



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



Jelena Molnar

**EFEKTI ODABRANIH UNAPREĐENIH PROCESA  
OKSIDACIJE I KOAGULACIJE NA SADRŽAJ PRIRODNIH  
ORGANSKIH MATERIJU U VODI**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2011. godina

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

*Na prvom mestu bih želela da se zahvalim Prof. dr Boži Dalmaciji što mi je omogućio izradu doktorske disertacije i prihvatio me od samog početka kao deo svog tima, kao i na pomoći koju mi je tokom rada pružio.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mentorki Prof. dr Jasmini Agbabi na pomoći kako pri planiranju eksperimenta, tako i prilikom izrade ove doktorske disertacije, kao i na razumevanju i svim korisnim savetima koji su mi pomogli tokom dosadašnjeg rada.*

*Prof dr. Miletu Klašnji se zahvaljujem na iskazanom interesovanju i podršci prilikom pisanja disertacije.*

*Sa velikim zadovoljstvom želim da se zahvalim i svim kolegama iz Laboratorije za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, majci Zlati i ocu Julijanu, kao i svojim najbližima na nesebičnoj pomoći, podršci i razumevanju koju su mi pružili tokom celokupnog školovanja, a posebno u periodu izrade disertacije.*

## LISTA SKRAĆENICA KORIŠTENIH U RADU

<b>AOPs</b>	Unapređeni procesi oksidacije (eng. <i>advanced oxidation processes</i> )
<b>BDOC</b>	Biorazgradivi rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>biodegradable dissolved organic carbon</i> )
<b>CP</b>	Hlorpikrin
<b>DBPs</b>	Dezinfekcioni nusprodukti (eng. <i>disinfection by-products</i> )
<b>DOC</b>	Rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>dissolved organic carbon</i> )
<b>DON</b>	Rastvoreni organski azot (eng. <i>dissolved organic nitrogen</i> )
<b>EDBP</b>	Dezinfekcioni nusproizvodi „u razvoju“ (eng. <i>emerging disinfection by-products</i> )
<b>FA</b>	Fulvinska kiselina (eng. <i>fulvic acid</i> )
<b>FAF</b>	Frakcija fulvinske kiseline (eng. <i>fulvic acid fraction</i> )
<b>HA</b>	Huminska kiselina (eng. <i>humic acid</i> )
<b>HAF</b>	Frakcija huminske kiseline (eng. <i>humic acid fraction</i> )
<b>HAA</b>	Halosirćetne kiseline (eng. <i>haloacetic acids</i> )
<b>HAN</b>	Haloacetonitrili
<b>HK</b>	Haloketoni
<b>HNM</b>	Halonitrometani
<b>HPI-A</b>	Hidrofilna kiselna frakcija (eng. <i>hydrophilic acid fraction</i> )
<b>HPI-NA</b>	Hidrofilna nekiselna frakcija (eng. <i>hydrophilic non-acid fraction</i> )
<b>HPO-A</b>	Hidrofobna frakcija (eng. <i>hydrophobic acid fraction</i> )
<b>HPSEC</b>	Gel hromatografija visokih performansi (eng. <i>high-performance size exclusion chromatography</i> )
<b>MDL</b>	Granica detekcije metode (eng. <i>method detection limit</i> )
<b>POM</b>	Prirodne organske materije
<b>PFBCAA</b>	Potencijal formiranja bromhlorsirćetne kiseline
<b>PFBCAN</b>	Potencijal formiranja bromhloracetonitrila
<b>PFBR</b>	Potencijal formiranja bromoforma
<b>PFBDHM</b>	Potencijal formiranja bromdihlormetana
<b>PFBCP</b>	Potencijal formiranja hlorpikrina
<b>PFDBAA</b>	Potencijal formiranja dibromsirćetne kiseline
<b>PFDBAN</b>	Potencijal formiranja dibromacetonitrila
<b>PFDBHM</b>	Potencijal formiranja dibromhlormetana
<b>PFDCAA</b>	Potencijal formiranja dihlorsirćetne kiseline
<b>PFDCAN</b>	Potencijal formiranja dihloracetonitrila
<b>PFDCP</b>	Potencijal formiranja dihlorpropanona
<b>PFHAA</b>	Potencijal formiranja halosirćetnih kiselina
<b>PFHL</b>	Potencijal formiranja hloroforma
<b>PFMBAA</b>	Potencijal formiranja monobromsirćetne kiseline
<b>PFMCAA</b>	Potencijal formiranja monohlorsirćetne kiseline
<b>PFTCAA</b>	Potencijal formiranja trihlorsirćetne kiseline
<b>PFTCAN</b>	Potencijal formiranja trihloracetonitrila
<b>PFTCP</b>	Potencijal formiranja trihlorpropanona
<b>PFTHM</b>	Potencijal formiranja trihalometana

<b>PQL</b>	Granica kvantitacije metode
<b>SUVA</b>	Specifična UV apsorbancija
<b>THM</b>	Trihalometani
<b>TOC</b>	Ukupni organski ugljenik (eng. <i>total organic carbon</i> )
<b>USEPA</b>	Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. <i>US Environmental Protection Agency</i> )
<b>UV<sub>254</sub></b>	UV apsorbancija na 254 nm
<b>WHO</b>	Svetska zdravstvena organizacija (eng. <i>World Health Organization</i> )

## SADRŽAJ

<b>1.</b>	<b>UVOD</b>	5
<b>2.</b>	<b>PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE U VODI</b>	7
2.1.	OSOBI NE I SASTAV POM	8
2.1.1.	Određivanje sadržaja i karakterizacija POM	11
2.2.	UTICAJ POM NA KVALITET VODE ZA PIĆE	14
<b>3.</b>	<b>PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE KAO PREKURSORI DEZINFEKCI ONIH NUSPROIZVODA</b>	15
3.1.	OSNOVNI MEHANIZMI FORMIRANJA DBP	16
3.2.	DEZINFEKCI ONI NUSPROIZVODI – TOKSIKOLOGIJA I ZAKONSKA REGULATIVA	18
3.2.1.	Toksičnost odabrani h dezinfekcionih nusprodukata	21
<b>4.</b>	<b>UKLANJANJE PRIRODNI H ORGANSKI H MATERIJA IZ VODE PRIMENOM ODABRANI H FIZIČKO-HEMIJSKI H PROCESA</b>	25
4.1.	KOAGULACIJA I FLOKULACIJA	26
4.2.	FENTON PROCES	30
4.3.	OZON I UNAPREĐENI OKSIDACIONI PROCESI NA BAZI OZONA	34
4.3.1.	Ozonizacija	34
4.3.1.1.	<i>Hemija ozona u vodenom rastvoru</i>	34
4.3.1.2.	<i>Oksidacija POM primenom ozona</i>	37
4.3.2.	Unapređeni procesi oksidacije zasnovani na primeni ozona	39
4.3.2.1.	<i>Kombinacija ozona sa vodonik-peroksidom</i>	40
4.3.2.2.	<i>Katalitička ozonizacija primenom TiO<sub>2</sub></i>	43
<b>5.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	50
5.1.	PLAN EKSPERIMENTA	50

5.1.1.	Ispitivanje efekata odabranih AOPs-a na sadržaj POM u vodi	52
5.1.1.1.	<i>Fenton proces</i>	52
5.1.1.2.	<i>Ozonizacija</i>	53
5.1.1.3.	<i>TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija</i>	53
5.1.1.4.	<i>Perokson proces</i>	53
5.1.1.5.	<i>TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces</i>	53
5.1.2.	Ispitivanje efekata odabranih AOPs-a i koagulacije na sadržaj POM u vodi	54
5.1.2.1.	<i>Koagulacija i flokulacija</i>	54
5.2.	TEHNIKA RADA	54
5.2.1.	Određivanje sadržaja prirodnih organskih materija	54
5.2.2.	Karakterizacija prirodnih organskih materija frakcionisanjem	55
5.2.3.	Određivanje potencijala formiranja dezinfekcionih nusprodukata	57
5.2.4.	Određivanje koncentracije ozona u vodi i aktivnog hlora u rastvoru hipohlorita	58
5.2.5.	Određivanje ostalih hemijskih parametara	58
<b>6.</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA</b>	60
6.1.	SADRŽAJ I KARAKTERISTIKE POM U PRIRODNOM I SINTETIČKOM MATRIKSU	60
6.2.	ISPITIVANJE EFIKASNOSTI FENTON PROCESA NA PROMENU SADRŽAJA POM U VODI	65
6.2.1.	Određivanje optimalne pH vrednosti	65
6.2.2.	Efekat brzine mešanja i reakcionog vremena na efikasnost Fenton procesa	66
6.2.3.	Efekat početne koncentracije [Fe <sup>2+</sup> ] i [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] na efikasnost Fenton procesa	68
6.2.3.1.	<i>Efekat početne koncentracije [Fe<sup>2+</sup>] i [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] na sadržaj DOC i UV<sub>254</sub></i>	68
6.2.3.2.	<i>Efekat početne koncentracije [Fe<sup>2+</sup>] i [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] na sadržaj prekursorskog</i>	70

<i>materijala dezinfekcionih nusprodukata hlorisanja</i>		
6.3.	ISPITIVANJE UTICAJA OZONIZACIJE I $TiO_2$ -KATALIZOVANE OZONIZACIJE NA SADRŽAJ I STRUKTURU POM	75
6.3.1.	Uticaj procesa ozonizacije i $TiO_2-O_3$ na sadržaj i strukturu POM	75
6.3.2.	Uticaj procesa ozonizacije i $TiO_2-O_3$ na sadržaj i strukturu prekursora dezinfekcionih nusprodukata hlora	89
6.3.2.1.	<i>Uticaj procesa ozonizacije i <math>TiO_2-O_3</math> na sadržaj i strukturu prekursora trihalometana</i>	89
6.3.2.2.	<i>Uticaj procesa ozonizacije i <math>TiO_2-O_3</math> na sadržaj i strukturu prekursora halosirćetnih kiselina</i>	98
6.3.2.3.	<i>Uticaj procesa ozonizacije i <math>TiO_2-O_3</math> na sadržaj i strukturu prekursora haloacetonitrila</i>	106
6.3.2.4.	<i>Uticaj procesa ozonizacije i <math>TiO_2-O_3</math> na sadržaj i strukturu prekursora hlorpikrina i haloketona</i>	112
6.3.4.	Ozonizacija i $TiO_2-O_3$ u kiseloj i baznoj sredini –poređenje uticaja procesa na sadržaj i strukturu POM	118
6.4.	ISPITIVANJE UTICAJA PEROKSON PROCESA I $TiO_2-O_3/H_2O_2$ PROCESA NA SADRŽAJ I STRUKTURU POM	120
6.4.1.	Efekti perokson procesa i $TiO_2-O_3/H_2O_2$ procesa na sadržaj i strukturu POM	120
6.4.2.	Efekti perokson procesa i $TiO_2-O_3/H_2O_2$ procesa na sadržaj i strukturu prekursora DBP	125
6.4.2.1.	<i>Efekti perokson procesa i <math>TiO_2-O_3/H_2O_2</math> procesa na sadržaj i strukturu prekursora trihalometana</i>	125
6.4.2.2.	<i>Efekti perokson procesa i <math>TiO_2-O_3/H_2O_2</math> procesa na sadržaj i strukturu prekursora halosirćetnih kiselina</i>	128
6.4.2.3.	<i>Efekti perokson procesa i <math>TiO_2-O_3/H_2O_2</math> procesa na sadržaj i strukturu prekursora haloacetonirila, hlorpikrina i haloketona</i>	131
6.5.	ISPITIVANJE UTICAJA PRIMENE OZONIZACIJE I $TiO_2-O_3$ PROCESA	137

