. Bond, T., Huang, J., Templeton, M.R., Graham, N. (2011) Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water. A review, *Water Res.*, **45**, 4341-4354.
39. Bond, T., Huang, J., Graham, N.J.D., Templeton, M.R. (2014) Examining the inter relationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - A case study, *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 469-479.
40. Bond, T., Templeton, M.R., Kamal, N.H.M., Graham, N., Kanda, R. (2015) Nitrogenous disinfection byproducts in English drinking water supply systems: Occurrence, bromine substitution and correlation analysis, *Water Res.*, **85**, 85-94.
41. Bougeard, C.M.M., Goslan, E.H., Jefferson, B., Parsons, S.A. (2010) Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine, *Water Res.*, **44**(3), 729-740.
42. Boyce, S.D., Hornig, J.F. (1983) Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 202-211.
43. Brooks, P.D., Chorover, J., Fan, Y., Godsey, S.E., Maxwell, R.M., McNamara, J.P., Tague, C. (2015) Hydrological partitioning in the critical zone: Recent advances and opportunities for developing transferable understanding of water cycle dynamics, *Water Resour. Res.*, **51**(9), 6973-6987.
44. Bryan, B.A., Kandulu, J., Deere, D.A., White, M., Frizenschaf, J., Crossman, N.D. (2009) Adaptive management for mitigating cryptosporidium risk in source water: a case study in an agricultural catchment in South Australia, *J. Environ. Manage.*, **90**, 3122-3134.
45. Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N. (2006) Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: comparison between UV and VUV irradiation, *Chemosphere*, **63**, 1130-1141.
46. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•- in aqueous solution), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
47. Bull, R.J., Reckhow, D.A., Rotello, V., Bull, O.M., Kim, J. (2006) Use of Toxicological and Chemical Models to Prioritize DBP Research, Denver.
48. Cabaniss, S.E. (2009) Forward Modeling of Metal Complexation by NOM: I. A priori Prediction of Conditional Constants and Speciation, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(8), 2838-2844.
49. Cemeli, E., Wagner, E.D., Anderson, D., Richardson, S.D., Plewa, M.J. (2006) Modulation of the cytotoxicity and genotoxicity of the drinking water disinfection byproduct iodoacetic acid by suppressors of oxidative stress, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1878-1883.
50. Chantigny, M.H. (2003) Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices, *Geoderma*, **113**, 357-380.
51. Chen, M., Jaffe, R. (2014) Photo- and bio-reactivity patterns of dissolved organic matter from biomass and soil leachates and surface waters in a subtropical wetland, *Water Res.*, **61**, 181-190.

52. Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E.J., Pan, H., Dai, S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, **48**, 59-68.
53. Chen, C., Zhang, X., He, W., Lu, W., Han, H. (2007) Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: a pilot test, *Sci. Total Environ.*, **382**, 93-102.
54. Chen, C., Zhang, X., Zhu, L., Liu, J., He, W., Han, H. (2008) Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: seasonal changes and fraction analysis, *Sci. Total Environ.*, **397**, 140-147.
55. Chen, K.C., Wang, Y.H., Chang, Y.H. (2009) Using catalytic ozonation and biofiltration to decrease the formation of disinfection by-products, *Desalination*, **249**, 929-935.
56. Chen, B., Westerhoff, P. (2010) Predicting disinfection by-product formation potential in water, *Water Res.*, **44**(13), 3755-3762.
57. Chiang, P.C., Chang, E.E., Liang, C.H. (2002) NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere*, **46**(6), 929-936.
58. Chiang, P.C., Chang, E.E., Chuang, C.C., Liang, C.H., Huang, C.P. (2010) Evaluating and elucidating the formation of nitrogen-contained disinfection by-products during pre-ozonation and chlorination, *Chemosphere*, **80**, 327-333.
59. Chin, A., Bérubé, P.R. (2005) Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process, *Water Res.*, **39**(10), 2136-2144.
60. Christl, I., Kretzschmar, R. (2001) Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 3435-3442.
61. Chow, C.W.K., van Leeuwen, J.A., Drikas, M., Fabris, R., Spark, K.M., Page, D.W. (1999) The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum, *Water Sci. Technol. Water Supply*, **40**(9), 97-104.
62. Chow, A.T., Dahlgren, R.A., Gao, S. (2005) Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: a review, *J. Water Supply Res. Technol.*, **54**, 475-507.
63. Chow, A.T., Guo, F., Gao, S., Breuer, R.S. (2006) Size and XAD fractionations of trihalomethane precursors from soils, *Chemosphere*, **62**, 1636-1646.
64. Chow, A.T., Dahlgren, R.A., Harrison, J.A. (2007) Watershed sources of disinfection byproduct precursors in the Sacramento and San Joaquin Rivers, California, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(22), 7645-52.
65. Chow, C.W.K., Kuntke, P., Fabris, R., Drikas, M. (2009) Organic characterisation tools for distribution system management, *Water Sci. Technol.*, **9**(1), 1-8.
66. Chu, W.H., Gao, N.Y., Deng, Y., Dong, B.Z. (2009) Formation of chloroform during chlorination of alanine in drinking water, *Chemosphere*, **77**, 1346-1351.
67. Chu, W.H., Gao, N.Y., Deng, Y., Krasner, S.W. (2010) Precursors of dichloroacetamide, an emerging nitrogenous DBP formed during chlorination or chloramination, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3908-3912.
68. Chu, W., Gao, N., Krasner, S.W., Templeton, M.R., Yin, D. (2012) Formation of halogenated C-, N-DBPs from chlor(am)ination and UV irradiation of tyrosine in drinking water, *Environ. Pollut.*, **161**, 8-14.
69. Chu, W., Li, C., Gao, N., Templeton, M.R., Zhang, Y. (2015) Terminating pre-ozonation prior to biological activated carbon filtration results in increased formation of nitrogenous disinfection by-products upon subsequent chlorination, *Chemosphere*, **121**, 33-38.
70. Criegee, R. (1975) Ozone, *Chemiker-Zeitung*, **99**, 138-141.
71. Cristo, C.D., Esposito, G., Leopardi, A. (2013) Modelling trihalomethanes formation in water supply systems, *Environ. Technol.*, **34**, 61-70.

72. Criquet, J., Rodriguez, E.M., Allard, S., Wellauer, S., Salhi, E., Joll, C.A., von Gunten, U. (2015) Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts - Electrophilic aromatic substitution and oxidation, *Wat. Res.*, **85**, 476-486.
73. Croue, J.P. (2004) Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization, *Environ. Monit. Assess.*, **92**, 193-207.
74. Cuss, C.W., McConnell, S.M., Guéguen, C. (2016) Combining parallel factor analysis and machine learning for the classification of dissolved organic matter according to source using fluorescence signatures, *Chemosphere*, **155**, 283-291.
75. Dalmacija, B. (2006) Zakoni, pravila i standardi vode za piće u: Kontrola kvaliteta vode za piće, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 11-92.
76. Dalmacija, B. (2009) Resursi vode za vodosnabdevanje u: Savremene metode u pripremi vode za piće, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 9-38.
77. Delpla, I., Jung, A.V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O. (2009) Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production, *Environ. Int.*, **35**(8), 1225-1233.
78. DeMarini, D.M., Shelton, M.L., Warren, S.H., Ross, T.M., Shim, J.Y., Richard, A.M., Pegram, R.A. (1997) Glutathione S-transferase-mediated induction of GC-AT transitions by halomethanes in Salmonella, *Environ. Mol. Mutagen*, **30**, 440-447.
79. Directive 98/83/EC of 16 February 1998 on the quality of water intended for human consumption, *OJ. L*, **123**, 26-40.
80. Directive (EU) 2015/849 of the European Parliament and of the Council of 20 May 2015 on the prevention of the use of the financial system for the purposes of money laundering or terrorist financing, amending Regulation (EU) No 648/2012 of the European Parliament and of the Council, and repealing Directive 2005/60/EC of the European Parliament and of the Council and Commission Directive 2006/70/EC, Official Journal of the European Union.
81. Dittmar, T., Stubbins, A. (2014) Dissolved organic matter in aquatic systems. In: Birrer, B., Falkowski, P., Freeman, K. (Eds.), *Treatise of Geochemistry*, 2nd edition Elsevier, 125-156.
82. Dolara, P., Ricci, V., Burrini, D., Griffini, O. (1981) Effect of ozonation and chlorination on mutagenic potential of drinking water, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **27**(1), 1-6.
83. Dores-Silva, P.R., Landgraf, M.D., Rezende, M.O.O. (2018) Humification process in different kinds of organic residue by composting and vermicomposting: have microbioreactors really accelerated the process?, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1908-3>.
84. Dotson, A.D., Keen, V.S., Metz, D., Linden, K.G. (2010) UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation, *Water Res.*, **44**, 3703-3713.
85. Doyle, T.J., Zheng, W., Cerhan, J.R., Hong, C.P., Sellers, T.A., Kushi, L.H., Folsom, A.R. (1997) The association of drinking water source and chlorination by-products with cancer incidence among postmenopausal women in Iowa: a prospective cohort study, *Am. J. Public Health*, **87**, 1168-1176.
86. Duan, J., Gregory, J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv. Colloid Interface*, **100-102**, 475-502.
87. Eikebrokk, B., Vogt, R.D., Liltved, H. (2004) NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes, *Water Sci. Tech. W Sup.*, **4**(4), 47-54.
88. Escobar, I.C., Randall, A.A., Taylor, J.S. (2001) Bacterial growth in distribution systems: Effect of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(17), 3442-3447.

89. Escobar, I.C., Randall, A.A. (2001) Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements, *Water Res.*, **35**, 4444-4454.
90. Espinoza, L., Frimmel, F. (2008) Formation of brominated products in irradiated titanium dioxide suspensions containing bromide and dissolved organic carbon, *Water Res.*, **42**, 1778-1784.
91. Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., Eikebrokk, B. (2008) Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters, *Water Res.*, **42**(15), 4188-4196.
92. Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A. (2001) Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, *Water Res.*, **35**(18), 4455-4463.
93. Farre, M.J., Day, S., Neale, P.A., Stalter, D., Tang, J.Y., Escher, B.I. (2013) Bioanalytical and chemical assessment of the disinfection by-product formation potential: role of organic matter, *Water Res.*, **47**14, 5409-5421.
94. Frimmel, F.H. (1994) Photochemical aspects related to humic substances, *Environ. Int.*, **20**, 373-385.
95. Frimmel, F.H. (1998) Impact of light on the properties of aquatic natural organic matter, *Environ. Int.*, **24**, 559-571.
96. Frimmel, F.H., Hesse, S., Kleiser, G. (1999) Technology-related characterization of hydrophilic DBPs in aqueous samples in: Natural organic matter and disinfection byproducts, American Chemical Society.
97. Frimmel, F.H., Hesse, S., Kleiser, G. (2000) In natural organicmatter and disinfection byproducts - Characterisation and control in drinking water, *ACS Symposium Series*, 761.
98. Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G. (2009) Dissolved organic matter (DOM) in natural environments In: Sensei, N., Xing, B.P.K., Huang, P.M., Eds., Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems, *John Wiley and Sons*, Hoboken, 367-406.
99. Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clarc, S.B. (1996) Humic and fulvic acids - isolation, structure and environmental role, American Chemical Society, Washington, DC.
100. Galapate, R., Baes, A., Okada, M. (2001) Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethaneformation potential, *Water Res.*, **35**, 2201-2206.
101. Gallard, H., von Gunten, U. (2002) Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 884-890.
102. Gallard, H., Pellizzari, F., Croue, J.P., Legube, B. (2003) Rate constants of reactions of bromine with phenols in aqueous solution, *Water Res.*, **37**, 2883-2892.
103. Gjessing, E.T., Källqvist, T. (1991) Algicidal and chemical effect of UV-radiation of water containing humic substances, *Water Res.*, **25**, 491-494.
104. 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.
105. Gong, J., Lui, Y., Sun, X. (2008) O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, *Water Res.*, **42**(4-5), 1238-1244.
106. Goslan, E.H., Gurses, F., Banks, J., Parsons, S.A. (2006) An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes, *Chemosphere*, **65**(7), 1113-1119.
107. Gottschalk, C., Libra, J., Saupe, A. (2000) Ozonation of Water and Wastewater: A Practical Guide to Understanding Ozone and Its Application, Wiley-VCH, New York.

108. Grebel, J.E., Pignatello, J.J., Mitch, W.A. (2010) Effect of Halide Ions and Carbonates on Organic Contaminant Degradation by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes in Saline Waters, *Environ. Sci. Technol.*, **44**(17), 6822-6828.
109. Grebel, J.E., Pignatello, J.J., Mitch, W.A. (2012) Impact of halide ions on natural organic matter-sensitized photolysis of 17 β -estradiol in saline waters, *Environ. Sci. Technol.*, **46**(13), 7128-7134.
110. Guzzella, L., Feretti, D., Monarca, S. (2002) Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply, *Water Res.*, **36**, 4307-4318.
111. Haag, W.R., Hoigné, J. (1983) Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ. Sci. Technol.*, **17**(5), 261-267.
112. Haider, T., Sommer, R., Knasmüller, S., Eckl, P., Pribil, W., Cabaj, A., Kundi, M. (2002) Genotoxic response of Austrian groundwater samples treated under standardized UV (254nm)-disinfection conditions in a combination of three different bioassays, *Water Res.*, **36**, 25-32.
113. Hammes, F., Salhi, E., Köster, O., Kaiser, H., Egli, T., von Gunten, U. (2006) Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water, *Water Res.*, **40**, 2275-2286.
114. Han, Q., Wang, Y., Yan, H., Gao, B., Ma, D., Sun, S., Ling, J., Chu, Y. (2016) Photocatalysis of THM precursors in reclaimed water: the application of TiO₂ in UV irradiation, *Desalin. Water Treat.*, **57**(20), 9136-9147.
115. Hansell, D.A., Carlson, C.A. (2002) Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press.
116. Haynes, R.J. (2000) Labile organic matter as an indicator of organic matter quality in arable and pastoral soils in New Zealand, *Soil Biol. Biochem.*, **32**, 211-219.
117. Hebert, A., Forestier, D., Lenes, D., Benanou, D., Jacob, S., Arfi, C., Lambolez, L., Levi, Y. (2010) Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health, *Water Res.*, **44**, 3147-3165.
118. Heeb, M.B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S.G., von Gunten, U. (2014) Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds - a critical review, *Water Res.*, **48**, 15-42.
119. Helms, J.R., Mao, J., Stubbins, A., Schmidt-Rohr, K., Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Mopper, K. (2014) Loss of optical and molecular indicators of terrigenous dissolved organic matter during long-term photobleaching, *Aquat. Sci.*, **76**, 353-373.
120. Hem, L.J., Efraïmsen, H. (2001) Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter, *Water Res.*, **35**(4), 1106-1110.
121. Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y. (2003) Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection, *Water Res.*, **37**(17), 4295-4303.
122. Her, N., Amy, G., Sohn, J., von Gunten, U. (2008a) UV absorbance ratio index with size exclusion chromatography (URI-SEC) as an NOM property indicator, *J. Water Supply Res. Technol.*, **57**(1), 35-44.
123. Her, N., Amy, G., Chung, J., Yoon, J., Yoon, Y. (2008b) Characterizing dissolved organic matter and evaluating associated nanofiltration membrane fouling, *Chemosphere*, **70**(3), 495-502.
124. Heringa, M.B., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., Reus, A.A., Krul, C.A.M., Metz, D.H., Jpelaar, G.F. (2011) Formation and removal of genotoxic activity during UV/H₂O₂-GAC treatment of drinking water, *Water Res.*, **45**(1), 366-374.