<b>KAO PREDTRETMANA NA EFIKASNOST UKLANJANJA POM</b>	
<b>PROCESIMA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE</b>	
6.5.1. Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM	137
6.5.1.1. <i>Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj ukupnih organskih materija</i>	137
6.5.1.2. <i>Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora DBP</i>	140
6.5.2. Uticaj primene ozona i $TiO_2-O_3$ procesa u predtretmanu na efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije sa $FeCl_3$	147
6.5.2.1. <i>Uticaj ozonizacije i <math>TiO_2-O_3</math> procesa u predtretmanu na efikasnost uklanjanja ukupnih organskih materija procesom koagulacije sa <math>FeCl_3</math></i>	147
6.5.2.2. <i>Uticaj ozonizacije i <math>TiO_2-O_3</math> procesa u predtretmanu na efikasnost uklanjanja prekursora DBP procesom koagulacije sa <math>FeCl_3</math></i>	150
<b>7. ZAKLJUČAK</b>	159
<b>8. LITERATURA</b>	164
<b>PRILOG</b>	176



## 1. UVOD

Priprema vode za piće je veoma kompleksna oblast u kojoj je angažovan značajan deo naučnih i stručnih potencijala u svetu. Sve veći zahtevi u pogledu kvaliteta i kvantiteta vode za piće s jedne, i sve zagađeniji resursi voda s druge strane uslovljavaju intenzivna istraživanja u ovoj oblasti u poslednje dve decenije. U traženju adekvatnog rešenja u obezbeđivanju dovoljne količine kvalitetne vode za piće permanentno se istražuje, ispituju se procesi pripreme vode, inoviraju se stare i uvode nove tehnologije. Poseban problem za ove tehnologije danas pored velikog broja raznovrsnih mikropolutanata predstavljaju i prirodne organske materije (POM), koje je teško ukloniti.

POM nastaju kao rezultat interakcija između hidrološkog ciklusa, biosfere i geosfere. Ove interakcije su odgovorne za raznolikost prirode POM različitih vodnih tela, pri čemu se generalno može reći da POM predstavljaju kompleksnu smešu organskog materijala, čiji su glavni konstituenti huminske i fulvinske kiseline, hidrofилne kiseline, proteini, lipidi, ugljeni hidrati i aminokiseline. Prisustvo POM ima negativan uticaj na kvalitet vode usled toga što POM daju vodi specifičnu boju, miris i ukus; pokazuju tendencije ka vezivanju i transportu organskih i neorganskih kontaminanata; pogodan su supstrat za rast i razvoj mikroorganizama.

Najveći problem današnjice koji je u vezi sa prisustvom POM u vodama koje se koriste kao izvorišta vode za piće jeste formiranje velikog broja dezinfekcionih nusprodukata (DBP). Paleta DBP koji se mogu formirati je toliko velika, da se još uvek ne znaju strukture svih koja mogu nastatati, kao ni eventualni toksični uticaji na zdravlje ljudi. U najzastupljenije i najviše ispitane DBP ubrajaju se trihalometani (THM) i halosirćetne kiseline (HAA). Podaci o reaktivnosti organskog ugljenika sa hlorom kada je u pitanju formiranje azotnih i kiseoničnih DBP, koji su toksičniji od THM, iako su prisutni u znatno nižim koncentracijama, su još uvek limitirani. U novije grupe dezinfekcionih nusprodukata „u razvoju“, koji se smatraju visoko prioritetnim DBP, ubrajaju se halonitrometani (HNM), jodo-trihalometani (I-THM), haloacetonitrili (HAN), halo ketoni (HK), hlorpikrin (CP), haloamini i analozi 3-hloro-4-(dihlormetil)-5-hidroksil-2(5H)-furanona (MX).

Zbog svih navedenih negativnih uticaja koji se mogu javiti usled prisustva POM, njihov sadržaj se mora minimizirati tokom tretmana vode za piće. Usled varijacija u strukturi POM svakog vodenog matriksa, kao i sezonskih varijacija, potrebno je sprovesti opsežna ispitivanja mogućnosti njihovog uklanjanja, za svaki specifični lokalitet ponaosob, a u zavisnosti od karakteristika u vodi prisutnih organskih materija.

Primenom konvencionalnih tehnologija, kao što su koagulacija i flokulacija, adsorpcija na aktivnim ugljevima, POM se mogu ukloniti do određenog stepena. Međutim, kako bi se POM uklonile u što većoj meri, tokom poslednje decenije razvoj hemijskog tretmana vode išao je u pravcu razvoja i optimizacije velikog broja oksidacionih procesa, poznatih pod zajedničkim nazivom unapređeni procesi oksidacije (eng. *Advanced oxidation processes, AOPs*). Osnovna karakteristika svih unapređenih procesa oksidacije je generisanje hidroksil radikala, kao najjačih oksidacionih vrsta, koji vode oksidaciji ili čak i mineralizaciji organskih molekula. U tretmanu vode za piće oksidacioni procesi se najčešće primenjuju u vidu predtratanja i mogu se kombinovati sa drugim fizičko-hemijskim procesima.

Jedan od unapređenih procesa oksidacije koji je pronašao svoju primenu i u procesu pripreme vode za piće, za tretman voda bogatih prirodnim organskim materijama jeste proces sa Fentonovim reagensom. Tokom Fenton procesa, hidroksil radikali se generišu katalitičkom dekompozicijom vodonik-peroksida u prisustvu jona gvožđa u kiselj sredini. Stoga se uklanjanje organskih materija primenom Fentonovog reagensa odigrava oksidacijom, koagulacijom i precipitacijom.

Veliki deo unapređenih procesa oksidacije zasniva se na primeni ozona. Primena ozona u tretmanu vode za piće posledica je pooštavanja zahteva u pogledu kvaliteta vode prvenstveno sa aspekta sadržaja dezinfekcionih nusprodukata. Pored selektivnog uklanjanja prekursora dezinfekcionih nusproizvoda, ozon se može primenjivati i za dezinfekciju, oksidaciju gvožđa i mangana, dekolizaciju, uklanjanje jedinjenja koja vodi daju miris i ukus, kao i za unapređivanje procesa koagulacije i flokulacije. Performanse procesa sa ozonom, odn. generisanje radikalskih lančanih reakcija, mogu se unaprediti podešavanjem odgovarajuće pH vrednosti vode, dodatkom katalizatora ili vodonik-peroksida.

Uvođenje različitih metalnih oksida kao katalizatora poslednjih godina se primenjuje u cilju redukcije prekursora dezinfekcionih nusproizvoda. Predloženi reakcioni mehanizmi ukazali su na mogućnost generisanja hidroksil radikala dekompozicijom ozona na površini katalizatora, kao i mogućnost uklanjanja organskih materija sorpcijom na površini katalizatora. Najviše ispitan i najsuperiorniji katalizator u procesima „heterogene katalitičke ozonizacije“ je  $\text{TiO}_2$ . Kombinovanje ozona sa vodonik-peroksidom ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , perokson proces) predstavlja još jedan od načina da se inicira razlaganje ozona i formiraju visoko reaktivni hidroksil radikali. Pored navedenih procesa koje podrazumevaju primenu ozona, generisanje hidroksil radikala moguće je unaprediti i simultanim kombinovanjem katalizatora i vodonik-peroksida.

Kada se primenjuju unapređeni procesi oksidacije potrebno je naglasiti da njihova efikasnost u velikoj meri zavisi od karakteristika vodenog matriksa koji je podvrgnut tretmanu. Imajući u vidu, da u prirodnim vodama postoje jedinjenja koja mogu da deluju kao inicijatori, promotori ili inhibitori radikalskog lančanog procesa, potrebno je za svaki pojedinačni slučaj ispitati i optimizovati uslove procesa.

Cilj ove doktorske disertacije bio je:

- da se u laboratorijskim uslovima ispituju efekti primene odabranih unapređenih procesa oksidacije i to: Fenton procesa, ozonizacije,  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije ( $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ ), perokson procesa ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa, kao i konvencionalne koagulacije, na sadržaj i strukturu prirodnih organskih materija u vodi;
- da se ispituju efekti kombinovane primene odabranih oksidacionih procesa (ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ ) i koagulacije na sadržaj i strukturu POM u vodi;
- da se karakterizacijom POM, pre i nakon procesa unapređene oksidacije i koagulacije stekne uvid o ponašanju različitih struktura POM u procesu tretmana vode za piće, kao i njihovoj podložnosti oksidaciji i koagulaciji.

Ispitivanja su vršena na sirovoj podzemnoj vodi sa teritorije srednjeg Banata, kao realnom prirodnom matriksu i komercijalnoj huminskoj kiselini (model supstance POM), kao sintetičkom matriksu. Kroz navedena istraživanja bilo je moguće utvrditi uticaj različitih doza oksidacionih sredstava i reakcionih uslova (kao što su pH vrednost, reakciono vreme i dr.) na stepen i mehanizam uklanjanja POM i prekursorskog materijala odabranih dezinfekcionih nusprodukata (trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetanitrila, hlorpikrina i haloetona) i definisati najefikasniji tretman za uklanjanje POM. Takođe je omogućeno utvrđivanje uticaja strukturnih karakteristika POM na potencijal formiranja dezinfekcionih nusprodukata hlorisanja i definisanje mogućnosti ciljanog uklanjanja određenih frakcija POM ispitivanim procesima, a u cilju minimiziranja formiranja DBP koji su štetni po zdravlje ljudi.