125. Hofmann, R., Andrews, R.C. (2006) Impact of H₂O₂ and (bi)carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation, *Water Res.*, **40**(18), 3343-3348.
126. Hofman-Caris, R.C.H.M., Harmsen, D.J.H., Puijker, L., Baken, K.A., Wols, B.A., Beerendonk, E.F., Keltjens, L.L.M. (2015) Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H₂O₂ processes, *Water Res.*, **74**, 191-202.
127. Hoigné, J., Bader, H. (1988) The Formation of Trichloronitromethane (chloropicrin) and Chloroform in a Combined Ozonation/Chlorination Treatment of Drinking Water, *Water Res.*, **22**, 313.
128. Hoigné, J. (1998) Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, In: Hrubec, J. (Ed.), *Quality and Treatment of Drinking Water II*, Springer-Verlag, Berlin, 83-141.
129. Hong, H. C., Wong, M. H., Liang, Y. (2009) Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **56**(4), 638-645.
130. Hu, J., Song, H., Addison, J.W., Karanfil, T. (2010) Halonitromethane formation potentials in drinking waters, *Water Res.*, **44**, 105-114.
131. Hua, G.H., Reckhow, D.A., Kim, J. (2006) Effect of Bromide and Iodide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts during Chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3050-3056.
132. Hua, G., Reckhow, D.A. (2007) Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(9), 3309-3315.
133. Hua, G., Reckhow, D.A. (2008) Relationship between brominated trihalomethanes, haloacetic acids, and total organic bromine during drinking water chlorination. In: Karanfil, T., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Xie, Y. (Eds.), *Disinfection Byproducts in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects and Control*. American Chemical Society, Washington, DC, 109-123.
134. Hua, G., Reckhow, D.A. (2012) Evaluation of bromine substitution factors of DBPs during chlorination and chloramination, *Water Res.*, **46**, 4208-4216.
135. Hua, G., Reckhow, D.A. (2013) Effect of pre-ozonation on the formation and speciation of DBPs, *Water Res.*, **47**, 4322-4330.
136. Huang, W., Fang, G., Wang, C. (2005) The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water, *Sci. Total Environ.*, **345**, 261-272.
137. Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunson, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S. (2008) Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England, *Sci. Total Environ.*, **391**, 149-158.
138. Hur, J., Williams, M.A., Schlautman, M.A. (2006) Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis, *Chemosphere*, **63**, 387-402.
139. Hwang, C.J., Krasner, S.W., Schlimenti, M.J., Amy, G.L., Dickenson, E., Bruchet, A., Prompsy, C., Filippi, G., Croué, J.P., Violleau, D. (2001) Polar NOM: characterization, DBPs, treatment. Report 90877, AWWA Research Foundation, USA.
140. Hwang, B.F., Jaakkola, J.J. (2003) Water chlorination and birth defects: a systematic review and meta-analysis, *Arch. Environ. Health*, **58**, 83-91.
141. IARC (1999) Overall evaluations of carcinogenicity to humans, International Agency for Research on Cancer, IARC monographs: **1-73**, 1-36.
142. Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A., Gajda-Schranz, K. (2014) Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity, *Sci. Total Environ.*, **472**, 178-184.

143. Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y., Choi, K. (2002) Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants, *Water Res.*, **36**(4), 859-870.
144. Inamdar, S., Finger, N., Singh, S., Mitchell, M., Levia, D., Bais, H., Scott, D., McHale, P. (2012) Dissolved organic matter (DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed, *USA Biogeochemistry*, **108**, 55-76.
145. Ivančev-Tumbas, I. (2002) Struktura i poreklo prirodnih organskih materija u vodi u: Prirodne organske materije u vodi, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 26-43.
146. Jo, C.H., Dietrich, A.M., Tanko, J.M. (2011) Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Water Res.*, **45**, 2507-2516.
147. Jung, C., Son, H. (2008) The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(4), 714-720.
148. Kampioti, A.A., Stephanou, E.G. (2002) The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water, *Water Res.*, **36**(10), 2596-2606.
149. Kang, M.-G., Ku, Y.-H., Cho, Y.-K., Yu, M.-J. (2006) Variation of dissolved organic matter and microbial regrowth potential through drinking water treatment processes, *Water Sci. Technol.*, **6**(4), 57-66.
150. Kanokkantapong, V., Marhaba, T.F., Pavasant, P., Panyapinyophol, B. (2006) Characterization of haloacetic acid precursors in source water, *J. Environ. Manage.*, **80**(3), 214-221.
151. Karanfil, T., Schlautman, M.A., Erdogan, I. (2002) Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination, *J. Am. Water Works Assoc.*, **94**(12), 68-80.
152. Karanfil, T., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Xie, Y. (Ed.) (2008) Disinfection By-Products in Drinking Water; Occurrence, Formation, Health Effects, and Control, ACS Symposium Series, 995, 363.
153. Kargalioglu, Y., McMillan, B.J., Minear, R.A., Plewa, M.J. (2002) Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in *Salmonella typhimurium*, *Teratog. Carcinog. Mutagen*, **22**, 113-128.
154. Karl, D.M., Björkman, K.M. (2002) Dynamics of DOP. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, Eds Hansell, D.A., Carlson, C.A., New York, 249-366.
155. Katsumata, H., Sada, M., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., Yobiko, Y. (2008) Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process, *Chem. Eng. J.*, **137**, 225-230.
156. Kim, H.C., Oh, H.K., Ahn, S.K., Yu, M.J., Bang, K.W. (2004) Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for Han River water to monitor and control DBPs, in: Proceedings of IWA World Water Congress and Exhibition, Marrakech, Morocco.
157. Kim, H.-C., Yu, M.-J. (2007) Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 486-493.
158. Kleber, M., Johnson, M.G. (2010) Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter: Implications for Interactions in the Environment, *Adv. Agron.*, **106**, 77-142.
159. Kleiser, G., Frimmel, F.H. (2000) Removal of precursors of disinfection by-products (DBP) - differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation, *Sie. Total Environ.*, **256**, 1-9.

160. Kloster, N., Brigante, M., Zanini, G., Avena, M. (2013) Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **427**, 76-82.
161. Kool, H.J., Van Kreijl, C. (1984) Formation and removal of mutagenic activity during drinking water preparation, *Water Res.*, **18**, 1011-1016.
162. Korshin, G., Chow, C.W.K., Fabris, R., Drikas, M. (2009) Absorbance spectroscopy based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights, *Water Res.*, **43**, 1541-1548.
163. Korth, A., Fiebiger, C., Bornmann, K., Schmidt, W. (2004) NOM increase in drinking water reservoirs - relevance for drinking water production, *Water Sci. Tech. W Sup.*, **4**(4), 55-60.
164. Kortelainen, P., Mattsson, T., Rantakari, M., Räike, A. (2004) Organic carbon concentrations in Finnish lakes and rivers. In: Eloranta, P. (ed.) Finnish in land and coastal waters, Palmenia Publishing, University of Helsinki, Saarijärvi, Finland.
165. Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D. and Thruston Jr., A.D. (2006) The occurrence of a new generation of disinfection by-products, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(23), 7175-7185.
166. Ku, Y., Hung, J., Wang, W. (2006) Decomposition of 2-nitrophenol in aqueous solution by ozone and UV/ozone processes, *Water Environ. Res.*, **78**(9), 901-908.
167. Kundu, B., Richardson, S.D., Granville, C.A., Shaughnessy, D.T., Hanley, N.M., Swartz, P.D., Richard, A.M., DeMarini, D. (2004a) Comparative mutagenicity of halomethanes and halonitromethanes in Salmonella TA100: structure-activity analysis and mutation spectra, *Mutat. Res.*, **554**, 335-350.
168. Kundu, B., Richardson, S.D., Swartz, P.D., Matthews, P.P., Richard, A.M., DeMarini, D. (2004b) Mutagenicity in Salmonella of halonitromethanes: a recently recognized class of disinfection by-products in drinking water, *Mutat. Res.*, **562**, 39-65.
169. Lamsal, R., Walsh, M.E., Gagnon, G.A. (2011) Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter, *Water Res.*, **45**, 3263-3269.
170. Lanao, M., Ormad, M.P., Ibarz, C., Miguel, N., Ovelleiro, J.L. (2008) Bactericidal Effectiveness of O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/TiO₂ on Clostridium perfringens, *Ozone Sci. Eng.*, **30**, 431-438.
171. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. (1991) Ozone in water treatment: application and engineering, AWWA Research Foundation and Lewis Publishers, Inc., Chelsea, USA.
172. Lee, W., Westerhoff, P., Esparza-Soto, M. (2006) Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in US water treatment plants, *J. Am. Water Works Ass.*, **98**, 102-10.
173. Lee, W., Westerhoff, P. (2006) Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation, *Water Res.*, **40**(20), 3767-3774.
174. Lee, W., Westerhoff, Croué, J.P. (2007) Dissolved Organic Nitrogen as a Precursor for Chloroform, Dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine and Trichloronitromethane, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5485-5490.
175. LeChevallier, M.W., Di Giovanni, G., Clancy, J.L., Bukhari, Z., Bukhari, S., Rosen, J.S., Sobrinho, J., Frey, M.M. (2002) Source Water Assessment: Variability of Pathogen Concentrations; American Water Works Association Research Foundation: Denver, CO, USA, 238.
176. Leenheer, J.A. (2004) Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter, *Water Sci. Tech. W Sup.*, **4**, 1-9.

177. Leenheer, J.A., Croué, J.P. (2003) Characterizing dissolved aquatic organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(1), 18A-26A.
178. Legube, B., Parinet, B., Gelinet, K., Berne, F., Croue, J.P. (2004) Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment, *Water Res.*, **38**, 2185-2195.
179. Lehmann, J., Kleber, M. (2015) The contentious nature of soil organic matter, *Nature*, **528**, 60-68, <https://doi.org/10.1038/nature16069>.
180. Lenhardt, L., Bro, R., Zeković, I., Dramićanin, T., Dramićanin, M.D. (2014) Fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC and PLS DA for characterization and classification of honey, *Food Chem.*, **175**, 284-291.
181. Li, A., Hu, J., Li, W., Zhang, W., Wang, X. (2009) Polarity based fractionation of fulvic acids, *Chemosphere*, **77**, 1419-1426.
182. Li, A., Zhao, X., Liu, H., Qu, J. (2011) Characteristic transformation of humic acid during photoelectrocatalysis process and its subsequent disinfection byproduct formation potential, *Water Res.*, **45**, 6131-6140.
183. Li, W., Liu, Y., Duan, J., van Leeuwen, J., Saint, C.P. (2015) UV and UV/H₂O₂ treatment of diazinon and its influence on disinfection byproduct formation following chlorination, *Chem. Eng. J.*, **274**, 39-49.
184. Liang, L., Singer, P.C. (2003) Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2920-2928.
185. Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Chiang, K., Drikas, M., Amal, R. (2008a) Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process - fractionation and molecular weight characterisation studies, *Chemosphere*, **72**, 263-271.
186. Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., Amal, R. (2008b) TiO₂ photocatalysis of natural organic matter in surface water: Impact on trihalomethane and haloacetic acid formation potential, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6218-6223.
187. Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., Amal, R. (2010) Comparison of photocatalytic degradation of natural organic matter in two Australian surface waters using multiple analytical techniques, *Org. Geochem.*, **41**(2), 124-129.
188. Liu, W., Zhang, Z., Yang, X., Xu, Y., Liang, Y. (2012) Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water, *Sci. Total Environ.*, **414**, 576-584.
189. Loh, A.N., Bauer, J.E. (2000) Distribution, partitioning and fluxes of dissolved and particulate organic C, N and P in the eastern North Pacific and Southern Oceans, *Deep-Sea Res. Part I*, **47**, 2287-2316.
190. Lu, J.F., Zhang, T., Ma, J., Chen, Z.L. (2009) Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: a literature review, *Desalination*, **237**, 214-237.
191. Mahmoud, M.M., Toolaram, A.P., Menz, J., Leder, C., Schneider, M., Kümmerer, K. (2014) Identification of phototransformation products of thalomid and mixture toxicity assessment: an experimental and quantitative structural activity relationships (QSARs) approach, *Water Res.*, **49**, 11-22.
192. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today*, **147**, 1-59.
193. Mao, J., Cory, R.M., McKnight, D.M., Schmidt-Rohr, K. (2007a) Characterization of a nitrogen-rich fulvic acid and its precursor algae from solid state NMR, *Org. Geochem.*, **38**, 1277-1292.

194. Mao, J., Tremblay, L., Gagné, J.-P., Kohl, S., Rice, J., Schmidt-Rohr, K. (2007b) Humic acids from particulate organic matter in the Saguenay Fjord and St. Lawrence Estuary investigated by advanced solid-state NMR, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 5483-5499.
195. Mao, Y., Wang, X., Yang, H., Wang, H., Xie, Y.F. (2014) Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination, *Chemosphere*, **117**, 515-520.
196. Mao, Y., Wang, X., Guo, X., Yang, H., Xie, V.F. (2016) Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment, Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation, *Chemosphere*, **159**, 378-384.
197. Marhaba, T.F., Van, D., Lippincott, R.L. (2000) Changes in NOM fractions through treatment: a comparison of ozonation and chlorination, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 249-266.
198. Marhaba, T.F., Van, D. (2000) The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant, *J. Hazard. Mater.*, **74**(3), 133-147.
199. Marhaba, T.F., Pu, Y., Bengraïne, K. (2003) Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water, *J. Hazard. Mater.*, **B101**, 43-53.
200. Martijn, A.J., Boersma, M.G., J.M. Vervoort, J.M., Rietjens, I.M.C.M., Kruithof, J.C. (2014) Formation of genotoxic compounds by medium pressure ultraviolet treatment of nitrate-rich water, *Desal. Water Treat.*, **52**, 6275-6281.
201. Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S., Tuhkanen, T. (2002) Removal of NOM in the different stages of the water treatment process, *Environ. Int.*, **28**(6), 457-465.
202. Matilainen, A., Iivari, P., Sallanko, J., Heiska, E., Tuhkanen, T. (2006) The role of ozonation and activated carbon filtration in the natural organic matter removal from drinking water, *Environ. Technol.*, **27**, 1171-1180.
203. Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, **159**(2), 189-197.
204. Matilainen, A., Sillanpää, M. (2010) Removal of natural organic matter from drinkingwater by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, **80**(4), 351-365.
205. Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2011) An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment, *Chemosphere*, **83**, 1431-1442.
206. Mattsson, T., Kortelainen, P., Laubel, A., Evans, D., Pujo-Pay, M., Räike, A., Conan, P. (2009) Export of dissolved organic matter in relation to land use along a European climatic gradient, *Sci. Total Environ.*, **407**, 1967-1976.
207. McCarthy, M.D., Ratum, T.P., Hedges, J.I., Benner, R. (1997) Chemical composition of dissolved organic nitrogen in the ocean, *Nature*, **390**, 150-154.
208. Meier, J.R. (1988) Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutat. Res.*, **196**, 211-245.
209. Meng, Y., Wang, J., Han, Q., Xue, N., Sun, Y., Gao, B., Li, Q. (2016) Trihalomethane (THM) formation from synergic disinfection of biologically treated municipal wastewater: Effect of ultraviolet (UV) irradiation and titanium dioxide photocatalysis on dissolve organic matter fractions, *Chem. Eng. J.*, **303**, 252-260.
210. Mergen, M.R.D., Adams, B.J., Vero, G.M., Prices, T.A., Parsons, S.A., Jefferson, B., Jarvis, P. (2009) Characterisation of natural organic matter (NOM) removed by magnetic ion exchange resin (MIEX Resin), *Water Sci. Technol. Water Supply*, **9**(2), 199-205.
211. Meunier, L., Canonica, S., Gunten, U. (2006) Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality, *Water Res.*, **40**(9), 1864-1876.