## 2. PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE U VODI

Prirodne organske materije (POM) se mogu definisati kao kompleksan matriks organskog materijala koji je prisutan u svim vrstama prirodnih voda, kako površinskim, tako i u podzemnim. Kao posledica interakcija koje se u prirodi odvijaju između hidrološkog ciklusa i biosfere i geosfere javlja se prisustvo POM u potencijalnim izvoristima vode za piće. Stoga se generalno može reći da se sadržaj i karakteristike POM značajno razlikuju u zavisnosti od porekla i zavise od biogeohemijskih ciklusa koji vladaju u životnoj sredini na određenom lokalitetu (*Fabris i sar., 2008*). Uobičajen sadržaj rastvorenog organskog ugljenika (eng. *dissolved organic carbon*, DOC) u prirodnim vodama iznosi od 1-60 mg/L (*Xenopoulos i sar., 2003*).

Organske materije prirodnog porekla se u vodama mogu naći u rastvorenom obliku, obliku koloida ili nerastvorenih čestičnih materija. Čestična organska materija podrazumeva bakterije, plankton i minerale obložene organskim materijama. Rastvorena organska materija i POM u obliku koloida čine dominantnu frakciju organske materije u prirodnim vodama i prevashodno su prisutne u obliku neživih molekula i makromolekula kao što su huminske materije, lignini, tanini, ugljeni hidrati, aminokiseline, proteini, masne kiseline (*Leenheer i Croué, 2003*). Najveći procentualni udeo u prirodnim organskim materijama imaju huminske materije, 80-95%, dok 5-20% čine ugljeni hidrati, proteini, masne kiseline, fenoli, steroli, ugljovodonici, urea, porfirini i ostala organska jedinjenja (*Gjesing, 1998*). Proces njihovog nastanka je dugotrajan i odvija se zahvaljujući mikrobiološkoj aktivnosti i abiogenim procesima.

Paleta organskih jedinjenja koja ulaze u strukturu POM može značajno varirati i sezonski kao posledica spiranja kišom, topljenja snega, poplava i suša (*Sharp i sar., 2006a,b; Smith i Kamal, 2009*). Poplave i suše su glavni činioci klimatskih promena koji imaju veliki uticaj na kvalitet i dostupnost vode. *Delpla i sar. (2009)* su ukazali da su ove promene glavni uzročnici povećanja količine POM prvenstveno u površinskim vodama, kao i promene njihovog sastava POM, što je i zabeleženo na brojnim lokacijama u svetu u poslednjih 20 godina (*Eikebrokk i sar., 2004; Worrall i Burt, 2009*). U slučaju podzemnih voda, sadržaj POM iznosi uglavnom do 20 mg/L DOC, pri čemu je srednja vrednost u jednoj studiji za 100 podzemnih voda bila 1,2 mg/l DOC (*Ivančev-Tumbas, 2002*).

Organske materije u vodi imaju važnu ulogu u biogeohemijskim ciklusima budući da se ponašaju kao donori ili akceptori protona. Kao puferi, utiču na transport i degradaciju različitih polutanata. Takođe, učestvuju u reakcijama taloženja i rastvaranja metala i minerala. Rastvorena i suspendovana organska materija utiče i na dostupnost nutrijenata i služi kao supstrat za razvoj mikroorganizama (*Murray i Parsons, 2004*). Više autora je uočilo značaj POM u mobilizaciji hidrofobnih organskih jedinjenja, metala i radionuklida (*Schmitt i sar., 2003; Pallier i sar., 2010*). Većina kontaminanata su samo prividno nepokretni u vodenim sistemima, jer interakcija sa organskim materijama rezultuje migracijom hidrofobnih supstanci u vodi izvan granica koje se očekuju na osnovu odnosa između strukture supstance i pokretljivosti u vodenoj sredini. Takođe, ove komponente su reaktivne supstance koje su potencijalni prekursori za formiranje oksidacionih nusproizvoda prilikom tretmana vode za piće (*Kleiser i Frimmel, 2000; Kim i Yu, 2007; Teksoy i sar., 2008; Matilainen i Sillanpää, 2010*).

## 2.1. OSOBINE I SASTAV POM

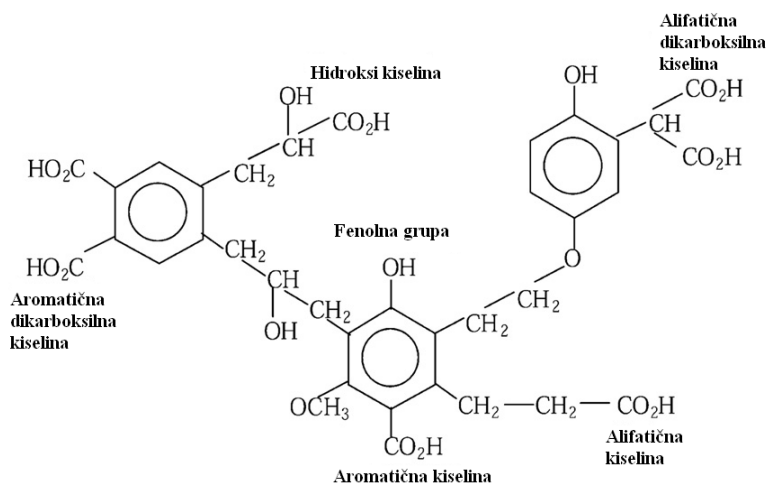
Mnoga pitanja u vezi sa poreklom i strukturom prirodnih organskih materija i pored dugogodišnjeg proučavanja nisu u dovoljnoj meri i na zadovoljavajući način razjašnjena.

Hipotetička razmatranja nastanka POM ukazuju na dugotrajnost i složenost njihovog formiranja od organske materije, koja je u velikoj meri otporna na razlaganje. Transformacija prekursora u huminske materije, humifikacija, odvija se usled aktivnosti mikroorganizama u zemljištu. Polazna jedinjenja u tom procesu su glavni konstituenti biljaka – lignin, celuloza i hemiceluloza (*Tan, 2003*), ali u znatnom iznosu se u sintezu uključuju i ugljenihidrati, proteini, fenoli, masti. Struktura i sastav nastalih produkata u velikoj meri zavise od lokaliteta formiranja budući da je mikrobijalna flora pod znatnim uticajem uslova staništa.

Iako se formiraju mikrobiološkom dekompozicijom biljnih i životinjskih tkiva, huminske materije su mnogo stabilniji molekuli od svojih prekursora. Ove naizgled visokomolekularne strukture huminskih supstanci su zapravo supramolekularne strukture sačinjene od malih bio-organskih vrsta (čije su molekulske mase manje od 1000 Da) povezanih slabim silama, kao što su *Van der Waalove* interakcije (*Piccolo, 2002*).

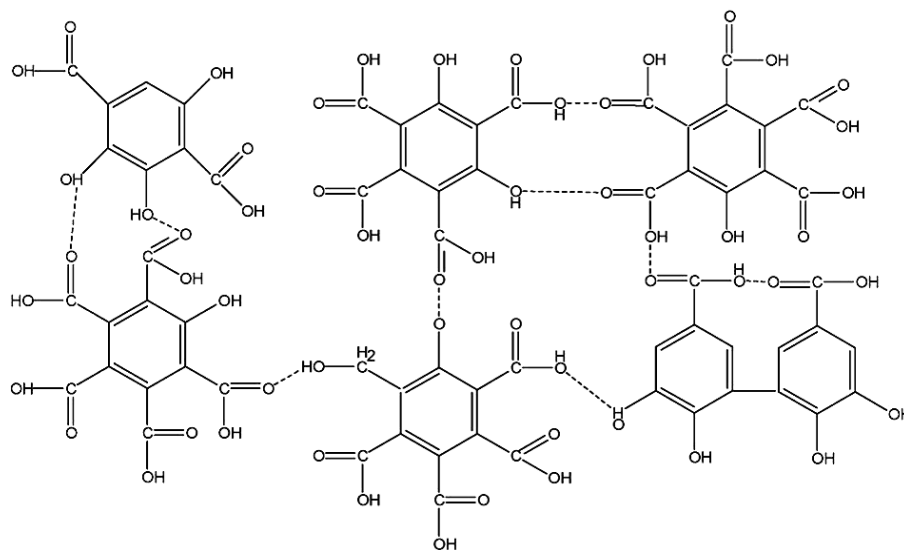
Huminske materije variraju u kompoziciji i strukturi, molekulskoj težini, broju i poziciji funkcionalnih grupa u zavisnosti od svog porekla i starosti organskog materijala. Uobičajena podela huminskih supstanci izvršena je na osnovu njihove rastvorljivosti u kiseljoj i baznoj sredini i svrstava ih u tri grupe: (*Vik i Eikebrokk, 1989; Domany i sar., 2002; Sutzkover-Gutman i sar., 2010*):

- **Huminske kiseline (HA)** – mogu se definisati kao supstance velikih molekulskih masa koje su rastvorljive u baznoj sredini, obično pri pH 10, ali koje se zakiseljavanjem na pH < 2 talože. Prosečna molekulska masa huminskih kiselina iznosi od 2000 Da do 5000 Da. U hemijskoj strukturi dominiraju fenolne grupe i dugi lanci karboksilnih masnih kiselina (C<sub>12</sub> – C<sub>18</sub>) i njihovih derivata, što je uzrok hidrofobnosti. Sadrže manji broj kiselih karboksilnih funkcionalnih grupa, što sve zajedno doprinosi njihovoj slabijoj rastvorljivosti u odnosu na fulvinske kiseline. Hipotetička molekularna struktura huminske kiseline prikazana je na slici 1, gde su označene najvažnije funkcionalne grupe za ove molekule (*Duan i Gregory, 2003*).



*Slika 1. Hipotetička molekulska struktura huminske kiseline (Duan i Georgy, 2003)*

- **Fulvinske kiseline (FA) ili fulvo kiseline** – nalaze se u rastvorenom obliku u vodi, pri svim pH vrednostima. Manjih su molekulske mase od huminskih kiselina i sa više hidrofilnih funkcionalnih grupa. Fulvinska kiselina sadrži manje i mnogo jače oksidovane jedinice u poređenju sa huminskom kiselinom, što se ogleda i u višem sadržaju kiseoničnih funkcionalnih grupa fulvinske kiseline. Stoga proizilazi i pretpostavka da su fulvinske kiseline verovatno oksidacioni produkti raspadanja huminskih kiselina. Prosečna molekulska masa fulvinskih kiselina iznosi oko 2000 Da sa prosečnom dužinom makromolekula oko 60 nm i prosečnim prečnikom od 2 nm. Predložena struktura fulvinske kiseline prikazana je na slici 2 (Fu i sar., 2006).



Slika 2. Predložena struktura fulvinske kiseline (Fu i sar., 2006)

- **Humini** – deo huminskih materija koji je potpuno nerastvorljiv u kiselinama i bazama. To je masa crne boje po mnogo čemu slična bitumenu. Rice i MacCarthy (1989) su nakon izolovanja iz rečnog sedimenta ustanovili da se humin sastoji od bitumena (26%), huminskih kiselina (11%), lipida (oko 2%), dok ostatak čini nerastvorni deo. Glavne komponente bitumena bile su n-alkani sa dugim alkil ostatkom ( $C_{14}$ - $C_{33}$ ) među kojima je dominantan  $C_{27}$ , dok su kao sporedne komponente nađene zasićene i nezasićene monokarbonske kiseline sa razgranatim nizom od 16-18 C-atoma.