212. Mills, C.J., Bull, R.J., Cantor, K.P., Reif, J., Hrudey, S.E., Huston, P. (1998) Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group, *Chronic Dis. Can.*, **19**, 91-102.
213. Minor, E.C., Swenson, M.M., Mattson, B.M., Oyler, A.R. (2014) Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis, *Environ. Sci. Process. Impacts*, **16**, 2064-2079.
214. Molnar, J. (2011) Efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
215. 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, *J. Chem. Eng.*, **222**, 435-443.
216. Monarca, S., Pasquini, R., Sforzolini, G.S. (1985) Mutagenicity assessment of different drinking water supplies before and after treatments, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **34**, 815-823.
217. Monarca, S., Grotto, M., Feretti, D., Richardson, S.D., Thruston, A.D., Zani, C., Navazio, G., Ragazzo, P., Zerbini, I., Alberti, A. (2002) Mutagenicity and disinfection by-products in surface drinking water disinfected with peracetic acid, *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 309-318.
218. Morrissey, E.M., Gillespie, J.L., Morina, J.C., Franklin, R.B. (2014) Salinity affects microbial activity and soil organic matter content in tidal wetlands, *Glob. Change Biol.*, **20**, 1351-1362.
219. Mosteo, R., Miguel, N., Martin-Muniesa, S., Ormad, M., Ovelleiro, J. (2009) Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 661-666.
220. Muellner, M.G., Wagner, E.D., Mccala, K., Richardson, S.D., Woo, Y., Plewa, M.J. (2007) Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: Are nitrogen-containing DBPs more toxic?, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 645-651.
221. Murray, C.A., Parsons, S. A. (2004) Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere*, **54** (7), 1017-1023.
222. Na, C.Z., Olson, T.M. (2007) Relative reactivity of amino acids with chlorine in mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3220-3225.
223. Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Kostopoulou, M.N., Golfinopoulos, S.K. (2000) Investigation of the behaviour of haloacetones in water samples, *Chemosphere*, **44**, 907-912.
224. Nikolić, I., Antonijević, M.M. (2006) Primena ozona u postupku prečišćavanja voda, *Zaštita materijala*, **47**(1) 38-60.
225. Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T. (2001) Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters, *Chemosphere*, **45**, 865-873.
226. Nosrati, K., Govers, G., Smolders, E. (2012) Dissolved organic carbon concentrations and fluxes correlate with land use and catchment characteristics in a semi-arid drainage basin of Iran, *Catena*, **95**, 177-183.
227. Obolensky, A., Singer, P.C. (2005) Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2719-2730.
228. Ohe, T., Watanabe, T., Wakabayashi, K. (2004) Mutagens in surface waters: a review, *Mutat. Res.*, **567**, 109-149.

229. Ono, Y., Somiya, I., Kawamura, M., Uenishi, K. (1992) Genotoxicity of organic substances in municipal sewage and its ozonated products, *Water Sci. Technol.*, **22**(5), 501-517.
230. Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., Serpaud, B., Bollinger, J-C. (2010) Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, **342**, 26-32.
231. Pan, Y., Li, H., Zhang, X., Li, A. (2016) Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches, *Trends Environ. Anal. Chem.*, **12**, DOI: 10.1016/j.teac.2016.11.002.
232. Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Maraba, T.F., Wattanachira, S., Pavasant, P. (2005) Kinetics of trihalomethane formation from organic contaminants in raw water from the Bangkhen water treatment plant, *J. Environ. Sci. Health*, **40**(8), 1453-1555. doi:10.1081/ESE-00060617.
233. Parrino, F., Camera-Roda, G., Loddo, V., Palmisano, G., Augugliaro, V. (2014) *Water Res.*, **50**, 189-199.
234. Parker, K.M., Pignatello, J.J., Mitch, W.A. (2013) Influence of Ionic Strength on Triplet-State Natural Organic Matter Loss by Energy Transfer and Electron Transfer Pathways, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(19), 10987-10994.
235. Parkinson, A., Barry, M.J., Roddick, F.A., Hobday, M.D. (2001) Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV irradiation and UVC/peroxide, *Water Res.*, **35**, 665-664.
236. Parkinson, A., Thomson, J., Roddick, F. (2003) Comparison of three oxidative pre-treatment methods for the biological removal of trihalomethane precursor compounds. In: Proceedings of Chemeca, Adelaide.
237. Parsons, S. (2004) Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing.
238. Parsons, S.A., Byrne, A. (2004) Water treatment applications. In: Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London.
239. Peel, M.C. (2009) Hydrology: catchment vegetation and runoff, *Prog. Phys. Geogr.*, **33**, 837-844.
240. Pegram, R.A., Andersen, M.E., Warren, S.H., Ross, T.M., Claxton, L.D. (1997) GlutathioneS-transferase-mediated mutagenicity of trihalomethanes in *Salmonella typhimurium*: Contrasting results with bromodichloromethane off chloroform, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **144**, 183-188.
241. Pehlivanoglu-Mantas, E., Sedlak, D.L. (2008) Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: concentrations, size distribution and NDMA formation potential, *Water Res.*, **42**, 3890-3898.
242. Pei, Y., Yu, J., Guo, Z., Zhang, Y., Yang, M., Zhang, J., Junji, H. (2007) Pilot study on pre-ozonation enhanced drinking water treatment process, *Ozone Sci. Eng.*, **29**(5), 317-323.
243. Peiris, R.H., Hallé, C., Budman, H., Moresoli, C., Peldszus, S., Huck, P.M., Legge, R.L. (2010) Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation–emission matrices, *Water Res.*, **44**, 185-194.
244. Penders, E.J.M., Martijn, A.J., Spenkeliink, A., Alink, G.M., Rietjens, I.M.C.M., Hoogenboezem, W. (2012) Genotoxicity testing of samples generated during UV/H₂O₂ treatment of surface water for the production of drinking water using the Ames test in vitro and the Comet assay and the SCE test in vivo, *J. Water Suppl., Res. Technol. AQUA*, **61**(7), 435-445.

245. Petronijević, M., Agbaba, J., Molnar Jazić, J., Watson, M., Dalmacija, B. (2015a) The influence of an O₃/UV advanced oxidation process on the content of certain disinfection byproduct precursors in water, XI simpozijum sa međunarodnim učešćem "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu, 22-23. Oktobar, Leskovac, Srbija, Zbornik radova, 211-222.
246. Petronijević, M., Agbaba, J., Molnar Jazić, J., Dalmacija, B. (2015b) The removal of trihalomethane precursors in water by using selected oxidation processes, XI simpozijum sa međunarodnim učešćem "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu, 22-23. Oktobar, Leskovac, Srbija, Zbornik radova, 223-233.
247. Petronijević, M., Agbaba, J., Ražić, S., Molnar Jazić, J., Tubić, A., Watson, M., Dalmacija, B. (2019) Fate of bromine-containing disinfection by-products precursors during ozone and ultraviolet-based advanced oxidation processes, *Int. J. Environ. Sci. Te.*, **16**, 171-180.
248. Philippe, A., Schaumann, G.E. (2014) Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 8946-8962.
249. Piccolo A (2001) The supramolecular structure of humic substances, *Soil Sci.*, **166**, 810-832.
250. Piccolo, A. (2002) The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science, *Adv. Agron.*, **75**, 57-134.
251. Plewa, M.J., Kargalioglu, Y., Vankerk, D., Minear, R.A., Wanger, E.D. (2000) Development of quantitative comparative cytotoxicity and genotoxicity assays for environmental hazardous chemicals, *Water Sci. Technol.*, **42**(7-8), 109-116.
252. Plewa, M.J., Wagner, E.D., Richardson, S.D., Thruston, A.D., Jr., Woo, Y.T., McKague, A.B. (2004a) Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(18), 4713-4722.
253. Plewa, M.J., Wagner, E.D., Jazwierska, P., Richardson, S.D., Chen, P.H., McKague, A.B. (2004b) Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 62-68. <https://doi.org/10.1021/es030477l>.
254. Plewa, M.J., Wagner, E.D., Muellner, M.G., Hsu, K.M., Richardson, S.D. (2008) Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs. In Occurrence, Formation, Health Effects and Control of Disinfection Byproducts in Drinking Water; Karanfil, T., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Xie, Y., Eds.; American Chemical Society: Washington, D.C., 995, 36-50.
255. Plewa, M.J., Simmons, J.E., Richardson, S.D., Wagner, E.D. (2010) Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of the Haloacetic Acids, A Major Class of Drinking Water Disinfection By-Products, *Environ. Mol. Mutagen.*, **51**, 871-878.
256. Pravilnik o higijenskoj isparvnosti vode za piće, Službeni list SRJ, 42/98 i 44/99.
257. Ramavandi, B., Dobaradaran, S., Asgari, G., Masoumbeigi, H. (2013) High potential for the formation of haloacetic acids in the Karoon River water in Iran, *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 3711-3720.
258. Ratpukdi, T., Siripattanakul, S., Khan, E. (2010) Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone-VUV in comparison with ozone, VUV, ozone-UV and UV: effects of pH and ozone dose, *Water Res.*, **44**(11), 3531-3543.
259. Reckhow, D.A., Legube, B., Singer, P.C. (1986) The ozonation of organic halide precursors: effect of bicarbonate, *Water Res.*, **20**, 987-998.

260. Reckhow, D.A., Platt, T.L., MacNeill, A.L., McClellan, J.N. (2001) Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters, *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, **50**(1), 1-13.
261. Reemtsma, T. (2009) Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry - status and needs, *J. Chromatogr. A*, **1216**, 3687-3701.
262. Rice, J., MacCarthy, P. (1989) Isolation of humin by liquid-liquid partitioning, *Sci. Total Environ.*, **81-82**, 61-69.
263. Richardson, S.D. (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *Trends Analyt. Chem.*, **22**(10), 666-684.
264. Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., Demarini, D.M. (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research, *Mutat. Res.*, **636**(1-3), 178-242.
265. Richardson, S.D., Thruston, A.D., Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Miltner, R.J., Schenck, K.M., Narotsky, M.G., McKague, A.B., Simmons, J.E. (2008) Integrated disinfection byproducts mixtures research: comprehensive characterization of water concentrates prepared from chlorinated and ozonated/postchlorinated drinking water, *J. Toxicol. Environ. Heal. Part A Curr.*, **71**, 1165-1186.
266. Richardson, S.D. (2011) Disinfection by-products: formation and occurrence in drinking water, Nriagu, J.O. (Ed.), *The Encyclopedia of Environmental Health*, vol. 2, Elsevier, Burlington, 110-136.
267. Richardson, S.D., Ternes, T.A. (2011) Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.*, **83**, 4614-4648.
268. Richardson, S.D., Postigo, C. (2012) Drinking water disinfection by-products, in: Barcelo D. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 20: Emerging organic Contaminants and Human Health*, Springer, Berlin, Heidelberg, 93-137.
269. Ritson, J.P., Graham, N.J.D., Templeton, M.R., Clark, J.M., Gough, R., Freeman, C. (2014) The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies: a UK perspective, *Sci. Total Environ.*, **473**, 714-730.
270. Roccaro, P., Vagliasindi, F.G.A. (2009) Differential vs. absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: comparison and applicability, *Water Res.*, **43**, 744-750.
271. Rodríguez-Chueca, J., Peña Ormad Melero, M., Abad, R.M., Finol, J.E., Narvi6n, J.L.O. (2015) Inactivation of *Escherichia coli* in fresh water with advanced oxidation processes based on the combination of O₃, H₂O₂, and TiO₂. Kinetic modeling, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**(13), 10280-10290.
272. Rončević, S., Agbaba, J., Mohora, E., Zrnić, K., Spasojević, J., Molnar Jazić, J., Dalmacija, B. (2015) Uticaj aktivnog uglja u prahu na efikasnost uklanjanja prirodnih organskih materija i arsena konvencijalnom i elektro-koagulacijom, XV međunarodna konferencija Vodovodni i kanalizacioni sistemi, Jahorina, Pale, 27-29. maj 2015, 69-74.
273. Rosal, R., Rodríguez, A., Perdig6n-Mel6n, J.A., Petre, A., Garc3a-Calvo, E., G6mez, M.J., Agüera, A., Fern3andez-Alba, A.R. (2010) Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.*, **44**(2), 578-588.
274. Rosenfeldt, E., Linden, K., Canonica, S., von Gunten, U. (2006) Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂, *Water Res.*, **40**, 3695-3704.

275. Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G. (2007) The ROH, UV concept to characterize and the model UV/H₂O₂ process in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2548-2553.
276. Sadiq, R., Rodriguez, M.J. (2004) Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review, *Sci. Total Environ.*, **321**, 21-46.
277. Sakai, H., Autin, O., Parsons, S. (2013) Change in haloacetic acid formation potential during UV and UV/H₂O₂ treatment of model organic compounds, *Chemosphere*, **92**, 647-651.
278. Sanly, M. Lim, Chiang, K., Amal, R. (2007) A Study on the Removal of Humic Acid Using Advanced Oxidation Processes, *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 1391-1404.
279. Sarathy, S., Mohseni, M. (2007) The impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 8315-8320. Sarathy, S.R., Mohseni, M. (2009) The fate of natural organic matter during UV/H₂O₂ advanced oxidation of drinking water, *Can. J. Civ. Eng.*, **36**, 160-169.
280. Sarathy, S., Mohseni, M. (2010) Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter, *Water Res.*, **44**, 4087-4096.
281. Sarathy, S., Stefan, M., Royce, A., Mohseni, M. (2011) Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for surface water treatment and downstream biological treatment: effects on natural organic matter characteristics and DBP formation potential, *Environ. Technol.*, **32**, 1709-1718.
282. Schmitt, D., Saravia, F., Frimmel, F.H., Schuessler, W. (2003) NOM-facilitated transport of metal ions in aquifers: importance of complex-dissociation kinetics and colloid formation, *Water Res.*, **37**(15), 3541-3550.
283. Sein, L.T., Varnum, J.M., Jansen, S.A. (1999) Conformational Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(4), 546-552.
284. Shan, J., Hu, J., Sule Kaplan-Bekaroglu, S., Song, H., Karanfil, T. (2012) The effects of pH, bromide and nitrite on halonitromethane and trihalomethane formation from aminoacids and amino sugars, *Chemosphere*, **86**, 323-328.
285. Sharp, J.H. (2002) Analytical methods for dissolved organic carbon, nitrogen, and phosphorus, 35-90. In *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, ed. by D. A. Hansell and C. A. Carlson, Academic Press, San Diego. Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2006) Impact of fractional character on the coagulation of NOM, *Colloid Surf. A*, **286**, 104-111.
286. Sharp, E.L., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2006) Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment, *Sci. Total Environ.*, **363**(1-3), 183-194.
287. Shi, Y., Cao, X., Tang, F., Du, H., Wang, Y., Qiu, X. (2009) In vitro toxicity of surface water disinfected by different sequential treatments, *Water Res.*, **43**, 218-228.
288. Sillanpää, M. (2015) *Natural Organic Matter in Water 1st Edition - Characterization and treatment methods*, Butterworth-Heinemann.
289. 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.
290. Sindelar, H.R., Brown, M.T., Boyer, T.H. (2014) Evaluating UV/H₂O₂, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources, *Chemosphere*, **105**, 112-118.