Podela huminskih materija na huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin, kao deo heterogenog supramolekuskog sistema POM nije oštra usled varijacija u kiselosti i hidrofobnosti ovih molekula (Sutzkover-Gutman i sar., 2010).

Raznovrsnost i kompleksnost POM posledica je širokog spektra njihove starosti, porekla i uslova nastanka i velika je prepreka u karakterizaciji njihovih fizičkih i hemijskih osobina. Većina podataka kojima se raspolaže se odnosi na prosečne karakteristike i strukturu velike grupe komponenti raznovrsnih struktura i molekulske mase. Podaci o elementarnom sastavu, veličini i masi molekula, zastupljenosti funkcionalnih grupa, hidrofilitnosti i hidrofobnosti su dobijeni primenom različitih analitičkih metoda:

- **fizičko-hemijskih** (elementarna analiza, derivatizacija, termalno razlaganje, oksidativno i reduktivno razlaganje) (*Abbt-Braun i sar., 2004*)
- **spektroskopskih** (UV-VIS i IR spektroskopija, Furijeva transformaciona infracrvena spektroskopija i nuklearna magnetna rezonanca) (*Kim i Yu, 2005*) i
- **hromatografskih**, kao što je gel hromatografija visokih performansi (eng. *high-performance size exclusion chromatography*, HPSEC), čijom se primenom može odrediti tačna distribucija molekulsih masa POM (*Chow i sar., 2008; Korshin i sar., 2009*).

Karakterizacija POM prisutnih u vodi je pokazala da se sastoje od hidrofilnih i hidrofobnih jedinjenja (*Edzwald, 1993; Liang i Singer, 2003*). Hidrofobna frakcija se generalno posmatrano sastoji od huminskih supstanci sa visokim sadržajem aromatičnog ugljenika, fenolnih struktura i zasićenih dvostrukih veza (*Swietlik i sar., 2004*), dok hidrofilne POM sadrže alifatičan ugljenik i azotna jedinjenja, kao što su ugljenihidrati, šećeri i aminokiseline, masti, voskovi i smolaste materije, pigmenti i druge niskomolekularne orgaske strukture. Hidrofilna jedinjenja lako podležu mikrobiološkoj razgradnji te imaju kratak životni vek (*Seredynska-Sobecka i sar., 2006; Sutzkover-Gutman i sar., 2010*).

Hidrofilna i hidrofobna frakcija POM dele se na još tri podfrakcije u zavisnosti od toga da li sadrže kisele, bazne i neutralne komponente. U tabeli 1 prikazana je podela POM sa karakterističnim funkcionalnim grupama i jedinjenjima za svaku frakciju.

**Tabela 1.** Prirodne organske materije – frakcije i funkcionalne grupe (*Swietlik i sar., 2004*)

Frakcija	Klasa organskih jedinjenja	Literatura
<i>Hidrofobna kisela frakcija</i>	Zemljišna fulvinska kiselina, C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> alifatične karboksilne kiseline, aromatične karboksilne kiseline sa 1 ili 2 prstena, fenolne komponente sa 1 ili dva prstena	Aiken i sar. (1992), Marhaba i sar. (2000), Barber i sar. (2001)
<i>Hidrofobna bazna frakcija</i>	Aromatična jedinjenja sa 1 ili 2 prstena (izuzev piridina), proteinske supstance	Marhaba i sar. (2000), Barber i sar. (2001)
<i>Hidrofobna neutralna frakcija</i>	Smeša ugljovodonika, >C <sub>5</sub> alifatičnih alkohola, amidi, aldehidi, ketoni, estri, >C <sub>9</sub> alifatične karboksilne kiseline i amini, aromatične karboksilne kiseline sa više od 3 prstena i amini	Marhaba i sar. (2000), Barber i sar. (2001)
<i>Hidrofilna kisela frakcija</i>	Smeša hidroksi kiselina, <C <sub>5</sub> alifatične karboksilne kiseline, polifunkcionalne karboksilne kiseline	Aiken i sar. (1992), Marhaba i sar. (2000), Barber i sar. (2001)
<i>Hidrofilna bazna frakcija</i>	Piridin, amfoterni proteinski materijal (npr. alifatične amino kiseline, amino šećeri, <C <sub>9</sub> alifatični amini, peptidi i proteini)	Marhaba i sar. (2000), Barber i sar. (2001)
<i>Hidrofilna neutralna frakcija</i>	<C <sub>5</sub> alifatični alkoholi, polifunkcionalni alkoholi, alifatični amini kratkog lanca, amidi, aldehidi, ketoni, estri, ciklični amidi, polisaharidi i ugljeni hidrati.	Marhaba i sar. (2000), Barber i sar. (2001)

Podaci predstavljeni u tabeli 1 ukazuju da u prirodnim organskim materijama preovlađuju komponente sa funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik: karboksilne, fenolne hidroksilne, alkoholne hidroksilne, karbonilne, a moguće je i prisustvo i hinonskih i metoksi funkcionalnih grupa, zatim estarskih, etarskih i keto grupa. Elementarni sastav huminskih materija čini približno 40-60% ugljenik, 30-50% kiseonik, 4-5% vodonik, 1-4% azot, 1-2% sumpor i 0-0,3% fosfor (*Gaffney i sar., 1996, Sutzkover-Gutman i sar., 2010*). Površinsko naelektrisanje i reaktivnost huminskih supstanci potiče najvećim delom od funkcionalnih grupa aromatičnih i alifatičnih



struktura, u najvećoj meri od fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa (Gaffiney i sar., 1996; Duan i Gregory, 2003; Gutman i sar., 2010). Posledica prisustva različitih grupa u sastavu POM, je mogućnost da neki delovi molekula ovih materija budu hidrofilni, dok su drugi lipofilni delovi sposobni za vezivanje materija koje su inače nerastvorne u vodi.

Molekulska masa huminskih kiselina ih svrstava u koloidni opseg, te su iz tog razloga koncentracija huminskih materija, pH vrednost i jonska jačina parametri koji određuju koloidnu strukturu huminskih kiselina u vodama. Pri visokoj koncentraciji (>3,5 g/l), niskoj pH i visokoj jonskoj jačini (>0,05 M) huminske materije su koloidni nenaelektrisani molekuli. Pri niskoj koncentraciji, pH vrednosti većoj od 4 i maloj jonskoj jačini huminske materije se smatraju fleksibilnim linearnim anjonskim polielektrolitima.

Na osnovu svega navedenog može se uočiti da klasifikacija POM nije oštra, već se integralne strukture huminskih i nehuminskih supstanci međusobno prožimaju. Stoga je u cilju boljeg razumevanja ponašanja i transformacije POM kako u prirodnim uslovima, tako i tokom tretmana vode za piće, veoma korisno izvršiti karakterizaciju organskih materija.

### 2.1.1. Određivanje sadržaja i karakterizacija POM

Prirodne organske materije, kao izuzetno složeni konglomerati većeg broja molekula, razlikuju se od drugih organskih materija koje se mogu naći u vodi ili zemljištu, po tome što nemaju tačno definisanu strukturu, te stoga ne poseduju specifične fizičke i hemijske karakteristike (Steinberg, 2003). Heterogenost i kompleksnost sastava huminskih materija, kao i nedostaci u definisanju strukture, onemogućuju direktno određivanje koncentracija huminskih materija u vodi. Za tu svrhu se primenjuju indirektni parametri: ukupni organski ugljenik (eng. *total organic carbon*, TOC), rastvoreni organski ugljenik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC), UV apsorbanacija na 254 nm (UV<sub>254</sub>), boja, utrošak KMnO<sub>4</sub> za oksidaciju u kiseloj sredini i dr. Ovi parametri ne daju preciznu informaciju o kompoziciji organskog matriksa, imaju ograničenja jer predstavljaju surogat merenja i često su nespecifični, ali pružaju osnovu za predviđanje hemijske reaktivnosti i ponašanja POM u vodi (Volk i sar., 2000; Pei i sar., 2007).

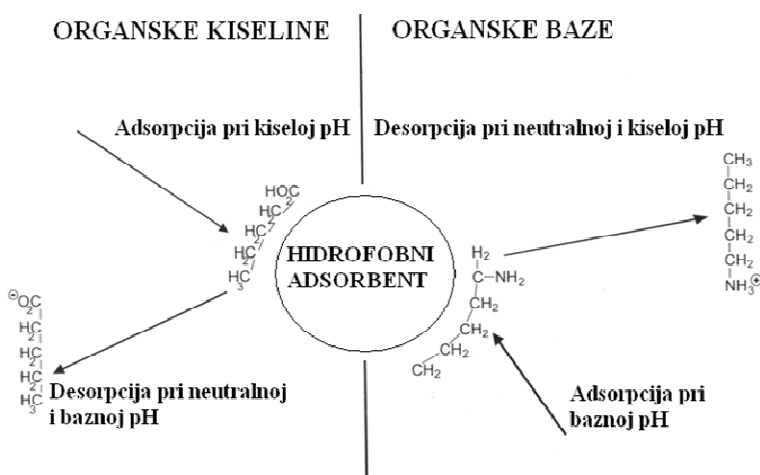
Jedan od najjednostavnijih pristupa za određivanje strukture, odnosno hidrofobnosti i hidrofилnosti POM jeste određivanje SUVA vrednosti (specifična UV apsorbanacija), koja je definisana kao UV apsorbanacija vodenog uzorka, merena na 254 nm i izražena u m<sup>-1</sup> po jediničnoj koncentraciji rastvorenih organskih materija izraženih u mg/L. Visoka SUVA vrednost (>4 Lm<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>) ukazuje da u strukturi POM preovlađuju hidrofobne, visokomolekularne organske materije, dok niska SUVA vrednost (<2 Lm<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup>) ukazuje da su u vodi prisutna hidrofилna organska jedinjenja, niskih molekulskih masa i sa malom gustinom naelektrisanja. SUVA vrednost u opsegu od 2-4 Lm<sup>-1</sup>mg<sup>-1</sup> ukazuje na smešu hidrofobnih i hidrofилnih POM različitih molekulskih masa (Edzvald i Tobiason, 1999; Sharp i sar., 2006a,b).

Danas se ovakav način karakterizacije POM često dopunjuje ili pak u potpunosti zamenjuje hemijskim frakcionisanjem primenom različitih vrsta smola, koje se često primenjuje i za razdvajanje i izolovanje specifičnih komponenti (npr. huminskih materija) iz rastvorene organske materije (Leenheer i Croué, 2003). Frakcionisanje predstavlja metod razdvajanja, pri čemu određena količina supstance biva podeljena na nekoliko faza (tzv. frakcija).