291. Singer, P.C. (1994) Control of disinfection by-products in drinking water, *J. Environ. Eng.*, **120**, 727-744.
292. Singer, P. C. (2006) DBPs in drinking water: Additional scientific and policy considerations for public health protection, *J. Am. Water Works Assoc.*, **98**, 73-80.
293. Sleighter, R.L., McKee, G.A., Hatcher, P.G. (2009) Direct Fourier transform mass spectral analysis of natural waters with low dissolved organic matter, *Org. Geochem.*, **40**(1), 119-125.
294. Smith, E., Kamal, Y. (2009) Optimizing treatment for reduction of disinfection by-product (DBP) formation, *Water Sci. Tech. Water Sup.*, **9**(2), 191-198.
295. Soh, Y.C., Roddick, F., van Leeuwen, J. (2008) The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions, *Water Sci. Technol.*, **58**(6), 1173-1179.
296. Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Yoon, Y. (2006) Bromide ion incorporation into brominated disinfection by-products, *Water Air Soil Pollut.*, **174**, 265-277.
297. Sohn, M. (2009) Sustainable water supplies: reducing the organic matter content of potable water, CP 1957, Sustainability: The next horizon.
298. Song, R., Donohoe, C., Minear, R., Westerhoff, P., Ozekin, K., Amy, G. (1996) Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters, *Water Res.*, **30**(5), 1161-1168.
299. 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**, 3249-3270.
300. Song, H., Orr, O., Hong, Y., Karanfil, T. (2009) Isolation and fractionation of natural organic matter: evaluation of reverse osmosis performance and impact of fractionation parameters, *Environ. Monit. Assess.*, **153**, 307-321.
301. Song, H., Addison, J.W., Hu, J., Karanfil, T. (2010) Halonitromethanes formation in wastewater treatment plant effluents, *Chemosphere*, **79**, 174-179.
302. Spencer, R.G.M., Bolton, L., Baker, A. (2007) Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations, *Water Res.* **41**, 2941-2950.
303. SRPS ISO 8245:2007 (2007) Water quality. Guidelines for determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) in water.
304. Steinberg, C.E.W. (2003) Ecology of Humic Substances in Freshwaters, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
305. Stenson, A.C. (2008) Reversed-phase chromatography fractionation tailored to mass spectral characterization of humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2060-2065.
306. Stubins, A., Dittmar, T. (2014) Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems, in book: Treatise on Geochemistry, Publisher: Elsevier, Editors: H. D. Holland, K. K. Turekian, 25-156.
307. Sun, S., Liu, J., Li, Y., Jiang, P., Chang, S. (2013) Similar quality and quantity of dissolved organic carbon under different land use systems in two Canadian and Chinese soils, *J. Soils Sediments*, **13**, 34-42.
308. Sutton, R., Sposito, G. (2005) Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View, *Environ. Sci. Tech.*, **39**(23), 9009-9015.
309. Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., Semiat, R. (2010) Humic substances fouling in ultrafiltration processes, *Desalination*, **261**(3), 218-231.
310. Swaim, P., Royce, A., Smith, T., Maloney, T., Ehlen, D., Carter, B. (2008) Effectiveness of UV Advanced Oxidation for Destruction of Micro-Pollutants, Ozone: Science and Engineering, *J. Internat. Ozone Assoc.*, **30**(1), 34-42.

311. Škunca-Milovanović, S., Feliks, R., Đurović, B. (1990) Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP Privredni pregled, Beograd.
312. Švarc-Gajić, J. (2012) Ekstrakcija na čvrstoj fazi u: Uzorkovanje i priprema uzoraka za analizu, Tehnološki fakultet Novi Sad, 135-154.
313. Takanashi, H., Mayumi, M., Kato, M., Hirata, M., Hano, T. (2002) Removal of mutagen precursor from wastewater by activated sludge and oxidation treatment, *Water Sci. Technol.*, **46**(11–12), 389-394.
314. Tan, K.H. (2003) Humic matter in soil and the environment: principles and controversies, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
315. Thomson, J., Roddick, F.A., Drikas, M. (2004a) Vacuum ultraviolet irradiation for natural organic matter removal, *J. Water Supply Res. Technol. Aqua*, **53**, 193-206.
316. Thomson, J., Parkinson, A., Roddick, F.A. (2004b) Depolymerization of chromophoric natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(12), 3360-3369.
317. Toor, R., Mohseni, M. (2007) UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water, *Chemosphere*, **66**, 2087-2095.
318. Treguer, R., Tatin, R., Couvert, A., Wolbert, D., Tazi-Pain, A. (2010) Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation – Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production, *Water Res.*, **44**(3), 781-788.
319. Tremblay, L.B., Dittmar, T., Marshall, A.G., Cooper, W.J., Cooper, W.T. (2007) Molecular characterization of dissolved organic matter in a North Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy, *Marine Chem.*, **105**(1-2), 15-29.
320. Trevisan, S., Francioso, O., Quaggiotti, S., Serenella, N. (2010) Humic substances biological activity at the plant-soil interface: from environmental aspects to molecular factors, *Plant Signal Behav.*, **5**(6), 635-643. <https://doi.org/10.4161/psb.5.6.11211>
321. 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, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija.
322. Tuhkanen, T.A. (2004) UV/H₂O₂ processes. In: Parsons, S. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, 86-110.
323. US EPA (1994) Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid–Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Method 525.2, US Environmental Protection Agency, Cincinnati.
324. USEPA (1995) Method 551.1: determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/ herbicides in drinking water. National Exposure Research Laboratory, Ofce of Research and Development, Environmental Protection Agency, Cincinnati.
325. USEPA (1996a) Method 5030B: purge and trap for aqueous samples. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.
326. USEPA (1996b) Method 8260B: volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.
327. USEPA (1997) Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.

328. USEPA (1999) *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*. EPA 815-R-99-014 U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
329. USEPA (2000) Method 317.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
330. USEPA (2002) Method 326.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography incorporating the addition of a suppressor acidified postcolumn reagent for trace bromate analysis, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
331. USEPA (2003) Method 552.3: determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection. Technical support center of ground water and drinking water. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.
332. USEPA (2006) National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule: Final Rule. Federal Register, 71(2).
333. Ussiri, D.A.N., Johnson, C.E. (2004) Sorption of organic carbon fractions by Spodosol mineral horizons, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **68**, 253-262.
334. Uyak, V., Toroz, I. (2007) Investigation of bromide ion effects on disinfection byproducts formation and speciation in an Istanbul water supply, *J. Hazard Mater.*, **149**, 445-451.
335. Uyguner, C.S., Bekbolet, M. (2011) Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, **84**(8), 1009-1031.
336. Valencia, S., Marin, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H. (2013) Evaluations of the TiO₂/simulated solar UV degradations of XAD fractions of natural organic matter from a bog lake using size-exclusion chromatography, *Water Res.*, **47**(14), 5130-5138.
337. Vik, E.A., Eikebrokk, B. (1989) Coagulation process for removal of humic substances from drinking water in Aquatic humic substances - influence on fate and treatment of pollutants (Suffet, I.H. and MacCarthy, P., Eds) Adv. Chem. Ser. 219, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 385-408.
338. von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation, *Wat. Res.*, **37**(7), 1443-1467.
339. von Gunten, U., Oliveras, Y. (1997) Advanced oxidation of bromide-containing waters: impact of hydrogen peroxide. In: Proceedings of the 13th International Ozone Association World Congress, Kyoto, Japan, vol. 1.
340. von Gunten, U., Pinkernell, U. (2000) Ozonation of bromide-containing drinking waters: A delicate balance between disinfection and bromate formation, *Water Sci. Technol.*, **41**, 53-59.
341. Wang, G.-S., Liao, C.-H., Chen, H.-W., Yang, H.-C. (2006) Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment, *Environ. Technol.*, **27**, 277-287.
342. Wang, K., Guo, J., Yang, M., Junji, H., Deng, R. (2009) Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1243-1248.
343. Wang, X., Hu, X., Wang, H., Hu, C. (2012a) Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water, *Water Res.*, **46**, 1225-1232.
344. Wang, Y., Mao, R., Wang, Q., Yang, Z., Gao, B., Zhao, Y. (2012b) Fulvic acid removal performance and control of disinfection by-product formation potential in coagulation-ultrafiltration process, *Desalination*, **302**, 55-64.

345. Wang, Y., Wang, Q., Gao, B.-Y., Yue, Q., Zhao, Y. (2012c) The disinfection by-products precursors removal efficiency and the subsequent effects on chlorine decay for humic acid synthetic water treated by coagulation process and coagulation– ultrafiltration process, *Chem. Eng. J.*, **193–194**, 59-67.
346. Wang, Y., Wang, L., Fang, F., Herath, H.M.S.K., Wang, Y, Cang, L., Xie, Z., Zhou, D. (2013) Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: Humic acid and metal cations, *Environ. Pollut.*, **172**, 86-93.
347. Wang, F., Ruan, M., Lin, H., Zhang, Y., Hong, H., Zhou, X. (2014) Effects of ozone pretreatment on the formation of disinfection by-products and its associated bromine substitution factors upon chlorination/chloramination of Tai Lake water, *Sci. Total Environ.*, **475**, 23-28.
348. Wang, H., Zhu, Y., Hu, C., Hu, X. (2015) Treatment of NOM fractions of reservoir sediments: effect of UV and chlorination on formation of DBPs, *Sep. Purif. Technol.*, **154**, 228-235.
349. Wei, Q., Feng, C., Wang, D., Shi, B., Zhang, L., Wei, Q., Tang, H. (2008) Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 257-264.
350. Wei, X., Wang, S., Zheng, W., Wang, X., Liu, X., Jiang, S., Pi, J., Zheng, Y., He, G., Qu, E. (2013) Drinking Water Disinfection Byproduct Iodoacetic Acid Induces Tumorigenic Transformation of NIH3T3 Cells, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 5913-5920.
351. Wenk, J., Aeschbacher, M., Salhi, E., Canonica, S., von Gunten, U., Sander, M. (2013) Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: effects on its optical and antioxidant properties, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(19), 11147-11156.
352. Wert, E., Rosarioortiz, F., Druru, D., Snyder, S. (2007) Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater, *Water Res.*, **41**, 1481-1490.
353. Westerhoff, P., Mash, H. (2002) Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: A review, *J. Water Supply Res. Tech. - AQUA*, **51**(8), 415-448.
354. Westerhoff, P., Debroux, J., Aiken, G., Amy, G. (1999) Ozone induced changes in natural organic matter (NOM) structure, *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 551-570.
355. Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H. (2004) Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine, *Water Res.*, **38**, 1502-1513.
356. WHO (2000) World Health Organization. Prevention of blindness and deafness. Global initiative for the elimination of avoidable blindness. Geneva. WHO document WHO/PBL/97.61 Rev2.
357. WHO (2004) Appropriate body-mass index for Asian populations and its implications for policy and intervention strategies, DOI:10.1016/S0140-6736(03)15268-3
358. WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva.
359. WHO (2017) Bending the curve - ending TB: Annual report 2017. WHO Regional Office for South-East Asia.
360. Wilcox, P., Williamson, S. (1986) Mutagenic activity of concentrated drinking water samples, *Environ. Health Perspect.*, **69**, 141-149.
361. Williams, D.T., Benoit, F.M., LeBel, G.L. (1998) Trends in levels of disinfection by-products, *Environmetrics*, **9**, 555-563.
362. Williams, P.J., Søndergaard, M., Evans, D. (2004) Dissolved organic matter (DOM): What is it and why study it? in: Dissolved Organic Matter (DOM) in Aquatic Ecosystems, A Study of European Catchments and Coastal Waters, A publication by the EU project DOMAINE (EVK3-CT-2000-00034).

363. Worrall, F., Burt, T.P. (2009), Changes in DOC treatability: Indications of molecular changes in DOC trends, *J. Hydrol.*, **366**, 1–8, doi:10.1016/j.jhydrol.2008.11.044.
364. Wu, F.C., Kothawala, D.N., Evans, R.D., Dillon, P.J., Cai, Y.R. (2007) Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream, *Appl. Geochem*, **22**, 1659-1667.
365. Wu, Y., Zhu, G., Lu, X. (2013) Characteristics of DOM and Removal of DBPs Precursors across O₃-BAC Integrated Treatment for the Micro-Polluted Raw Water of the Huangpu River, *Water*, **5**, 1472-1486; doi:10.3390/w5041472.
366. Xenopoulos, M.A., Lodge, D.M., Frensterss, J., Kreps, T.A., Bridgham, S.D., Grossman, E., Jackson, C.J. (2003) Regional comparisons of watershed determinants of dissolved organic carbon in temperate lakes from the Upper Great Lakes region and selected regions globally, *Limnol. Oceanogr.*, **48**(6), 2321-2334.
367. Xing, L.D., Bell, P., Harris, J.D., Currie, P.J. (2012) An unusual, three-dimensionally preserved, large hadrosauri form pes track from “Mid”-Cretaceous Jiaguan Formation of Chongqing, China, *Acta Geol. Sin.-Engl.*, **86**, 304-312.
368. Xu, B., Ye, T., Li, D-P., Hu, C-Y., Lin, Y-L., Xia, S-J., Tian, F-X., Gao, N-Y. (2011) Measurement of dissolved organic nitrogen in a drinking water treatment plant: Size fraction, fate, and relation to water quality parameters, *Sci.Total Environ.*, **409**, 1116-1122.
369. Yang, X., Shang, C., Westerhoff, P. (2007) Factors affecting formation of haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination, *Water Res.*, **41**, 193-200.
370. Yang, X., Shang, C., Lee, W., Westerhoff, P., Fan, C. (2008) Correlations between organic matter properties and DBP formation during chloramination, *Water Res.*, **42**, 2329-2339.
371. Yang, X., Peng, J., Chen, B., Guo, W., Liang, Y., Liu, W., Liu, L. (2012) Effects of ozone and ozone/peroxide pretreatments on disinfection byproduct formation during subsequent chlorination and chloramination, *J. Hazard Mater.*, **239-240**, 348-354.
372. Yang, Y., He, Z., Wang, Y., Fan, J., Liang, Z., Stoffella, P.J. (2013) Dissolved organic matter in relation to nutrients (N and P) and heavy metals in surface runoff water as affected by temporal variation and land uses - a case study from Indian River Area, south Florida, USA, *Agric. Water Manag.*, **118**, 38-49.
373. Yapsakli, K., Cecen, F. (2009) Use of an enriched inoculum for determination of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) in drinking water, *Water Sci. Technol.*, **9**(2), 149-157.
374. Zappia, L.R., Alessandrino, M., Garbin, S., Pringle, P., Heitz, A., Joll, C., Masters, D., Hiller, B., Capewell, S., Franzmann, P.D., Plumb, J.J., Von Eckstaedt, S.V., Cadée, K. (2008) Comparison of methods for the determination of biodegradable dissolved organic carbon in potable water supply: use of a novel biofilm, *Water Sci. Technol.*, **8**(6), 633-641.
375. Zhang, X., Minear, R.A. (2002) Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water, *Water Res.*, **36**(14), 3665-3673
376. Zhang, P., Jian, L. (2006) Ozone-enhanced photocatalytic degradation of natural organic matter in water, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **6**(3), 53-61.
377. Zhang, T., Lu, J., Ma, J., Qiang, Z. (2008a) Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation, *Chemosphere*, **71**, 911-921.
378. Zhang, T., Chena, W., Maa, J., Qiang, Z. (2008b) Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water, *Water Res.*, **42**, 3651-3658.

379. Zhang, Q., Kuang, W., Liu, L., Li, K., Wong, K., Chow, A.T., Wong, P. (2009) Trihalomethane, haloacetonitrile, and chloral hydrate formation potentials of organic carbon fractions from sub-tropical forest soils, *J. Hazard Mater.*, **172**, 880-887.
380. Zhao, Z.Y., Gu, J.D., Fan, X.J., Li, H.B. (2006) Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments, *J. Hazard. Mater.*, **134**, 60-66.
381. Zhao, Z.-Y., Gu, D.-J., Li, H.-B., Li, X.-Y., Leung, K.M.-Y. (2009) Disinfection characteristics of the dissolved organic fractions at several stages of a conventional drinking water treatment plant in South China, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1093-1099.
382. Zhao, Q., Shang, C., Zhang, X., Ding, G., Yang, X. (2011) Formation of halogenated organic byproducts during medium-pressure UV and chlorine coexposure of model compounds, NOM and bromide, *Water Res.*, **45**, 6545-6554.
383. Zhao, G., Lu, X., Zhou, Y., Gu, Y. (2013) Simultaneous humic acid removal and bromate control by O₃ and UV/O₃ processes, *Chem. Eng. J.*, **232**, 74-80.
384. Zhong, X., Cui, C., Yu, S. (2017) The determination and fate of disinfection by-products from ozonation-chlorination of fulvic acid, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, DOI 10.1007/s11356-016-8350-1.
385. Zrnić, K., Rončević, S., Mohora, E., Agbaba, J., Tubić, A., Spasojević, J., Tubić, A., Tenodi, S., Dalmacija, B. (2017) Efikasnost uklanjanja arsena i prirodnih organskih materija flotacijom sa i bez dodatka aktivnog uglja u prahu, V Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“ 31.03-01.04.2017. Novi Sad, Knjiga radova, V-10.
386. Zoeteman, B.C.J., Hrubec, J., de Greef, E., Kool, H.J. (1982) Mutagenic activity associated with by-products of drinking water disinfection by chlorine, chlorine dioxide, ozone and UV-irradiation, *Environ. Health Perspect.*, **46**, 197-205.
387. Zoschke, K., Dietrich, N., Börnick, H., Worch, E. (2012) UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation, *Water Res.*, **46**, 5365-5373.

Prilog I: Zakonska regulativa

Tabela PI-1 Poređenje vrednosti za maksimalno dozvoljene koncentracije dezinfekcionih nusproizvoda ($\mu\text{g/l}$) u Direktivama EU, Preporukama USEPA, Smernicama SZO (WHO, 2011) i Pravilniku SRJ

Klasa DBP	Direktiva EU	USEPA	Smernice SZO	Pravilnik RS
Ukupni THM (THM4) ^{a)}	100	80		100
• hloroform			300	40
• bromdihlormetan			60	15
• dibromhlormetan			100	
• bromoform			100	
Ukupne HAA (HAA5) ^{b)}		60		
• monohlorsirćetna kiselina			20	
• dihlorsirćetna kiselina			50	50
• trihlorsirćetna kiselina			200	
N-nitrozodimetilamin			0,1	
Bromat	10	10	10	10
Hlorit		1000	700	200
Hlorat			700	
Hloral-hidrat			10	10
Ukupni HAN				
• dihloracetonitril			20	90
• dibromacetonitril			70	100
• trihloracetonitril				1
Hlorcijan (kao CN)			70	50
2,4,6-trihlorfenol			200	20
formaldehid			900	900
<p>^{a)}THM4 - predstavlja sumu četiri trihalometana: hloroform, bromdihlormetan, dibromhlormetan i bromoform.</p> <p>^{b)}HAA5 - predstavlja sumu pet halosirćetnih kiselina: monohlorsirćetne kiseline, dihlorsirćetne kiseline, trihlorsirćetne kiseline, monobromsirćetne kiseline i dibromsirćetne kiseline.</p>				

Tabela PI-2 Dostupne toksikološke informacije o pojedinim dezinfekcionim nusproduktima (WHO, 2011)

Klasa DBT	Tipični predstavnici	Dezinfektanti ¹	Klasa ²	Neželjeni efekti
Trihalometani	Hloroform	Hlor	B2	Kancer, efekti na jetru, bubrege i reproduktivni sistem
	Bromdihlormetan	Hlor	B2	Kancer, efekti na jetru, bubrege i reproduktivni sistem
	Bromoform	Hlor, ozon	B2	Kancer, efekti na nervni sistem, jetru i bubrege
	Dibromhlormetan	Hlor	C	Efekti na nervni sistem, jetru, bubrege i reproduktivni sistem
Halosirćetne kiseline	Dihlorsirćetna kiselina	Hlor	B2	Kancer, efekti na reproduktivni sistem i razvoj
	Trihlorsirćetna kiselina	Hlor	C	Kancer, malaksalost, efekti na jetru i razvoj
Haloacetonitrili	Trihloroacetonitril	Hlor	C	Kancer i mutageni efekti
Aldehidi	Formaldehid	Ozon, hlor	B1	Mutageni efekti ³
Halofenoli	2-Hlorfenol	Hlor	D	Kancer, promoter nastanka tumora
Nitrozamini	N-nitrozodimetil amin	Hloramin	B2	
Neorganski DBP	Bromat	Ozon	B2	Kancer
	Hlorit	Hlor dioksid	D	Efekti na razvoj i reproduktivni sistem

1 - Primarni dezinfektanti koji vode nastanku DBP; ovi DBP se takođe mogu formirati i primenom nekih drugih alternativnih dezinfektanata;

2 - Grupa A: humani kancerogen (ako ima dovoljno dokaza o epidemiološkim studijama o povezanosti izloženosti i pojave tumora);

Grupa B: verovatni humani kancerogeni (ograničeni dokazi u epidemiološkim studijama (Grupa B1) i/ili dovoljno dokaza iz studija izvedenih na laboratorijskim životinjama (Grupa B2));

Grupa C: mogući humani kancerogen (ograničeni dokazi iz studija na laboratorijskim životinjama i neadekvatni ili nepostojeći podaci o zdravstvenom efektu na ljude);

Grupa D: ne može se klasifikovati (neadekvatni ili nepostojeći toksikološki i epidemiološki podaci).

3 - Zasnovano na modelu izloženosti udisanjem

Tabela PI-3 Pregled „dezinfekcionih nusprodukata u razvoju“ (EDBP) odabranih za prioritizaciju (preuzeto iz *Hebert i sar., 2010*)

<i>Neregulisane halokiseline</i>		<i>Neregulisani halometani</i>	
Bromhlorsirćetna kiselina Bromdihlorsirćetna kiselina	Dibromhlorsirćetna kiselina Tribromsirćetna kiselina	Dihlormetan Dibrommetan	Bromhlormetan Tetrahlormetan Dibromdihlormetan
<i>Haloamidi</i>		<i>Haloacetonitrili</i>	
Hloracetamid Bromacetamid Jodacetamid Dihloracetamid Bromhloracetamid Dibromacetamid Bromjodacetamid	Trihloracetamid Bromdihloracetamid Dijodacetamid Hlorjodacetamid Tribromacetamid	Hloracetonitril Bromacetonitril Dihloracetonitril Bromhloracetonitril Trihloracetonitril	Bromdihloracetonitril Dibromhloracetonitril Jodacetonitril Tribromacetonitril Dibromacetonitril
<i>Jodovane kiseline</i>		<i>Jodovani trihalometani</i>	
Jodsirćetna kiselina Bromjodsirćetna kiselina 2-jod-3-metilbutendionska kiselina	(Z)-3-brom-3-jodpropenska kiselina (E)-3-brom-3-jodpropenska kiselina	Dihlorjodmetan Bromhlorjodmetan Bromdijodmetan	Dibromjodmetan Hlordijodmetan Jodoform
<i>Nitrozamini</i>		<i>MX i halofuranoni</i>	
N-nitrozodimetilamin N-nitrozopirolidin N-nitrozomorfolin N-nitrozopiperidin	N-nitrozodifenilamin N-nitrozometiletilamin N-nitrozodietilamin N-nitrozo-di-n-butilamin		
<i>Aldehidi</i>		<i>Hlorovani fenoli</i>	
Formaldehid Acetaldehid Hloracetaldehid Dihloracetaldehid	Trihloracetaldehid (hloralhidrat) Bromhloracetaldehid Tribromacetaldehid	2-hlorfenol 2,4-dihlorfenol 2,4,6-trihlorfenol 2,3,4,6-tetrahlorfenol	2,4,5-trihlorfenol Hlorfenol Pentahlorfenol 4-hlorfenol 2,6-dihlorfenol
<i>Haloketoni</i>		<i>Haloanizoli</i>	
Hlorpropanon Heksahlorpropanon 1,3-dihlorpropanon 1,1-dibrompropanon 1,1,3-trihlorpropanon 1,1,1,3-tetrahlorpropanon	1,1,3,3-tetrahlorpropanon 1,1,3,3-tetrabrompropanon 1,1,1,3,3-pentahlorpropanon 1-brom-1,1-dihlorpropanon	2,4,6-trihloranizol 2,4,6-tribromanizol 2,4-dibromanizol	2,4-dihloranizol 2,6-dihloranizol 2-bromanizol 4-bromanizol
<i>Halonitrometani</i>		<i>Halopiroli</i>	
Hlornitrometan Bromnitrometan Dihlornitrometan Dibromnitrometan	Bromhlornitrometan Trihlornitrometan Dibromhlornitrometan Tribromnitrometan	2,3,5-tribrompirol	<i>četiri druge klase DBP u razvoju</i> Heksahlorciklopentadien Tetrahlorciklopentadien Hloralhidrazin Cianogenhlorid

Prilog II: Reaktivnost POM u vodi pre tretmana

Tabela PII-1 Distribucija DOC (%) u prirodnom matriksu

Frakcije POM	DOC (%)	
	Kikindska voda	Temerinska voda
HAF	/	/
FAF	74	41
HPI-A	16	16
HPI-NA	10	43

Tabela PII-2 Reaktivnost POM ka formiranju THM

Vodeni matriks	SPFTHM ($\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)				
	PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks	100	0,23	<MDL	<MDL	100
Kikindska voda	51,8	2,12	<MDL	<MDL	54,0
Temerinska voda	78,6	8,06	0,70	<MDL	87,4

Tabela PII-3 Reaktivnost POM ka formiranju HAA

Vodeni matriks	SPFHAA ($\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)						
	PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks	<MDL	<MDL	28,3	59,5	0,75	0,36	89,0
Kikindska voda	<MDL	<MDL	21,5	25,1	0,10	0,48	47,2
Temerinska voda	<MDL	<MDL	49,0	29,5	0,59	1,09	80,2

Tabela PII-4 Reaktivnost POM ka formiranju HK

Vodeni matriks	SPFHK ($\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)		
	PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks	<MDL	1,48	1,48
Kikindska voda	<MDL	2,01	2,01
Temerinska voda	<MDL	3,59	3,59

Prilog III: Uticaj ispitivanih tretmana na sadržaj i reaktivnost POM

Tabela PIII-1 Uticaj procesa UV fotolize na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza UV zračenja	DOC (C/C ₀)	UV ₂₅₄ (C/C ₀)	SUVA (C/C ₀)
Sintetički matriks			
0	1	1	1
600	0,99	0,86	0,86
3000	0,94	0,85	0,90
6000	0,97	0,84	0,86
Kikindska voda			
0	1	1	1
600	0,98	0,96	0,99
3000	0,97	0,88	0,91
6000	0,94	0,88	0,94
Temerinska voda			
0	1	1	1
600	0,98	0,98	0,99
3000	0,97	0,92	0,95
6000	0,95	0,82	0,87

Tabela PIII-2 Uticaj UV fotolize na SPFTHM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFTHM (µg/mg DOC)				
	PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks					
0	100	0,23	<MDL	<MDL	100
600	86,5	0,17	<MDL	<MDL	86,7
3000	84,0	0,19	<MDL	<MDL	84,2
6000	60,5	0,20	<MDL	<MDL	60,7
Kikindska voda					
0	51,8	2,12	<MDL	<MDL	54,0
600	51,4	1,90	<MDL	<MDL	53,3
3000	50,3	2,31	<MDL	<MDL	52,6
6000	48,4	1,85	<MDL	<MDL	50,3
Temerinska voda					
0	78,6	8,06	0,70	<MDL	87,4
600	75,7	7,72	0,58	<MDL	84,0
3000	75,5	7,30	0,76	<MDL	83,5
6000	76,5	6,68	1,03	<MDL	84,2

Tabela PIII-3 Uticaj UV fotolize na SPFHAA u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHAA (µg/mg DOC)						
	PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks							
0	<MDL	<MDL	28,3	59,5	0,75	0,36	89,0
600	<MDL	<MDL	18,2	21,1	0,27	0,55	40,2
3000	<MDL	<MDL	19,3	17,8	0,29	0,52	37,9
6000	<MDL	<MDL	22,7	21,4	0,20	0,52	44,8
Kikindska voda							
0	<MDL	<MDL	21,5	25,1	0,10	0,48	47,2
600	<MDL	<MDL	26,9	27,3	0,18	0,38	54,7
3000	<MDL	<MDL	30,3	25,3	0,16	0,27	56,1
6000	<MDL	<MDL	38,1	29,5	0,23	0,65	68,5
Temerinska voda							
0	<MDL	<MDL	49,0	29,5	0,59	1,09	80,2
600	<MDL	<MDL	55,9	33,9	0,72	1,35	91,9
3000	<MDL	<MDL	58,0	24,1	0,48	1,16	83,8
6000	<MDL	<MDL	61,2	34,1	0,49	1,55	97,3

Tabela PIII-4 Uticaj UV fotolize na SPFHK u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHK (µg/mg DOC)		
	PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks			
0	<MDL	1,48	1,48
600	<MDL	0,73	0,73
3000	<MDL	1,04	1,04
6000	<MDL	0,63	0,63
Kikindska voda			
0	<MDL	2,01	2,01
600	<MDL	2,11	2,11
3000	<MDL	0,55	0,55
6000	<MDL	0	0
Temerinska voda			
0	<MDL	3,59	3,59
600	0,29	3,48	3,77
3000	0,36	4,20	4,56
6000	<MDL	2,67	2,67

Tabela PIII-5 Uticaj UV fotolize na SPFHAN i SPFCP u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHAN (µg/mg DOC)					SPFCP (µg/mg DOC)
	PFTCAN	PFDCAN	PFBCAN	PFDBAN	PFHAN	
Sintetički matriks						
0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Kikindska voda						
0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3000	<MDL	0,07	<MDL	<MDL	0,07	<MDL
6000	<MDL	0,17	<MDL	<MDL	0,17	<MDL
Temerinska voda						
0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
600	<MDL	0,20	<MDL	<MDL	0,20	<MDL
3000	<MDL	0,19	<MDL	<MDL	0,19	<MDL
6000	<MDL	0,11	<MDL	<MDL	0,11	<MDL

Tabela PIII-6 Uticaj doze UV zračenja na inkorporacioni faktor bromida (BIF) određenih klasa DBP u prirodnim matriksima

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	BIF		
	THM	HAA	HAN
Kikindska voda			
0	0,0290	0,0298	/
600	0,0263	0,0213	/
3000	0,0324	0,0145	/
6000	0,0271	0,0242	/
Temerinska voda			
0	0,0786	0,0345	/
600	0,0771	0,0372	/
3000	0,0763	0,0293	/
6000	0,0739	0,0351	/

Tabela PIII-7 Uticaj doze UV zračenja na sadržaj bromida, bromata i na maseni bilans broma u određenim klasama DBP u prirodnim matriksima

Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	Bromid (µg/l)	Bromat (µg/l)	inkorporacija Br (%)				
			THM	HAA	HAN	Bromat	Zbir
Kikindska voda							
0	30,0	<MDL	18	7	/	/	25
600	23,7	<MDL	16	6	/	/	22
3000	23,3	<MDL	19	5	/	/	24
6000	23,7	<MDL	15	9	/	/	24
Temerinska voda							
0	50,0	<MDL	18	4	/	/	22
600	41,0	<MDL	17	5	/	/	22
3000	41,0	<MDL	17	4	/	/	21
6000	41,4	<MDL	16	5	/	/	21