U proceduri izolovanja i frakcionisanja POM iz vode na hidrofobne i hidrofилne frakcije POM široko se primenjuju XAD smole (Marhaba i sar., 2003; Chen i sar., 2008; Fabris i sar., 2008). Proceduru izolovanja huminskih supstanci adsorpcijom na smolama prvi su razvili i opisali

Thurman i Malcolm (1981). Osnovni princip frakcionisanja akvatičnih huminskih materija zasnovan je na njihovoj različitoj rastvorljivosti u kiselinama i bazama. Pri tome, adsorpcija huminskih supstanci u organskom rastvoru na odgovarajuću hidrofobnu površinu zavisi isključivo od pH vrednosti sredine (Steinberg, 2003).

Pri kiselim uslovima, karboksilne grupe organskih kiselina (npr.  $-\text{COOH}$ ) ne disosuju i mogu se adsorbovati na fiksiranoj hidrofobnoj fazi (hidrofobna smola kao što je XAD), formirajući sloj na njenoj površini (slika 3). U kiselim uslovima organske baze se ne mogu adsorbovati na površinu hidrofobnog adsorbera budući da su bazne funkcionalne grupe, kao npr.  $-\text{NH}_2$  sada protonivane  $-\text{NH}_3^+$ . Organske baze se prve adsorbuju u neprotonovanoj sredini- baznoj sredini i pri neutralnoj pH vrednosti; organske kiseline disociraju i desorbuju se sa sorbenta. Hidrofilne komponente koje ne pripadaju huminskim materijama se gube ovom separacijom (Steinberg, 2003). Sve procedure koje primenjuju hemijsko frakcionisanje POM dalje su razvijane na osnovu opisanog mehanizma sorpcije i desorpcije organskih kiselina i baza (Marhaba i sar., 2003; Panyapinyopol i sar., 2005; Sharp i sar., 2006a,b; Chen i sar., 2008; Fabris i sar., 2008).



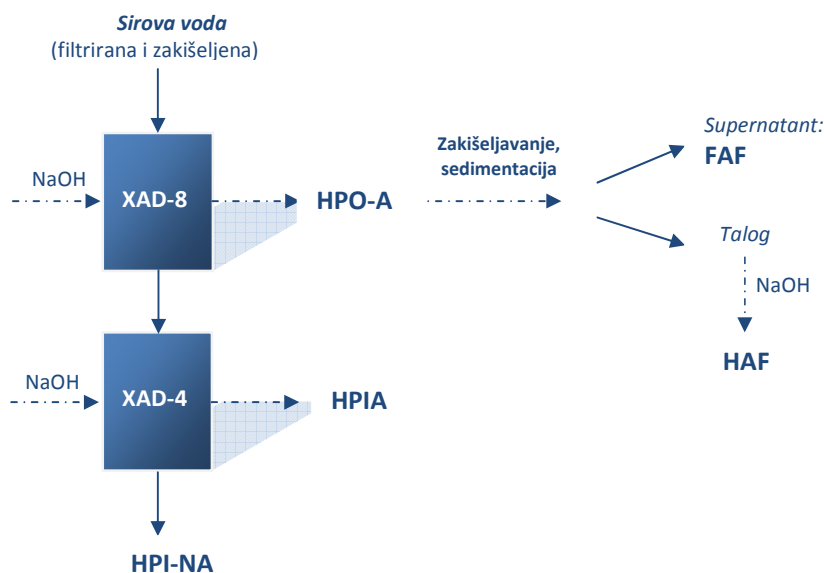
**Slika 3.** Efekti pH vrednosti sredine na jonizaciju i rastvorljivost adsorbovanih organskih kiselina i baza u strukturi POM (Steinberg, 2003)

Jedna od često primenjivanih procedura frakcionisanja POM primenom XAD smola, koju su modifikovali Goslan i sar. (2002), prikazana je na slici 4. Frakcionisanje rastvorene organske materije se vrši nakon filtracije vode kroz 0,45  $\mu\text{m}$  filter i zakišeljavanja na pH 2, propuštanjem kroz kolonu sa ispunom od XAD-8 smole. Eluat sa XAD-8 smole (hidrofobna kisela frakcija, HPO-A) može se razdvojiti na fulvinsku (FAF) i huminsku (HAF) frakciju pri pH 1. Na pH 1 rastvorena frakcija je fulvinska kiselina, a precipitat je huminska kiselina koja se odvaja centrifugiranjem. Nakon propuštanja kroz ispunu sa XAD-8 smolom, vrši se propuštanje uzorka vode kroz kolonu sa ispunom XAD-4 smole. Eluiranjem pomoću NaOH dobija se hidrofilna kisela frakcija (HPI-A). Frakcija koja zaostaje nakon propuštanja kroz smole je nekisela hidrofilna frakcija (HPI-NA).



Frakcije POM koje se dobijaju pomoću XAD-8/XAD-4 smola mogu se definisati na sledeći način (Aiken i sar., 1992):

- **Hidrofobna frakcija** – deo rastvorenog organskog ugljenika koji se adsorbuje na XAD-8 smoli pri pH 2 i biva eluiran na pH 13. Ova frakcija može da sadrži alifatične karboksilne kiseline koje sadrže od 5-9 ugljenikovih atoma, aromatične karboksilne kiseline sa jednim ili dva prstena, fenole sa jednim ili dva prstena i akvatične huminske supstance.
- **Hidrofilna frakcija** – deo DOC koji se dobija nakon propuštanja kroz XAD-8 smolu na pH 2 i sorbovanja na XAD-4 smoli, a eluira na pH 13. Ova frakcija može da sadrži organske kiseline i alifatične kiseline koje sadrže 5 ili manje ugljenikovih atoma.



**Slika 4.** Šema frakcionisanja prirodnih organskih materija (HPO-A – hidrofobna frakcija; FAF- frakcija fulvinske kiseline; HAF- frakcija huminske kiseline; HPI-A- hidrofilna kisela frakcija; HPI-NA- hidrofilna nekisela frakcija) (prema metodi Goslan i sar., 2002)

Iako je veliki broj autora (Marhaba i sar., 2000; Barber i sar., 2001; Kim i Yu, 2005) ukazao na razvoj i unapređivanje metoda frakcionisanja POM primenom različitih katjonskih i anjonskih smola, generalno se može reći da se frakcionisanje POM vrši na osnovu funkcionalnih grupa i dužine lanca organskih molekula. Osnovni nedostatak procesa frakcionisanja je taj što se promenom pH vrednosti vode tokom frakcionisanja može narušiti nativna struktura POM do određenog stepena. Međutim, ove relativno jednostavne procedure mogu pružiti informacije o strukturi POM, što je za tretman vode veoma značajno za ispitivanje mehanizma delovanja različitih procesa na strukturu POM, kao i za odabir odgovarajućih tehnologija za njihovo uklanjanje.

## 2.2. UTICAJ POM NA KVALITET VODE ZA PIĆE

Uticao prirodni organskih materija na kvalitet vode za piće je višestruk. Njihovo prisustvo direktno određuje vrednosti parametara kvaliteta vode za piće i utiče na odabir tehnologije njene pripreme.

Pre svega POM menjaju organoleptičke osobine vode dajući joj specifičnu obojenost usled toga što su i same obojene (braon-žute), kao i specifičan (neprijatan) miris i ukus (Agbaba, 2002).

Zbog sposobnosti kompleksiranja različitih metala mogu da utiču na kvalitet vode u smislu biodostupnosti ovih neorganskih vrsta (aluminijum, teški metali). Njihovo prisustvo u vodi može izazvati probleme sa korozijom, a sposobnost kompleksiranja može da sakrije i prisustvo opasnih toksičnih materija u vodi, kao što su neki pesticidi ili poliaromatični ugljovodoni.

Kao organski supstrat predstavljaju pogodan supstrat za rast i razvoj mikroorganizama. Reaguju sa svim dezinfektantima koji se primenjuju u tretmanu vode za piće, redukujući njihovo baktericidno delovanje, što može izazvati organoleptičke, ali i zdravstvene probleme (LeChevallier, 2002).

POM mogu negativno da utiču na adsorpciju drugih polutanata u procesu koagulacije ili na granulovanom aktivnom uglju, koji se koristi za njihovu eliminaciju iz vode. Usled prisustva visokomolekularnih frakcija u strukturi molekula, POM mogu negativno da utiču i na "fouling" membrana (Yoon i sar., 1998).

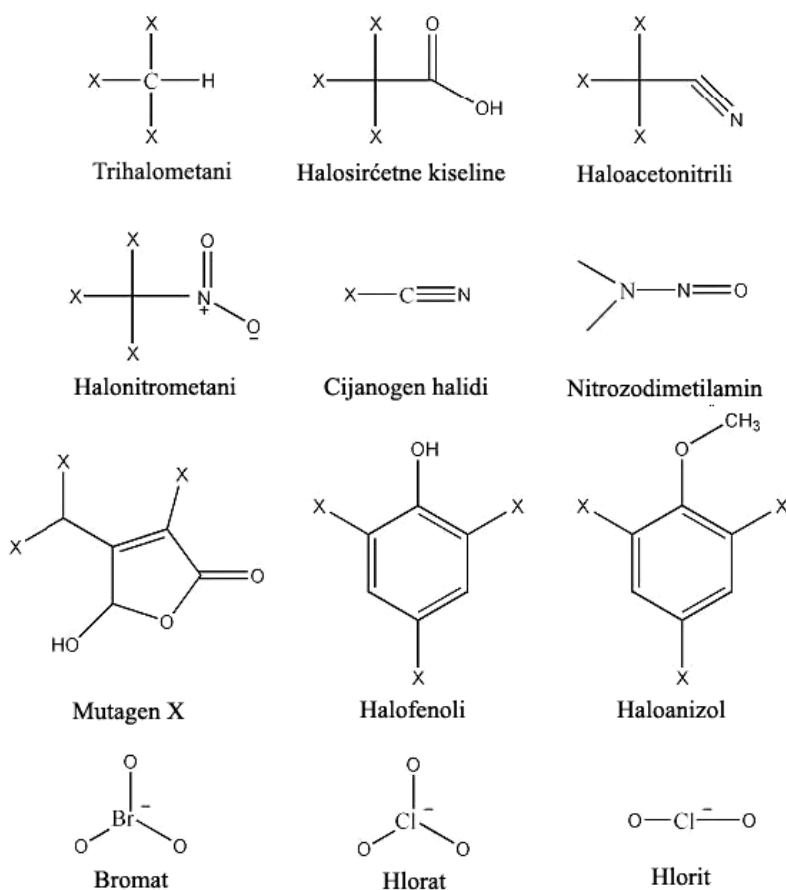
Jedan od najvažnijih aspekata prisustva POM u vodi jeste formiranje dezinfekcionih nusprodukata (eng. *disinfection by-products*, DBP) i njihov uticaj na kvalitet vode za piće. Sva dezinfekciona sredstva su ujedno i jaki oksidanti koji u reakcijama sa POM stvaraju niz novih jedinjenja koja se uglavnom moraju ukloniti pre ulaska vode u vodovodnu mrežu (Richardson, 1998; Bekbolet i sar. 2005; Liu i sar., 2008). Često se oksidacioni agensi koriste namerno u cilju promene strukture POM radi olakšavanja njihovog uklanjanja nekim drugim tretmanom (npr. koagulacija i flokulacija, adsorpcija na granulovanom aktivnom uglju).