Tabela PIII-8 Uticaj doze ozona i UV zračenja na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	DOC (C/C ₀)	UV ₂₅₄ (C/C ₀)	SUVA (C/C ₀)
Sintetički matriks				
0	0	1	1	1
0,5	0	0,84	0,31	0,37
	600	0,83	0,30	0,37
	3000	0,70	0,27	0,39
	6000	0,70	0,24	0,34
1,0	0	0,68	0,11	0,16
	600	0,64	0,10	0,16
	3000	0,55	0,09	0,17
	6000	0,53	0,07	0,13
3,0	0	0,69	0,08	0,11
	600	0,51	0,07	0,15
	3000	0,17	0,03	0,18
	6000	0,15	0,02	0,13
Kikindska voda				
0	0	1	1	1
0,5	0	0,92	0,39	0,42
	600	0,88	0,38	0,43
	3000	0,87	0,34	0,39
	6000	0,87	0,33	0,38
1,0	0	0,86	0,25	0,29
	600	0,85	0,24	0,28
	3000	0,85	0,21	0,25
	6000	0,84	0,20	0,24
3,0	0	0,83	0,24	0,28
	600	0,81	0,20	0,25
	3000	0,79	0,19	0,24
	6000	0,76	0,17	0,23
Temerinska voda				
0	0	1	1	1
0,5	0	0,96	0,46	0,48
	600	0,96	0,44	0,46
	3000	0,92	0,40	0,43
	6000	0,91	0,36	0,39
1,0	0	0,94	0,40	0,43
	600	0,92	0,38	0,41
	3000	0,90	0,34	0,38
	6000	0,89	0,34	0,38
3,0	0	0,89	0,34	0,38
	600	0,88	0,26	0,29
	3000	0,86	0,24	0,28
	6000	0,85	0,20	0,23

Tabela PIII-9 Uticaj doze ozona i UV zračenja na SPFTHM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFTHM (μg/mg DOC)				
		PFCL	PFBDCM	PFDBCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks						
0	0	100	0,23	<MDL	<MDL	100
0,5	0	78,4	0,16	<MDL	<MDL	78,5
	600	81,1	0,16	<MDL	<MDL	81,3
	3000	88,2	0,24	<MDL	<MDL	88,5
	6000	97,6	0,21	<MDL	<MDL	97,8
1,0	0	35,9	<MDL	<MDL	<MDL	35,9
	600	47,4	<MDL	<MDL	<MDL	47,4
	3000	58,7	<MDL	<MDL	<MDL	58,7
	6000	75,3	0,27	<MDL	<MDL	75,5
3,0	0	47,6	0,53	<MDL	<MDL	48,1
	600	69,3	0,29	<MDL	<MDL	69,6
	3000	183	<MDL	<MDL	<MDL	183
	6000	188	<MDL	<MDL	<MDL	188
Kikindska voda						
0	0	51,8	2,12	<MDL	<MDL	54,0
0,5	0	52,3	2,83	<MDL	<MDL	55,1
	600	44,8	2,49	<MDL	<MDL	47,2
	3000	39,6	2,02	<MDL	<MDL	41,6
	6000	34,6	1,31	<MDL	<MDL	35,9
1,0	0	46,6	2,02	<MDL	<MDL	48,7
	600	39,8	1,63	<MDL	<MDL	41,4
	3000	35,8	2,86	<MDL	<MDL	38,7
	6000	33,2	1,43	<MDL	<MDL	34,7
3,0	0	37,8	2,41	<MDL	<MDL	40,2
	600	36,9	3,40	<MDL	<MDL	40,3
	3000	35,4	2,63	<MDL	<MDL	38,0
	6000	33,1	2,08	<MDL	<MDL	35,2
Temerinska voda						
0	0	78,6	8,06	0,70	<MDL	87,4
0,5	0	65,7	7,93	0,92	<MDL	74,5
	600	66,7	9,29	0,56	<MDL	76,5
	3000	71,6	9,58	0,63	<MDL	81,8
	6000	80,3	10,8	0,79	<MDL	91,9
1,0	0	64,2	8,19	1,06	<MDL	73,5
	600	76,3	9,58	1,64	<MDL	87,5
	3000	70,8	9,67	1,55	<MDL	82,0
	6000	69,5	9,24	1,14	<MDL	79,9
3,0	0	63,9	7,60	<MDL	<MDL	71,5
	600	62,1	7,25	<MDL	<MDL	69,3
	3000	59,0	8,54	<MDL	<MDL	67,5
	6000	61,9	9,37	<MDL	<MDL	71,3

Tabela PIII-10 Uticaj doze ozona i UV zračenja na SPFHAA u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHAA (µg/mg DOC)						
		PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks								
0	0	<MDL	<MDL	28,3	59,5	0,75	0,36	88,9
0,5	0	<MDL	<MDL	9,43	22,0	0,24	0,96	32,7
	600	<MDL	<MDL	13,7	6,93	0,26	1,09	22,0
	3000	<MDL	<MDL	17,1	7,96	0,30	1,36	26,7
	6000	<MDL	<MDL	20,0	10,0	0,36	1,45	31,9
1,0	0	<MDL	<MDL	14,9	10,2	0,33	1,65	27,0
	600	<MDL	<MDL	20,0	13,6	0,49	1,79	35,9
	3000	<MDL	<MDL	19,3	11,9	0,40	1,83	33,4
	6000	<MDL	<MDL	19,2	9,05	0,36	1,45	30,1
3,0	0	<MDL	<MDL	19,7	20,0	0,58	1,13	41,5
	600	<MDL	<MDL	19,0	10,3	0,42	1,73	31,5
	3000	<MDL	<MDL	52,2	49,1	1,66	6,79	110
	6000	<MDL	<MDL	75,2	42,4	1,91	6,12	126
Kikindska voda								
0	0	<MDL	<MDL	21,5	25,1	0,10	0,48	47,2
0,5	0	<MDL	<MDL	33,5	4,43	0,03	0,21	38,2
	600	<MDL	<MDL	36,5	8,80	0,23	0,61	46,0
	3000	<MDL	<MDL	41,1	8,36	0,02	0,57	50,1
	6000	<MDL	<MDL	42,4	9,40	0,03	0,47	52,3
1,0	0	<MDL	<MDL	32,7	7,62	0,03	0,58	41,0
	600	<MDL	<MDL	40,0	11,4	0,03	0,64	52,0
	3000	<MDL	<MDL	43,8	9,45	0,27	0,45	53,9
	6000	<MDL	<MDL	45,7	10,5	0,04	0,67	57,0
3,0	0	<MDL	<MDL	18,9	13,4	0,07	0,65	33,0
	600	<MDL	<MDL	38,4	13,0	0,05	0,39	51,8
	3000	<MDL	<MDL	30,5	3,12	0,03	0,47	34,1
	6000	<MDL	<MDL	39,4	4,11	0,04	0,46	44,0
Temerinska voda								
0	0	<MDL	<MDL	49,0	29,5	0,59	1,09	80,2
0,5	0	<MDL	<MDL	26,6	16,3	0,12	0,77	43,8
	600	<MDL	<MDL	72,7	28,6	0,61	0,76	103
	3000	<MDL	<MDL	76,8	30,5	0,65	0,63	109
	6000	<MDL	<MDL	85,1	26,6	0,25	1,10	113
1,0	0	<MDL	<MDL	23,3	15,4	0,16	0,62	39,5
	600	<MDL	<MDL	66,3	44,9	0,15	1,92	113
	3000	<MDL	<MDL	89,7	50,6	0,18	2,22	143
	6000	<MDL	<MDL	67,4	52,2	0,48	1,72	122
3,0	0	<MDL	<MDL	40,4	35,0	0,33	1,11	76,8
	600	<MDL	<MDL	60,4	39,8	0,87	1,50	102
	3000	<MDL	<MDL	56,7	27,5	0,45	1,66	86,4
	6000	<MDL	<MDL	54,9	34,3	0,11	1,83	91,1

Tabela PIII-11 Uticaj doze ozona i UV zračenja na SPFHK u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHK (µg/mg DOC)		
		PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks				
0	0	<MDL	1,48	1,48
0,5	0	<MDL	3,01	3,01
	600	<MDL	1,78	1,78
	3000	<MDL	12,2	12,2
	6000	<MDL	3,18	3,18
1,0	0	<MDL	1,06	1,06
	600	<MDL	2,03	2,03
	3000	<MDL	1,88	1,88
	6000	<MDL	2,49	2,49
3,0	0	<MDL	1,25	1,25
	600	<MDL	3,57	3,57
	3000	<MDL	7,35	7,35
	6000	<MDL	10,7	10,7
Kikindska voda				
0	0	<MDL	2,01	2,01
0,5	0	<MDL	2,36	2,36
	600	<MDL	2,18	2,18
	3000	<MDL	0,87	0,87
	6000	<MDL	/	/
1,0	0	<MDL	2,44	2,44
	600	<MDL	2,83	2,83
	3000	<MDL	2,92	2,92
	6000	<MDL	/	/
3,0	0	<MDL	3,6	3,6
	600	<MDL	1,87	1,87
	3000	<MDL	1,24	1,24
	6000	<MDL	0,08	0,08
Temerinska voda				
0	0	<MDL	3,59	3,59
0,5	0	<MDL	4,30	4,30
	600	0,36	5,35	5,35
	3000	<MDL	4,16	4,16
	6000	<MDL	5,48	5,48
1,0	0	<MDL	4,14	4,14
	600	<MDL	5,89	5,89
	3000	<MDL	6,11	6,11
	6000	<MDL	5,60	5,60
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL

Tabela PIII-12 Uticaj doze ozona i UV zračenja na SPFHAN u prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHAN (µg/mg DOC)				
		PFTCAN	PFDCAN	PFBCAN	PFDBAN	PFHAN
Sintetički matriks						
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Kikindska voda						
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	7,51	<MDL	0,93	8,44
	3000	<MDL	4,73	<MDL	<MDL	4,75
	6000	<MDL	4,75	<MDL	<MDL	4,77
Temerinska voda						
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	0,30	<MDL	<MDL	0,30
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	2,33	<MDL	<MDL	2,33
	600	<MDL	0,94	<MDL	<MDL	0,94
	3000	<MDL	0,59	<MDL	<MDL	0,59
	6000	<MDL	0,76	<MDL	<MDL	0,76
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	2,57	2,57
	600	<MDL	<MDL	<MDL	10,2	10,2
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	9,16	9,16
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	7,56	7,56

Tabela PIII-13 Uticaj doze ozona i UV zračenja na inkorporacioni faktor bromida (BIF) određenih klasa DBP u prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	BIF		
		THM	HAA	HAN
Kikindska voda				
0	0	0,0291	0,0298	/
0,5	0	0,0379	0,0080	/
	600	0,0389	0,0242	/
	3000	0,0359	0,0168	/
	6000	0,0269	0,0134	/
1,0	0	0,0307	0,0214	/
	600	0,0290	0,0193	/
	3000	0,0549	0,0165	/
	6000	0,0304	0,0178	/
3,0	0	0,0444	0,0425	/
	600	0,0630	0,0129	0,1283
	3000	0,0515	0,0187	0,0057
	6000	0,0438	0,0145	0,0058
Temerinska voda				
0	0	0,0786	0,0345	/
0,5	0	0,0950	0,0366	/
	600	0,1007	0,0183	/
	3000	0,0976	0,0158	/
	6000	0,0994	0,0173	/
1,0	0	0,1015	0,0361	/
	600	0,1053	0,0353	/
	3000	0,1122	0,0303	/
	6000	0,1046	0,0348	/
3,0	0	0,0797	0,0378	2,00
	600	0,0785	0,0390	2,00
	3000	0,0955	0,0396	2,00
	6000	0,0994	0,0402	2,00

Tabela PIII-14 Uticaj doze ozona i UV zračenja na sadržaj bromida, bromata i na maseni bilans broma u odabranim klasama DBP u prirodnom matriksu

Doza ozona (mg O ₃ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	Bromid (µg/l)	Bromat (µg/l)	inkorporacija Br (%)				
				THM	HAA	HAN	Bromat	Zbir
Kikindska voda								
0	0	30,0	<MDL	18	7	/	/	25
0,5	0	22,4	<MDL	22	3	/	/	24
	600	22,6	<MDL	18	8	/	/	27
	3000	23,9	<MDL	15	6	/	/	21
	6000	26,1	<MDL	10	5	/	/	15
1,0	0	24,2	<MDL	15	6	/	/	21
	600	25,1	<MDL	12	7	/	/	19
	3000	22,8	<MDL	20	7	/	/	27
	6000	25,6	<MDL	10	7	/	/	17
3,0	0	23,3	<MDL	17	7	/	/	24
	600	18,4	<MDL	23	4	10	/	38
	3000	23,6	<MDL	18	5	0,27	/	23
	6000	24,8	<MDL	13	5	0,27	/	18
Temerinska voda								
0	0	50,0	<MDL	18	4	/	/	22
0,5	0	37,5	4,75	18	2	/	6	26
	600	40,0	<MDL	20	3	/	/	23
	3000	40,1	<MDL	20	3	/	/	23
	6000	39,0	<MDL	22	3	/	/	25
1,0	0	35,2	9,75	19	2	/	12	33
	600	38,0	<MDL	22	6	/	/	28
	3000	38,2	<MDL	22	6	/	/	28
	6000	39,0	<MDL	20	5	/	/	25
3,0	0	29,0	11,1	14	3	7	14	38
	600	26,2	<MDL	13	5	30	/	48
	3000	28,1	<MDL	15	5	26	/	46
	6000	29,4	<MDL	16	5	21	/	42

Tabela PIII-15 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na sadržaj POM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	DOC (C/C ₀)	UV ₂₅₄ (C/C ₀)
Sintetički matriks			
0	0	1	1
0,5	0	0,98	0,99
	600	0,96	0,95
	3000	0,94	0,74
1,0	6000	0,97	0,48
	0	0,99	0,97
	600	0,96	0,93
3,0	3000	0,95	0,66
	6000	0,96	0,40
	0	1,03	1,04
3,0	600	0,94	0,95
	3000	0,97	0,59
	6000	0,95	0,17
Kikindska voda			
0	0	1	1
0,5	0	0,98	1,07
	600	0,89	1,05
	3000	0,77	0,94
1,0	6000	0,96	0,83
	0	1,10	0,99
	600	0,99	0,96
3,0	3000	1,02	0,82
	6000	0,95	0,70
	0	1,12	0,96
3,0	600	1,09	0,88
	3000	1,02	0,65
	6000	0,83	0,47
Temerinska voda			
0	0	1	1
0,5	0	0,99	1,10
	600	0,99	0,92
	3000	0,98	0,78
1,0	6000	0,98	0,70
	0	0,97	1,20
	600	0,97	0,94
3,0	3000	1,02	0,72
	6000	0,95	0,54
	0	0,95	1,02
3,0	600	0,95	0,88
	3000	0,93	0,56
	6000	0,93	0,32

Tabela PIII-16 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na SPFTHM u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFTHM (μg/mg DOC)				
		PFCL	PFBDCM	PFBDCM	PFBR	PFTHM
Sintetički matriks						
0	0	120	0,28	<MDL	<MDL	120
0,5	0	141	0,21	<MDL	<MDL	141
	600	182	0,26	<MDL	<MDL	182
	3000	145	0,17	<MDL	<MDL	145
	6000	85,7	<MDL	<MDL	<MDL	85,7
1,0	0	113	0,13	<MDL	<MDL	113
	600	78,4	0,30	<MDL	<MDL	78,7
	3000	71,1	0,24	<MDL	<MDL	71,3
	6000	57,8	0,14	<MDL	<MDL	57,9
3,0	0	107	<MDL	<MDL	<MDL	107
	600	72,8	<MDL	<MDL	<MDL	72,8
	3000	61,2	<MDL	<MDL	<MDL	61,2
	6000	58,0	0,30	<MDL	<MDL	58,3
Kikindska voda						
0	0	51,8	2,13	<MDL	<MDL	54,0
0,5	0	59,1	2,61	<MDL	<MDL	61,7
	600	63,5	2,91	<MDL	<MDL	66,4
	3000	71,7	3,56	<MDL	<MDL	75,3
	6000	53,8	2,68	<MDL	<MDL	56,5
1,0	0	49,8	2,46	<MDL	<MDL	52,3
	600	53,2	2,97	<MDL	<MDL	56,2
	3000	47,7	2,55	<MDL	<MDL	50,3
	6000	49,0	3,00	<MDL	<MDL	52,0
3,0	0	47,2	2,17	<MDL	<MDL	49,4
	600	41,2	2,30	<MDL	<MDL	43,5
	3000	49,4	3,18	<MDL	<MDL	52,6
	6000	55,2	3,31	<MDL	<MDL	58,5
Temerinska voda						
0	0	78,6	8,06	0,70	<MDL	87,4
0,5	0	84,3	4,64	<MDL	<MDL	88,9
	600	68,1	4,51	0,61	<MDL	73,3
	3000	79,2	6,24	0,74	<MDL	86,2
	6000	38,5	5,25	<MDL	<MDL	43,8
1,0	0	85,1	4,40	0,27	<MDL	89,8
	600	29,4	3,84	<MDL	<MDL	33,2
	3000	30,2	4,13	<MDL	<MDL	34,3
	6000	31,1	4,11	<MDL	<MDL	35,2
3,0	0	81,6	4,99	<MDL	<MDL	86,6
	600	20,1	3,53	<MDL	<MDL	23,6
	3000	15,6	7,19	<MDL	<MDL	22,8
	6000	28,2	6,25	<MDL	<MDL	34,4

Tabela PIII-17 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na SPFHAA u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHAA (μg/mg DOC)						
		PFMCAA	PFMBAA	PFDCAA	PFTCAA	PFBCAA	PFDBAA	PFHAA
Sintetički matriks								
0	0	<MDL	<MDL	33,8	71,2	0,90	0,43	106
0,5	0	<MDL	<MDL	27,0	78,4	0,80	0,19	106
	600	<MDL	<MDL	60,8	67,4	0,52	0,35	129
	3000	<MDL	<MDL	61,9	77,0	0,79	0,40	140
	6000	<MDL	<MDL	71,4	95,0	0,42	1,32	168
1,0	0	<MDL	<MDL	44,7	57,5	0,66	1,37	104
	600	<MDL	<MDL	49,9	52,6	0,57	0,26	103
	3000	<MDL	<MDL	44,2	33,3	0,53	0,25	78,3
	6000	<MDL	<MDL	54,8	37,9	0,59	0,23	93,5
3,0	0	<MDL	<MDL	31,0	71,4	0,67	0,44	103
	600	<MDL	<MDL	47,4	85,1	0,99	0,62	134
	3000	<MDL	<MDL	49,4	76,3	0,89	1,12	128
	6000	<MDL	<MDL	39,0	30,0	0,74	0,89	70,7
Kikindska voda								
0	0	<MDL	<MDL	21,5	25,1	0,10	0,48	47,2
0,5	0	<MDL	<MDL	10,1	30,6	0,43	0,31	41,5
	600	<MDL	<MDL	5,59	36,5	0,43	1,31	43,8
	3000	<MDL	<MDL	8,27	39,5	0,47	0,52	48,8
	6000	<MDL	<MDL	8,84	28,8	1,27	0,73	39,6
1,0	0	<MDL	<MDL	5,25	28,1	0,33	0,17	33,8
	600	<MDL	<MDL	3,87	29,0	0,50	0,39	33,7
	3000	<MDL	<MDL	4,64	31,5	0,85	0,37	37,4
	6000	<MDL	<MDL	6,71	34,1	1,06	0,90	42,7
3,0	0	<MDL	<MDL	4,24	28,8	0,90	0,14	34,1
	600	<MDL	<MDL	1,45	26,5	0,14	0,07	28,2
	3000	<MDL	<MDL	1,79	31,2	0,22	0,13	33,4
	6000	<MDL	<MDL	8,18	39,8	0,51	0,84	49,4
Temerinska voda								
0	0	<MDL	<MDL	49,0	29,5	0,59	1,09	80,2
0,5	0	<MDL	<MDL	71,1	14,7	0,42	1,89	88,1
	600	<MDL	<MDL	70,6	11,6	0,43	1,81	84,4
	3000	<MDL	<MDL	72,8	12,8	0,50	1,92	88,0
	6000	<MDL	<MDL	70,3	12,2	4,77	1,79	89,0
1,0	0	<MDL	<MDL	69,0	5,40	3,97	1,46	79,8
	600	<MDL	<MDL	66,0	6,15	7,75	2,36	82,3
	3000	<MDL	<MDL	69,2	12,8	4,64	1,80	88,5
	6000	<MDL	<MDL	76,9	9,49	5,79	2,42	94,6
3,0	0	<MDL	<MDL	68,9	13,5	6,48	3,95	92,8
	600	<MDL	<MDL	64,8	8,52	4,16	1,78	79,3
	3000	<MDL	<MDL	66,7	8,70	4,40	1,82	81,6
	6000	<MDL	<MDL	66,1	9,01	4,89	1,77	81,8

Tabela PIII-18 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na SPFHK u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHK (µg/mg DOC)		
		PFDCP	PFTCP	PFHK
Sintetički matriks				
0	0	<MDL	1,77	1,77
0,5	0	<MDL	1,29	1,29
	600	<MDL	2,04	2,04
	3000	<MDL	3,67	3,67
	6000	<MDL	1,93	1,93
1,0	0	<MDL	1,58	1,58
	600	<MDL	2,23	2,23
	3000	<MDL	2,22	2,22
	6000	<MDL	2,53	2,53
3,0	0	<MDL	0,86	0,86
	600	<MDL	0,41	0,41
	3000	<MDL	0,58	0,58
	6000	<MDL	0,49	0,49
Kikindska voda				
0	0	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL
Temerinska voda				
0	0	<MDL	3,59	3,59
0,5	0	<MDL	0,12	0,12
	600	<MDL	0,10	0,10
	3000	<MDL	0,21	0,21
	6000	<MDL	0,05	0,05
1,0	0	<MDL	0,65	0,65
	600	<MDL	3,22	3,22
	3000	<MDL	1,48	1,48
	6000	<MDL	1,24	1,24
3,0	0	<MDL	1,51	1,51
	600	2,75	2,30	5,06
	3000	3,88	3,96	7,84
	6000	9,95	4,27	14,2

Tabela PIII-19 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na SPFHAN i SPFCP u sintetičkom i prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	SPFHAN (µg/mg DOC)			SPFCP (µg/mg DOC)
		PFDCAN	PFBCAN	PFHAN	
Sintetički matriks					
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Kikindska voda					
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Temerinska voda					
0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,5	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	3000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	6000	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	600	9,08	5,92	15,0	0,64
	3000	8,96	8,59	17,5	0,44
	6000	9,84	6,56	16,4	0,56

Tabela PIII-20 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na inkorporacioni faktor bromida (BIF) određenih klasa DBP u prirodnim matriksima

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	BIF		
		THM	HAA	HAN
Kikindska voda				
0	0	0,0290	0,0298	/
0,5	0	0,0312	0,0646	/
	600	0,0324	0,2799	/
	3000	0,0351	0,1081	/
	6000	0,0351	0,1767	/
1,0	0	0,0347	0,0807	/
	600	0,0392	0,1882	/
	3000	0,0375	0,1959	/
	6000	0,0428	0,2311	/
3,0	0	0,0325	0,1664	/
	600	0,0391	0,1185	/
	3000	0,0448	0,1593	/
	6000	0,0419	0,1518	/
Temerinska voda				
0	0	0,0786	0,0345	/
0,5	0	0,0386	0,0351	/
	600	0,0556	0,0342	/
	3000	0,0641	0,0357	/
	6000	0,0904	0,0757	/
1,0	0	0,0398	0,0643	/
	600	0,0870	0,1170	/
	3000	0,0907	0,0758	/
	6000	0,0879	0,0868	/
3,0	0	0,0427	0,1249	/
	600	0,1138	0,0756	0,3171
	3000	0,2513	0,0765	0,4060
	6000	0,1393	0,0810	0,3220

Tabela PIII-21 Uticaj doze H₂O₂ i UV zračenja na sadržaj bromida, bromata i na maseni bilans broma u odabranim klasama DBP u prirodnom matriksu

Doza H ₂ O ₂ (mg H ₂ O ₂ /mg DOC)	Doza UV zračenja (mJ/cm ²)	Bromid (µg/l)	Bromat (µg/l)	inkorporacija Br (%)				
				THM	HAA	HAN	Bromat	Zbir
Kikindska voda								
0	0	30,0	<MDL	18	7	/	/	25
0,5	0	21,6	<MDL	22	7	/	/	29
	600	19,1	<MDL	22	18	/	/	40
	3000	21,3	<MDL	23	8	/	/	31
	6000	18,9	<MDL	22	18	/	/	40
1,0	0	21,1	<MDL	23	5	/	/	28
	600	20,4	<MDL	25	9	/	/	34
	3000	20,4	<MDL	22	12	/	/	34
	6000	18,6	<MDL	24	19	/	/	43
3,0	0	21,0	<MDL	20	10	/	/	30
	600	22,6	<MDL	21	2	/	/	23
	3000	21,2	<MDL	27	3	/	/	30
	6000	20,5	<MDL	23	12	/	/	35
Temerinska voda								
0	0	50,0	<MDL	18	4	/	/	22
0,5	0	43,0	<MDL	9	6	/	/	15
	600	37,7	<MDL	11	6	/	/	17
	3000	36,2	<MDL	15	7	/	/	21
	6000	38,6	<MDL	10	14	/	/	24
1,0	0	40,3	<MDL	9	12	/	/	21
	600	37,1	<MDL	7	21	/	/	28
	3000	39,3	<MDL	8	15	/	/	23
	6000	38,7	<MDL	8	17	/	/	25
3,0	0	36,2	<MDL	10	23	/	/	33
	600	33,4	<MDL	7	13	12	/	32
	3000	26,8	<MDL	13	13	17	/	43
	6000	29,5	<MDL	12	14	13	/	39

BIOGRAFIJA



Mirjana Petronijević je rođena 16. aprila 1984. godine u Leskovcu, Republika Srbija. Osnovnu školu i Gimnaziju je završila u svom rodnom gradu.

Studiranje je započela 2003. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine. Titulu Master hemičara je stekla 2010.godine, i odmah zatim upisala doktorske studije na studijskom programu Nauke o zaštiti životne sredine na istom fakultetu. Tokom doktorskih studija, u periodu 2010-2013 bila je angažovana na izvođenju laboratorijskih vežbi na grupi predmeta iz oblasti zaštite životne sredine. Bila je učesnik programa mobilnosti Central European Exchange Program for University Studies u okviru kojeg je boravila na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu, Univerziteta u Zagrebu, i stručno se usavršavala u polju *in vitro* bioloških analiza uzoraka prirodnog porekla.

Zaposlena je na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu, na Katedri za opšte inženjerske discipline u okviru projekta „*Ispitivanje nanostrukturnih materijala kao potencijalnih heterogenih katalizatora za neke razvojno održive procese*“, na kojem je angažovana u zvanju istraživač-saradnik.

Autor je i ko-autor četiri rada u međunarodnim časopisima kategorija M-21, M-22 i M23, četiri saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampana u celini i preko deset radova na međunarodnim i domaćim konferencijama.

Član je Srpskog hemijskog društva.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IB

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Mirjana Petronijević

Au

Mentor: dr Jasmina Agbaba, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

MN

Naslov rada: "Uticaj oksidacionih procesa na bazi ozona, vodonik-peroksida i UV zračenja na sadržaj i reaktivnost prirodnih organskih materija u vodi"

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2019.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (6/215/387/30/63/-/3)
(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/prilog)

FO

Naučna oblast: hemija

NO

Naučna disciplina: zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: voda za piće, prirodne organske materije, nusproizvodi oksidacije, unapređeni oksidacioni tretmani, O₃/UV proces, H₂O₂/UV proces, uticaj na zdravlje.

UDK:

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

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod: Cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je utvrđivanje efekata različitih oksidacionih procesa na bazi ozona, vodonik-peroksida i UV zračenja na sadržaj i reaktivnost prirodnih organskih materija (POM) u različitim vodenim matriksima. Ispitivanja su sprovedena na a) podzemnoj vodi sa teritorije Kikinde i Temerina (prirodni matriks) i b) sintetičkom vodenom matriksu (rastvoru komercijalno dostupne huminske kiseline), koji se među sobom razlikuju po sastavu i strukturi prisutne POM i sadržaju bromida. Za oksidacioni proces (ozonizacija, UV fotoliza, oksidacija sa H₂O₂, kombinovani O₃/UV proces i kombinovani H₂O₂/UV proces) pojedinačno ispitan je uticaj različitih doza oksidanata i reakcionih uslova. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju uticaja navedenih tretmana na formiranje neorganskog bromata, kao i uticaja na sadržaj prekursora dezinfekcionih nusproizvoda nakon hlorisanja (THM, HAA, HAN, HK i CP).

Analiza hemijskih parametara sintetičkog matriksa (5,44±0,30 mg C/l; 0,255±0,015 cm⁻¹; 4,68±0,41 lm⁻¹mg⁻¹) pokazuje da u njemu preovladavaju huminske materije visoke hidrofobnosti. Visok sadržaj POM pretežno hidrofobnog karaktera je zabeležen i u vodi iz Kikinde (5,17±0,72 mg C/l; 0,201±0,001 cm⁻¹; 3,88±0,70 lm⁻¹mg⁻¹), dok je sadržaj POM u sirovoj vodi iz Temerina (2,06±0,38 mg C/l; 0,050±0,001 cm⁻¹; 2,43±0,21 lm⁻¹mg⁻¹) značajno niži i preovladavaju POM hidrofobnog karaktera.

Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim matriksima, rezultovao je i većom reaktivnosti organske materije sa hlorom, što se može zaključiti na osnovu visokih vrednosti PFDBP nakon hlorisanja. Vrednost PFTHM u sintetičkom matriksu iznosi 544±85,9 µg/l, dok je PFTHM u kikindskoj i temerinskoj sirovoj vodi znatno niži (279±32,3 i 180±44,0 µg/l, respektivno). Vrednost PFHAA u sintetičkom matriksu iznosi 484±77,5 µg/l, dok je PFHAA u kikindskoj 244±11,1 µg/l i u temerinskoj vodi 165±32,5 µg/l. Sadržaj HK (8,05±3,63 µg/l sintetički matriks; 14,9±1,38 µg/l Kikinda; 7,40±0,25 µg/l Temerin) je znatno niži u poređenju sa prekursorima THM i HAA, dok prekursori HAN i hlorpikrina nisu detektovani u sirovoj vodi. Nusproizvodi koji se dominantno formiraju u svim ispitivanim vodenim matriksima su hlorovani THM i HAA, dok se bromovani DBP

formiraju u znatno nižim koncentracijama. Zastupljenost bromovanih DBP u temerinskoj vodi je znatno veći u poređenju sa vodom iz Kikinde, kao rezultat prisustva veće koncentracije bromida u sirovoj vodi ($0,05 \pm 0,01$ mg Br⁻/l Temerin; $0,03 \pm 0,01$ mg Br⁻/l Kikinda).