Tokom ozonizacije POM se transformišu u biodegradabilnija organska jedinjenja, kao što su karboksilne kiseline, aldehidi i ketoni, što uslovljava povećanje razvoja i rasta mikroorganizama u distribucionom sistemu (Matilainen i sar., 2010).

Od kada se došlo do saznanja da POM, u reakciji sa najčešće primenjivanim oksidacionim sredstvima (preparati hlora, ozon) daju različite toksične nusproizvode, postalo je jasno da se POM moraju ukloniti tokom tretmana vode za piće. Paleta jedinjenja koja nastaje u reakciji sa različitim oksidacionim sredstvima je toliko velika, da se još uvek ne znaju strukture svih jedinjenja koja mogu nastati, kao ni eventualni toksični uticaji na zdravlje ljudi, posebno pri hroničnom unosu niskih koncentracija. Stoga će u narednom poglavlju posebna pažnja biti posvećena najznačajnijim grupama oksidacionih nusprodukata, sa posebnim osvrtom na mehanizme formiranja i toksikološke efekte.

### 3. PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE KAO PREKURSORI DEZINFEKCIONIH NUSPROIZVODA

Efekti POM na zdravlje ljudi nisu dovoljno ispitani, ali efekti dezinfekcionih nusproizvoda u određenoj meri jesu. Do danas je identifikovano preko 600 DBP u vodi za piće, od kojih je, kao što je već naglašeno, samo jedan mali deo regulisan zakonom (*Richardson, 2003; Hu i sar., 2010*). Radi lakšeg razumevanja osnovnih mehanizama formiranja dezinfekcionih nusprodukata, na slici 5 prikazane su opšte molekulske strukture odabranih grupa organskih DBP: trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, halonitrometana, cijanogen halida, nitrozodimetilamina, mutagena X, halofenola, haloanizola, kao i strukture neorganskih DBP: bromata, hlorata i hlorita.



*Slika 5. Molekulske strukture odabranih DBP koji se mogu formirati u reakciji sa najčešće primenjivanim oksidantima (hlor, hloramin, ozon i hlor-dioksid). X-predstavlja moguće mesto gde može doći do supstitucije atoma halogena: hlora, broma, joda umesto vodonikovog atoma*

Strukture različitih grupa dezinfekcionih nusprodukata (slika 5) ukazuju da se tokom oksidacije POM, primenom različitih dezinfektanata, mogu formirati DBP sa jednim ili više atoma halogena u svojoj strukturi, što u velikoj meri zavisi od karakteristika sirove vode. Imajući u vidu toksikološki aspekt koji je vezan za prisustvo dezinfekcionih nusprodukata u vodi za piće, od velike je važnosti utvrditi mehanizam njihovog formiranja, kao i faktore koji na njega utiču.

### 3.1. OSNOVNI MEHANIZMI FORMIRANJA DBP

Oksidaciona sredstva koja se primenjuju u tretmanu vode za piće, u cilju dezinfekcije i/ili promena karakteristika vode, jaki su oksidansi koji u reakciji sa POM, antropogenim kontaminantima, bromidima i jodidima stvaraju niz sporednih proizvoda oksidacije (*Richardson i sar., 2007*).

Vrsta nastalih dezinfekcionih nusproizvoda zavisi pre svega od vrste primenjenog dezinfekcionog sredstva, a zatim od parametara kvaliteta vode (tipa i koncentracije prirodnih organskih materija, prisustva ili odsustva bromidnih i jodidnih jona, pH, temperature, koncentracije organskog azota i dr.), kao i operativnih uslova (doze oksidacionog sredstva i vremena kontakta) primenjenih kako bi se postigla efikasna dezinfekcija i obezbedili zahtevi za postizanjem rezidualnih koncentracija dezinfekcionog sredstva.

Halogenovani organski dezinfekcioni nusproizvodi nastaju u reakciji POM sa hlorom (kada se kao dezinfekciono sredstvo koristi hlor, hlor-dioksid i hloramin) ili bromom. Prilikom osidacije ozonom ne nastaju halogenovani dezinfekcioni nusproizvodi (osim kada je u sirovoj vodi prisutan bromid, pa mogu nastati bromoform, bromovani analozi sirćetne kiseline, brompikrin i bromovani acetonitrili), ali nastaju brojni drugi organski (aldehidi, ketoni, ketoaldehidi, karboksilne kiseline, hidroksi-kiseline, estri, alkoholi, ozonidi, epoksidi) i neorganski nusproizvodi (*Ivančev-Tumbas i sar., 2001; Agbaba i sar., 2005; Tubić i sar., 2010*).

Prisustvo bromida u sirovoj vodi predstavlja veoma značajan momenat u formiranju dezinfekcionih nusproizvoda. Ozon ili slobodan hlor oksiduju bromid do hipobromata/hipobromne kiseline koji dalje u reakciji sa POM formiraju bromovane organske nusproizvode, kao što su bromoform, bromovane sirćetne kiseline, bromovane acetonitrile, brompikrin i brom-cijan (*Haag i Hoigne, 1983*). Pri tom, oksidacija pri visokim pH vrednostima favorizuje nastanak bromata, dok je pri nižim pH vrednostima favorizovano formiranje bromovanih organskih nusproizvoda.

**Formiranje trihalometana (THM) i halosirćetnih kiselina (HAA)** u vodi za piće je u direktnoj korelaciji sa sadržajem organskog ugljenika, koncentracije bromida i pH vrednosti tokom hlorisanja. Generalno se može reći da ukupan potencijal formiranja organohalogenih jedinjenja opada sa porastom pH jer mnogi od halogenovanih dezinfekcionih nusproizvoda hidrolizuju pri  $\text{pH} > 8$ . U slučaju THM, porast pH vrednosti vode rezultuje porastom formiranja THM, dok se smanjenjem pH vrednosti može znatno redukovati njihov nastanak (*Chowdhury i Champagne, 2008*). Međutim, sa druge strane, smanjenje pH vrednosti vodi povećanju formiranja HAA (*Nokes i sar. 1999*).

Utvrđeno je da koncentracija THM i HAA sa produžavanjem vremena reakcije između POM i dezinfektanta raste, što znači da se ovi proizvodi formiraju u distribucionoj mreži dokle god ima rezidualnog hlora. Struktura POM u smislu distribucije hidrofobne, odnosno hidrofilne frakcije takođe ima veliki uticaj na reaktivnost sa hemijskim oksidantima. Tako je hidrofobna frakcija POM, koju karakterišu visoke  $\text{UV}_{254}$  i SUVA vrednosti, reaktivnija sa hlorom nego sa

bromom što rezultuje formiranjem organohlorinih oksidacionih nusprodukata, dok je hidrofilna frakcija, koju karakterišu niže  $UV_{254}$  i SUVA vrednosti, reaktivnija sa bromom i jodom u poređenju sa hlorom, usled čega se formiraju organobromovani i organojodovani oksidacioni nusprodukati u većem stepenu u poređenju sa hidrofobnom frakcijom POM (Liang i Singer, 2003; Hua and Reckhow, 2007; Bond et al., 2009; Matilainen i Sillanpaa, 2010). Bromidi formiraju hipobromnu kiselinu u hlorisanim vodama, koja je približno 20 puta reaktivnija sa POM u poređenju sa hipohlornom kiselinom (Uyak i Toroz, 2007), te je iz tog razloga i favorizovano formiranje bromovanih THM. Porast koncentracije bromida postepeno pomera formiranje hlorovanih THM (hloroform) i HAA (monohloroacetna kiselina, dihloroacetna kiselina i trihloroacetna kiselina) prema bromhlor trihalometanima i haloacetnim kiselinama (Uyak i Toroz, 2007; Hellur-Grossman i sar., 2001), što takođe zavisi od pH vrednosti vode, temperature i relativne distribucije hidrofobne i hidrofilne frakcije POM (Sohn i sar., 2006; Liang i Singer, 2003). Međutim, postoje oprečna mišljenja u vezi sa formiranjem THM i HAA, pri čemu neki autori smatraju da je hidrofilna/polarna frakcija POM glavni prekursor THM i HAA (Hwang et al., 2001), dok druga grupa autora smatra hidrofobnu/nepolarnu kiselinu frakciju POM osnovnim prekursorskim materijalom THM i HAA (Liang and Singer, 2003; Chow i sar., 2006; Chen i sar., 2008; Zhang i sar., 2009).

Temperatura i sezonska varijacija POM takođe utiču na formiranje THM, pri čemu je za vreme letnjih meseci, usled spiranja organskih materija uočeno povećanje formiranja THM u poređenju sa zimskim periodom (Golfnopoulos i Arhonditsis, 2002a,b).

Prekursori THM i drugih organohalogenih jedinjenja (karboksilne kiseline, aldehidi i ketoni, epoksidi i peroksidi) se mogu formirati u reakcijama ozona sa prirodnim organskim materijama. Pri tom, sa nezasićenim organskim molekulima u strukturi POM ozon reaguje dajući ozonide. Raspad ovih ozonida rezultuje u cepanju na mestu nezasićene veze, što rezultuje povećanjem broja kiselih funkcija i stvaranjem polarnijih jedinjenja. Stoga treba imati na umu da ako se vrši hlorisanje odmah nakon ozonizacije često puta imamo povišen sadržaj THM i ostalih organohalogenih jedinjenja. Obično se potencijal formiranja trihalometana u vodi ozoniranjem smanjuje i to utoliko više, ukoliko je pH niži i u većoj meri ako su u vodi prisutni bikarbonati koji favorizuju specifične reakcije oksidacije ozonom (inhibiraju radikalske procese) (Reckhow i sar., 1986). Što se tiče prekursora ostalih organohalogenih jedinjenja ozon ih uklanja pri nižim pH vrednostima i visokim nivoima bikarbonata.

**Formiranje dezinfekcionih nusprodukata koji sadrže azot (haloacetnitrili, halopikrini i halocijani)** u najvećoj meri zavisi od sadržaja organskog azota. Za razliku od prekursora THM i HAA, čiji se sadržaj do određenog stepena može dovesti u vezu sa hidrofobnom/hidrofilnom frakcijom POM, odnosno sadržajem DOC (Kitis i sar., 2002), formiranje azotnih DBP je uslovljeno koncentracijom i sastavom rastvorenog organskog azota (eng. *dissolved organic nitrogen*, DON) u vodi (Lee i sar., 2007; Hu i sar., 2010). Među svim organo-azotnim jedinjenjima izdvajaju se aminokiseline kao osnovni konstituenti azotnih materija u izvorištima vode za piće. Pored aminokiselina, sa dezinfektantima mogu reagovati i nukleinske kiseline, amino-šećeri, pigmenti na bazi porfirina, proteini prirodnog porekla. Letnje cvetanje plavo-zelenih algi rezultuje velikim porastom u sadržaju organskog azota u vodi (Hu i sar., 2010).

Prisustvo aminokiselina u vodi povećava potrebu za hlorom. Reaktivnost aminokiselina prema hloru zavisi od prirode funkcionalne grupe koja je vezana za  $\alpha$  - ugljenikov atom. Utvrđeno je da aminokiseline koje sadrže alkil grupe (npr. alanin, valin, izoleucin, aspartamska kiselina) imaju istu potrebu za hlorom, dok aminokiseline sa tiolonom grupom (npr. metionin, cistein) imaju veću potrebu, odn. veću reaktivnost prema hloru (Na i Olson, 2007). Glicin, najjednostavnija aminokiselina, kao i pirolin sa alkil grupom ciklične strukture, su pokazali najmanju reaktivnost prema hloru. Reakcijom aminokiselina i hlora formiraju se haloacetnitrili,

haloacetaldehidi i cijanogen hlorid. Mehanizam hlorisanja aminokiselina se odvija hlorisanjem amino grupe i formiranjem N-hloraminokiselina i N,N-dihloraminokiselina, koji podležu seriji reakcija formirajući ostale organo-azotne DBP (*Hu i sar., 2010*). *Reckhow i sar. (2001)* su takođe ukazali da haloacetonitrili podležu hidrolizi i reaguju sa oksidantom pod uslovima koji vladaju u tretmanu vode za piće i distribucionom sistemu. Pri tom, može doći do konverzije haloacetonitrila u prekursore trihalometana i halosirćetnih kiselina (*Zhang i sar., 2009*).

Pri povišenim koncentracijama bromida, specijacija haloacetonitrila se pomera od hlorovanih prema 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 trihalometana i halosirćetnih kiselina (*Obolensky i Singer., 2005; Hua i sar., 2006; Heller-Grossman i sar., 1999*).

Formiranje halonitrometana (HNM) iz aminokiselina još uvek nije razjašnjeno. 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 halonitrometana. Stoga je za formiranje HNM neophodna disocijacija alkil funkcionalne grupe (izuzev glicina), pri čemu ostaje  $\alpha$  - ugljenikov atom. Pretpostavlja se da su aminokiseline kratkih lanaca i kiselih funkcionalnih grupa osnovni prekursori HNM za vreme hlorisanja. Šta više, tokom novije studije autora *Hu i sar. (2010)* utvrđeno je da su prekursori HNM hidrofilne niskomolekularne organske materije, koje zaostaju u vodi tokom tretmana. Šta više, odnos DOC/DON dao je najbolju korelaciju sa formiranjem HNM, kako u sirovim vodama tako i vodama nakon ozonizacije i hlorisanja, što je ukazalo na značaj udela azotnih jedinjenja u organskoj materiji. Međutim, u nekim slučajevima, dolazilo je do formiranja visokog sadržaja HNM u uslovima niskog sadržaja DON, što je ukazalo na prisustvo visoko reaktivnih specifičnih jedinjenja u strukturi POM, koji predstavljaju potencijalne prekursore HNM. Prvi halonitrometan koji je identifikovan kao dezinfekcioni nusproizvod bio je hlorpikrin (trihloronitrometan) (*Hoigne i Bader, 1988*). Kasnije su i druge mono- i di- hlor i brom supstituisane vrste detektovane u vodama nakon ozonizacije i hlorisanja i reakcija sa hloraminom (*Plewa i sar., 2004*). Međutim, iako je brojnim studijama utvrđeno da se koncentracija halonitrometana 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 nije u potpunosti razjašnjena.

Na osnovu izloženog jasno je da oksidacijom POM nastaje široka paleta dezinfekcionih nusproizvoda. Sa toksikološkog aspekta bromovani nusproizvodi su danas definisani kao veoma važni dezinfekcioni nusproizvodi. Rezultati studija sprovedenih u poslednjih nekoliko godina pokazuju da bi jodovana jedinjenja mogla biti toksičnija nego hlorovani i bromovani analozi. Ovo predviđanje proizilazi iz dokaza da bromovani dezinfekcioni nusproizvodi 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.

### **3.2. DEZINFEKCIONI NUSPROIZVODI – TOKSIKOLOGIJA I ZAKONSKA REGULATIVA**

Kao što je već istaknuto, broj dezinfekcionih nusprodukata čiji je sadržaj regulisan propisima mali je u odnosu na široku paletu jedinjenja koja mogu nastati tokom reakcija POM sa različitim oksidacionim sredstvima. Iako je identifikovano oko 600 jedinjenja, samo je za mali



broj ovih jedinjenja izvršena kvantitacija ili su sprovedene studije koje se odnose na efekte na zdravlje ljudi. Ono što se generalno može reći za DBP koji su i kvantitativno određeni jeste da njihove koncentracije u vodi iznose od nekoliko µg/L (ppb) pa do nekoliko desetina do stotina µg/L.

Za DBP čiji je sadržaj u vodi zakonom regulisan, regulative o maksimalno dozvoljenom sadržaju sporednih proizvoda dezinfekcije uključuju i podatke o nizu toksičnih efekata koje ova jedinjenja ispoljavaju u testovima na životinjama in vivo i in vitro, kao i uticaju na ljudsko zdravlje (WHO, 1996). U tabeli 2 je predstavljena klasifikacija odabranih dezinfekcionih nusproizvoda, koja se zasniva na dostupnim toksikološkim i epidemiološkim podacima, pri čemu je veći značaj dat dokazima o kancerogenom delovanju na ljude (US EPA, 1999).

**Tabela 2.** Dostupne toksikološke informacije o pojedinim o dezinfekcionim nusproduktima (modifikovano iz US EPA, 1999)

Klasa DBP	Tipični predstavniči	Dezinfektanti <sup>1</sup>	Klasa <sup>2</sup>	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 nervi sistem, jetru i bubrege
	Dibromhlormetan	Hlor	C	Efekti na nerni 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	Trihloracetonitril	Hlor	C	Kancer i mutageni efekti
Aldehidi	Formaldehid	Ozon, hlor	B1	Mutageni efekti <sup>3</sup>
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				

Kako je u poslednjih 30 godina detektovan veliki broj dezinfekcionih nusprodukata bilo je teško fokusirati se na toksikološki aspekt svakog od njih, već je pažnja istraživača najčešće bila usmerena na trihalometane, halosirćetne kiseline, bromat, hlorit, hlorpikrin, hloralhidrat i dihloracetonitril koji se i rutinski mere. U tabeli 3 dat je pregled zakonski regulisanih dezinfekcionih nusprodukata, kao i poređenje njihovih maksimalno dozvoljenih koncentracija

prema kanadskom zakonodavstvu (eng. *Health Canada*), preporukama Američke agencije za zaštitu životne sredine (eng. *US Environmental Protection Agency*, USEPA), Smernicama svetske zdravstvene organizacije (eng. *World Health Organization*, WHO), regulativama Australije-Novog Zelanda, Velike Britanije i Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće SRJ (*Sl. List SRJ br. 42/98-4, 1998*).

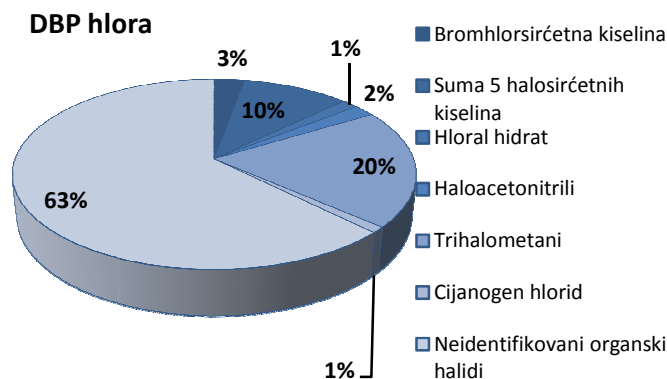
**Tabela 3.** Poređenje vrednosti za maksimalno dozvoljene koncentracije dezinfekcionih nusprodukata ( $\mu\text{g/L}$ ) u kanadskim preporukama, Preporukama US EPA, Smernicama WHO, regulativama Australije - Novog Zelanda (Aus-NZ), Velike britanije (UK) i Pravilnikom SRJ (preuzeto iz Chowdhury i sar., 2009)

Klasa DBP	Tipični predstavnici	Regulative ( $\mu\text{g/L}$ )					
		Kanada (2007)	USEPA (2006)	Smernice WHO (2004)	Aus-NZ (2004)	UK (2000)	Pravilnik SRJ (1998)
Trihalometani (THM)	Hloroform Bromdihlormetan Bromoform Dibromhlormetan	16		300 60 100 100			40 15
Ukupni THM		100	80		250	100	100
Halosirćetne kiseline (HAA)	Dihlorsirćetna kiselina Trihlorsirćetna kiselina Monohlorsirćetna kiselina			50 100	100 100		50 100
HAA5 <sup>1</sup>			60		150		
Haloacetonitrili	Dibromacetonitril Dihloracetonitril Trihloracetonitril			70 20			90 100 1
Aldehidi	Formaldehid			900	500		900
Hloral hidrat				10	20		10
Bromat		10	10	10	20	10	10
Hlorit			1000	700	300		200
Hlorat				700			

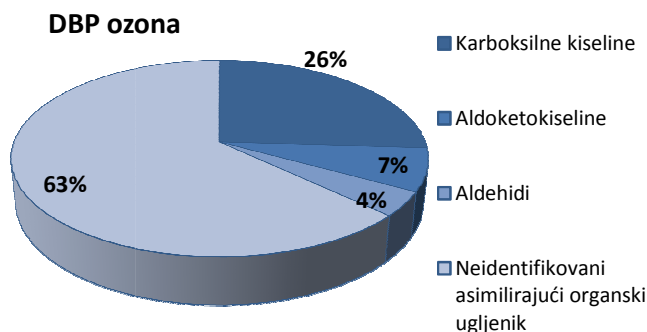
1 - HAA5 predstavlja sumu 5 halosirćetnih kiselina: monohlorsirćetne kiseline, dihlorsirćetne kiseline, trihlorsirćetne kiseline, monobromsirćetne kiseline i dibromsirćetne kiseline.