Ispitivanjem uticaja oksidacionih procesa (UV fotolize, ozonizacije, oksidacije vodonik-peroksidom) na sadržaj i reaktivnost POM u ispitivanim vodenim matriksima utvrđeno je da tretman vode UV zračenjem i vodonik-peroksidom, kada se primenjuju kao samostalan tretman, ne pokazuju značajnu efikasnost u smanjenju sadržaja POM. Tretman vode ozonom se pokazao kao veoma efikasan u uklanjanju POM i u smanjenju sadržaja prekursora DBP kod svih ispitivanih vodenih matriksa, kao rezultat smanjenja reaktivnosti POM ka formiranju ovih DBP. Smanjenje sadržaja POM u vodi tokom tretmana raste sa povećanjem primenjene doze ozona, pri čemu se najbolji rezultati postižu pri najvećoj primenjenoj dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC (do 32% DOC, 92% UV₂₅₄ sintetički matriks; do 17% DOC, 76% UV₂₅₄ Kikinda; do 15% DOC i 66% UV₂₅₄ Temerin). U sintetičkom matriksu najveće smanjenje PFTHM (za 76%) i PFHAA (za 80%) u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi se postiže pri dozi od 1,0 mg O₃/mg DOC. Najveće smanjenje PFTHM (za 38%) i PFHAA (za 42%) u vodi iz Kikinde postiže se pri dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC. U vodi iz Temerina najveće smanjenje PFTHM (za 27%) je pri dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC, dok se za smanjenje PFHAA (za 54%) najbolje pokazala doza od 1,0 mg O₃/mg DOC. Sadržaj prekursora HK i HAN (temerinska voda) je veoma nizak nakon tretmana. Tretman vode ozonom vodi ka formiranju DBP sa više supstituisanih atoma broma, dok u vodama sa srednjim sadržajem bromida (50 µg Br⁻/l) dovodi do formiranja bromata.

Kombinacijom ozonizacije sa UV zračenjem se značajno može pospešiti efikasnost uklanjanja POM postignuta primenom samostalne ozonizacije. Najveće smanjenje sadržaja POM u sintetičkom matriksu (za 85% DOC, 98% UV₂₅₄ i 87% SUVA), u vodi iz Kikinde (za 23% DOC, 83% UV₂₅₄, 77% SUVA), i vodi iz Temerina (za 15% DOC, 80% UV₂₅₄ i 75% SUVA), u odnosu na vrednosti u netretiranoj vodi postignuto je pri najvećoj primenjenoj dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC i 6000 mJ/cm². Efikasnost procesa raste u vodama u kojima preovladavaju POM veće hidrofobnosti. Međutim, iako se O₃/UV procesom postiže visok stepen smanjenja PFTHM u sintetičkom matriksu se najbolje pokazao tretman ozonom (1,0 mg O₃/mg DOC), dok se najveće smanjenje PFHAA (82%) postiže pri dozi ozona od 1,0 mg O₃/mg DOC i UV zračenja od 6000 mJ/cm². U vodi iz Kikinde se PFTHM smanjuje za 50% pri dozi od 3,0 mg O₃/mg DOC i 6000 mJ/cm², dok se u slučaju uklanjanja prekursora HAA ozonizacija pokazala kao superiorniji proces. U vodi iz Temerina se u pogledu uklanjanja prekursora THM i HAA ozonizacija pokazala kao optimalan proces. Visok alkalitet prirodnih voda inhibira radikalni mehanizam u toku AOP i favorizuje oksidaciju POM molekulskim ozonom. Prekursori HK se formiraju u veoma niskim koncentracijama i njihov sadržaj ne varira značajno tokom tretmana. U prirodnim matriksima tokom AOP pri dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC dolazi do formiranja HAN, međutim, nije uočen jasan trend sa povećanjem doze UV zračenja. Tretman doprinosi formiranju bromovanih vrsta THM, dok se tokom AOP pri najvećoj dozi ozona od 3,0 mg O₃/mg DOC formiraju bromovani HAN.

Najveće smanjenje sadržaja POM primenom kombinacije oksidacije sa H₂O₂ i UV zračenja u sintetičkom matriksu (za do 17% DOC, 70% UV₂₅₄), u vodi iz Kikinde (za do 22% DOC, 53% UV₂₅₄), i vodi iz Temerina (za do 7% DOC, 68% UV₂₅₄), u odnosu na vrednosti u sirovoj vodi, se postižu pri dozi H₂O₂ i UV zračenja od 3,0 mg H₂O₂/mg DOC i 6000 mJ/cm². Najveće smanjenje PFTHM od 54% u sintetičkom matriksu se postiže pri dozi od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i 6000 mJ/cm², dok se smanjenje PFHAA (za 35%) postiže primenom doze vodonik-peroksida i UV zračenja od 1,0 mg H₂O₂/mg DOC i 3000 mJ/cm². U vodi iz

Kikinde H_2O_2/UV proces ne utiče značajno na sadržaj prekursora THM, dok se najveće smanjenje PFHAA (za 35%) postiže pri dozi od 3,0 mg H_2O_2/mg DOC i 600 mJ/cm^2 . H_2O_2/UV proces dovodi do smanjenja PFTHM u Temerinskoj vodi za 74% pri dozi od 3,0 mg H_2O_2/mg DOC i 600 mJ/cm^2 , dok primenjeni tretman ne pokazuje značajan uticaj na PFHAA. Prekursori HK su detektovani u sintetičkom matriksu i temerinskoj vodi u niskim koncentracijama. U temerinskoj vodi nakon AOP pri dozi vodonik-peroksida od 3,0 mg H_2O_2/mg DOC dolazi do formiranja HAN i hlorpikrina. Primenjeni tretman vodi ka formiranju bromovanih DBP.

Svi rezultati dobijeni u toku istraživanja ukazuju na neophodnost optimizacije procesa u tretmanu ispitivanih vodenih matriksa i određivanja optimalnog procesa uzimajući u obzir karakteristika sirove vode i efikasnost koja se želi postići. Kombinacijom dva i više konvencionalnih tretmana i optimizacijom reakcionih uslova može se postići visoka efikasnost uklanjanja POM, kao i ciljano uklanjanje prekursorskog materijala odabranih DBP, međutim tretman vode ozonom pri dozi od 1,0 mg O_3/mg DOC se pokazao kao optimalan proces.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 26.2.2018.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Jasmina Agbaba, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, mentor

Član: dr Jelena Molnar-Jazić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Slavica Ražić, redovni profesor, Farmaceutski fakultet u Beogradu

Član: dr Sanja Panić, naučni saradnik, Tehnološki fakultet u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Mirjana Petronijević

AU

Mentor: dr Jasmina Agbaba, Full professor

MN

Title: "The influence of oxidation processes based on ozone, hydrogen peroxide and UV irradiation on the content and reactivity of natural organic matter in water"

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2019.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
PP

Physical description: (6/215/387/30/63/-/3)
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Environmental protection
SD

Subject/Key words: drinking water, natural organic matter, oxidation by-products, advanced oxidation processes, O₃/UV process, H₂O₂/UV process, health effect.
SKW

UC:
Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental protection
(library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
HD

Note:
N

Abstract: The aim of the research of this PhD thesis was to determine the effects of various oxidation processes based on ozone, hydrogen peroxide and UV irradiation on the content and reactivity of natural organic matter (NOM) in different water matrices. The tests were carried out on a) groundwater from the territory of Kikinda and Temerin (natural matrix) and b) synthetic aqueous matrix (solution of commercially available humic acid), which differ in the composition and structure of NOM present and the content of bromide. For the oxidation process (ozonation, UV photolysis, oxidation with H₂O₂, combined O₃/UV process and combined H₂O₂/UV process), the influence of different doses of oxidants and reaction conditions was examined individually. Particular attention was paid to the influence of the above treatment on the formation of inorganic bromate, as well as the effect on the content of precursors of disinfectant by-products after chlorination (THM, HAA, HAN, HK and CP).

Analysis of the chemical parameters of the synthetic matrix (5.44±0.30 mg C/L; 0.255±0.015 cm⁻¹; 4.68±0.41 lm⁻¹mg⁻¹) shows that the high-hydrophobic humic compounds predominate in this water. Also, high NOM content of predominantly hydrophobic character was recorded in Kikinda water (5.17±0.72 mg C/L; 0.201±0.001 cm⁻¹; 3.88±0.70 lm⁻¹mg⁻¹), while NOM content in raw water from Temerin (2.06±0.38 mg C/L; 0.050±0.001 cm⁻¹; 2.43±0.21 lm⁻¹mg⁻¹) significantly lower and predominate NOM of hydrophilic character.

A higher degree of hydrophobicity of the synthetic matrix in comparison with natural matrices, resulted in higher reactivity of organic matter with chlorine, which can be concluded on the basis of high PFDBP values after chlorination. The PFTHM value in the synthetic matrix was 544±85.9 µg/L, while the PFTHM in the raw waters from Kikinda and Temerin was significantly lower (279±32.3 and 180±44.0 µg/L, respectively). The PFHAA value in the synthetic matrix was 484±77.5 µg/L, while PFHAA in the Kikinda water was

244±11.1 µg/L and in the Temerin water was 165±32.5 µg/L. The content of precursors of HK (8.05±3.63 µg/L synthetic matrix; 14.9±1.38 µg/L Kikinda; 7.40±0.25 µg/L Temerin) was significantly lower compared to precursors of THMs and HAAs, while precursors of HANs and chloropicrin were not detected in raw water. The by-products that were predominantly formed in all the tested water matrices were chlorinated THMs and HAAs, while the brominated DBPs were formed at substantially lower concentrations. The presence of brominated DBPs in Temerine water were significantly higher compared to Kikinda water as a result of the presence of higher bromide content in raw water (0.05±0.01 mg Br⁻/L Temerin; 0.03±0.01 mg Br⁻/L Kikinda).

By examining the influence of oxidation processes (UV photolysis, ozonation, hydrogen peroxide oxidation) on the content and reactivity of NOM in the tested water matrix, it was found that the UV irradiation and treatment by hydrogen peroxide, when used as an independent treatment, did not show significant efficacy in reducing the NOM content. Water treatment by ozone proved to be very effective in eliminating NOM and reducing the content of DBP precursors in all tested water matrices, as a result of the reduction of NOM reactivity to the formation of these DBPs. Reduction of NOM content in water during treatment increased with increasing the applied dose of ozone, with the best results achieved at the highest dosage of 3.0 mg O₃/mg DOC (up to 32% DOC, 92% UV₂₅₄ synthetic matrix, up to 17% DOC, 76% UV₂₅₄ Kikinda, up to 15% DOC and 66% UV₂₅₄ Temerin). In the synthetic matrix the highest reduction in PFTHM (76%) and PFHAA (by 80%) compared to raw water content was achieved at a dosage of 1.0 mg O₃/mg DOC. The highest reduction in PFTHM (38%) and PFHAA (42%) in Kikinda water was achieved at a dose of 3.0 mg O₃/mg DOC. In Temerin water, the highest reduction in PFTHM (27%) was at a dose of 3.0 mg O₃/mg DOC, while the dose of 1.0 mg O₃/mg DOC was best shown for removing PFHAA (by 54%). The content of the precursors of HKs and HANs (Temerin water) was very low after treatment. Water treatment by ozone led to the formation of DBPs with more substituted bromine atoms, while in waters with a mean bromide content (50 µg Br⁻/L) led to bromate formation.

Combination of ozonation with UV irradiation can greatly accelerate the effectiveness of NOM removal achieved by the use of ozonation alone. The highest reduction in NOM content in the synthetic matrix (by 85% DOC, 98% UV₂₅₄ and 87% SUVA), in Kikinda water (by 23% DOC, 83% UV₂₅₄, 77% SUVA) and water from Temerin (by 15% DOC, 80% UV₂₅₄ and 75% SUVA), compared to the values in raw water, was achieved at the highest dose of 3.0 mg O₃/mg DOC and 6000 mJ/cm². The efficiency of the process was growing in the waters where NOM predominates of hydrophobicity. Although the O₃/UV process achieved a high degree of reduction in PFTHM in the synthetic matrix the ozonation (1.0 mg O₃/mg DOC) was proved as more efficient, while the highest reduction in PFHAA (82%) was achieved at a ozone dose of 1.0 mg O₃/mg DOC and UV irradiation of 6000 mJ/cm². In the water from Temerin, in case to removal of precursors of THM and HAA, ozonation was proved to be an optimal process. High alkalinity of natural waters inhibits the radical mechanism during AOP and favors NOM oxidation with molecular ozone. HKs precursors were formed at very low concentrations and their content did not vary significantly during the treatment. In natural matrices during the AOP at a ozone dose of 3.0 mg O₃/mgDOC, HANs were formed, however, there was no clear trend with increasing UV irradiation. The treatment contributed to the formation of brominated THM species, while during the AOPs, brominated HANs were formed at the maximum dose of ozone of 3.0 mg O₃/mg DOC.

The largest decrease in NOM content by the combination of oxidation with H₂O₂ and UV irradiation in the synthetic matrix (for up to 17% DOC, 70% UV₂₅₄), in Kikinda water (up to 22% DOC, 53% UV₂₅₄), and water from Temerin (7% DOC, 68% UV₂₅₄), compared to the values in raw water, were obtained at a dose of H₂O₂ and UV irradiation of 3.0 mg O₃/mg DOC and 6000 mJ/cm². The highest PFTHM reduction of 54% in the synthetic matrix was achieved at a dosage of 1.0 mg H₂O₂/mg DOC and 6000 mJ/cm², while a decrease in PFHAA (35%) was achieved using a dose of hydrogen peroxide and UV irradiation of 1.0 mg H₂O₂/mg DOC and 3000 mJ/cm². In the water from Kikinda, the H₂O₂/UV process did not significantly affect on the THM precursors content, while the highest reduction in PFHAA (35%) was achieved at a dose of 3.0 mg H₂O₂/mg DOC and 600 mJ/cm². The H₂O₂/UV process led to a decrease in PFTHM in the Temerin water by 74% at a dose of 3.0 mg H₂O₂/mg DOC and 600 mJ/cm², whereas the treatment applied had no significant effect on PFHAA. HKs precursors were detected in synthetic matrix and the Temerin water at low concentrations. In the water after the AOP at a dose of 3.0 mg H₂O₂/mg DOC of hydrogen peroxide, HANs and chloropicrin were formed. The applied treatment led to the formation of brominated DBPs.

All the results obtained during the research indicate the necessity of optimization the process in the treatment of the examined water matrices and determination of the optimal process taking into account the characteristics of raw water and the efficiency to be achieved. By combining two or more conventional treatments and optimizing the reaction conditions, high NOM removal efficiency can be achieved, as well as removal of the targeted precursor material of the selected DBPs, but the treatment of ozone water at a dose of 1.0 mg O₃/mg DOC was proved to be an optimal process.

A

Accepted by the Scientific Board on: 26.2.2018.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

Chairman: Dr Aleksandra Tubić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Jasmina Agbaba, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, advisor

Member: Dr Jelena Molnar-Jazić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr Slavica Ražić, Full Professor, Faculty of Pharmacy, Belgrade

Member: Dr Sanja Panić, Research Associate, Faculty of Technology, Novi Sad