Na osnovu podataka prikazanim u tabelama 2 i 3 može se uočiti da najveći deo dezinfekcionih nusprodukata pripada grupi organohalogenih jedinjenja. Različite grupe autora su ukazali da 30-60% ukupnih DBP nastaju hlorisanjem vode (prvenstveno se formiraju trihalometani, halosirćetne kiseline, haloacetonitrili, hloral hidrat, cijanogen hlorid), dok ozonizacijom nastaje više od 50% asimilirajućeg organskog ugljenika (aldehidi, aldoketokiseline i karboksilne kiseline) (*Richardson i sar., 2003; Karanfil i sar., 2008*). Detaljnija distribucija DPB koji se formiraju hlorisanjem i ozoniranjem vode prikazana je na slikama 6 i 7.





*Slika 6. Distribucija dezinfekcionih nusproizvoda koji se formiraju hlorisanjem vode (Richardson, 2003)*



*Slika 7. Distribucija dezinfekcionih nusproizvoda koji se formiraju ozonizacijom vode (Richardson, 2003)*

### 3.2.1. Toksičnost odabranih dezinfekcionih nusprodukata

**Trihalometani (THM)** su najviše proučena grupa dezinfekcionih nusproizvoda. Tu spadaju hloroform, bromoform, bromdihlormetan i dibromhlormetan. Toksikološkim studijama na životinjama pokazalo se da trihalometani imaju kancerogena svojstva. Bromoform je svrstan po klasifikaciji Internacionalne agencije za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) u III grupu kancerogena, kao i dibromhlormetan. Bromdihlormetan i hloroform su svrstani u grupu 2B kancerogena (*WHO*, 2004).

Glavni putevi izlaganja organizma čoveka trihalometanima su preko vode za piće i inhalacijom. Toksikološkim studijama na test organizmima pokazano je da trihalometani prouzrokuju kancer i druge toksične efekte na ljudsko zdravlje (*WHO*, 2000; *Mosteo i sar.*, 2009). Indukuju citotoksičnost u jetri i bubrezima, a zabeležena je i niska toksičnost za reproduktivni sistem. Utvrđeno je da su bromovane vrste trihalometana jači karcinogeni i mutageni nego njihovi hlorovani analozi (*Panyapinyopol i sar.*, 2005).

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, npr. 211 mg/kg telesne težine. Smatra se da hloroform indukuje tumore kroz negenotoksične mehanizme. Nacionalni toksikološki program je za bromoform utvrdio da indukuje mali porast retkih oblika tumora debelog creva. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (*Sl. List SRJ br. 42/98-4, 1998*) i Direktivi EU (*98/83/EC*), propisana maksimalno dozvoljena koncentracija THM (hloroform, bromdihlormetan, dibromhlormetan i bromoform) iznosi 100 µg/L.

**Halosirćetne kiseline (HAA)** su druga značajna grupa dezinfekcionih nusproizvoda. Nakon perioda kada su istraživači mahom bili fokusirani na ispitivanje trihalometana i drugih volatilnih dezinfekcionih nusproizvoda, pažnja je usmerena na detekciju, tretman i proučavanje efekata ovih polarnih halogenovanih DBPs na zdravlje ljudi (*Christman i sar., 1983*). Rezultati ispitivanja su pokazali da se hlorovane i bromovane sirćetne kiseline javljaju u hlorisanoj vodi u koncentraciji istoj ili nešto nižoj od koncentracije trihalometana (*Agus i sar., 2009*).

Potencijalni efekti na ljudsko zdravlje se predviđaju ekstrapolacijom analiza na ćelijama i studija na životinjama za individualne komponente i smeše. Utvrđeno je da dihlorsirćetna kiselina utiče na neurološke, reproduktivne i očne funkcije. Dihlorsirćetna kiselina (tolerišuće dnevni unos, TDI iznosi 40 µg/kg) takođe uzrokuje srčane malformacije i kancerogene 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 za kancerogenost u odnosu na ljude i ograničen je broj dokaza kancerogenosti na eksperimentalnim životinjama. Stoga su obe prema klasifikaciji IARC svrstane u treću grupu kancerogena. Kao i kod trihalometana, mutagenost bromovanih vrsta halosirćetnih kiselina je značajno viša u poređenju sa hlorovanim analogima (*Kargaliogly i sar., 2002; Plewa i sar., 2002*). Prema pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (*Sl. List SRJ br. 42/98-4, 1998*) i smernicama WHO (*2004*) preporučene vrednosti za maksimalno dozvoljene koncentracije dihlorsirćetne kiseline i trihlorsirćetne kiseline iznose 50 i 100 µg/L, redom.

**U grupu visoko prioriternih dezinfekcionih nusproizvoda** su, zbog mogućnosti ispoljavanja štetnih efekata po ljudsko zdravlje, svrstani haloacetoni, halonitrometani, jodovani trihalometani, haloamini i analozi 3-hlor-4-(dihlormetil)-5-hidroksil-2(5H)-furanona (*Hu i sar., 2010*). Autori *Hebert i sar. (2010)* su terminom „dezinfekcioni nusproizvodi u razvoju“ (eng. *emerging DBP, EDBP*) definisali sve DBP koji nisu regulisani pravilnicima EU ili USA. 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 trihalometanima, halosirćetnim kiselinama, 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. U tabeli 4 prikazan je pregled jedinjenja EDBP (neorganske halokiseline, haloamidi, jodovane kiseline, nitrozamini, aldehidi, haloamini, halonitrometani, haloacetoni, jodovani trihalometani, MX i halofuranoni, hlorovani fenoli, haloanizoli, halopiroli) koji su detektovani u vodi za piće i odabrani za prioritizaciju. Navedeni DBP odabrani su za prioritizaciju na osnovu toksikoloških karakteristika, pojave u vodi za piće, klasifikacije od strane IARC/US-EPA i dostupnih epidemioloških podataka. Naročito je važno zapažanje da je zamena hlora drugim dezinfekcionim sredstvima u tretmanu vode za piće rezultovala smanjenjem sadržaja regulisanih trihalometana, dok su drugi EDBP detektovani u značajnim koncentracijama. Tako su jodovani THM i jodo-kiseline detektovane u najvećim koncentracijama nakon hloraminacije; koncentracija halonitrometana i haloaldehida se povećava kada se primenjuje proces predozonizacije; koncentracija visoko mutagenih MX komponenata se povećava kada se primenjuju hlor-dioksid, hlor i hloramini, dok koncentracija nitrozamina raste

tokom hloraminacije. Imajući u vidu da je Direktiva Evropske Unije o vodi za piće trenutno u procesu revizije, uskoro će biti regulisani i ostali DBP (*Hebert i sar., 2010*).

**Tabela 4.** Pregled „dezinfekcionih nusprodukata u razvoju“ (EDBP) odabranih za prioritizaciju (preuzeto iz *Hebert i sar., 2010*)

<b>Neregulisane halokiseline</b>		<b>Neregulisani halometani</b>	
Bromhlorsirćetna kiselina Bromdihlorsirćetna kiselina	Dibromhlorsirćetna kiselina Tribromsirćetna kiselina	Dihlormetan Dibrommetan	Bromhlormetan Tetrahlormetan Dibromdihlormetan
<b>Haloamidi</b>		<b>Haloacetonitrili</b>	
Hloracetamid Bromacetamid Jodacetamid Dihloracetamid Bromhloracetamid Dibromacetamid Bromjodacetamid	Trihloracetamid Bromdihloracetamid Dijodacetamid Hlorjodacetamid Tribromacetamid	Hloracetonitril Bromacetonitril Dihloracetonitril Bromhloracetonitril Trihloracetonitril	Bromdihloracetonitril Dibromhloracetonitril Jodacetonitril Tribromacetonitril Dibromacetonitril
<b>Jodovane kiseline</b>		<b>Jodovani trihalometani</b>	
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 Hloridijodmetan Jodoform
<b>Nitrozamini</b>		<b>MX i halofuranoni</b>	
N-nitrozodimetilamin N-nitrozopirolidin N-nitrozomorfolin N-nitrozopiperidin	N-nitrozodifenilamin N-nitrozometiletilamin N-nitrozodietilamin N-nitrozo-di-n-butilamin		
<b>Aldehidi</b>		<b>Hlorovani fenoli</b>	
Formaldehid Acetaldehid Hloroacetaldehid Dihloroacetaldehid	Trihloroacetaldehid (hloralhidrat) Bromhloroacetaldehid Tribromoacetaldehid	2-hlorfenol 2,4-dihlorfenol 2,4,6-trihlorfenol 2,3,4,6-tetrahlrorfenol	2,4,5-trihlorfenol Hlorfenol Pentahlorfenol 4-hlorfenol 2,6-dihlorfenol
<b>Haloketoni</b>		<b>Haloanizoli</b>	
Hloropropanon Heksahloropropanon 1,3-dihloropropanon 1,1-dibromopropanon 1,1,3-trihloropropanon 1,1,1,3-tetrahlroropropanon	1,1,3,3-tetrahlroropropanon 1,1,3,3-tetrabromopropanon 1,1,1,3,3-pentahloropropanon 1-brom-1,1-dihloropropanon	2,4,6-trihloranizol 2,4,6-tribromanizol 2,4-dibromanizol	2,4-dihloranizol 2,6-dihloranizol 2-bromanizol 4-bromanizol
<b>Halonitrometani</b>		<b>Halopiroli</b>	<b>4 druge klase DBP u razvoju</b>
Hlornitrometan Bromnitrometan Dihlornitrometan Dibromnitrometan	Bromhlornitrometan Trihlornitrometan Dibromhlornitrometan Tribromnitrometan	2,3,5-tribrompirol	Heksahlorciklopentadien Tetrahlrorciklopentadien Hloralhidrazin Cianogenhlorid

**Haloacetonitrili** (HAN) predstavljaju mala, semivolatilna, azotno-haloorganska jedinjenja, koja su najstabilnija u dihalogenovanoj formi – dihloroacetonitril, dibromoacetonitril i bromhloroacetonitril (*Key i sar., 1997*). Iako se HAN za vreme hlorisanja vode za piće obično formiraju u koncentraciji nižoj za jedan red veličine u poređenju sa trihalometanima i halosirćetnim kiselinama, relativno su toksični i veruje se da značajno doprinose opštem riziku po zdravlje koji je vezan za konzumiranje hlorisane vode (*Hayek i sar., 1989*). Stoga su sprovedene i

brojne studije vezane za toksikologiju, formiranje i tretman haloacetonitrila u vodi za piće. HAN su ispoljile genotoksičnost i mutagenost u različitim in vitro bioanalizama (Key i sar., 1997; Hoffmann i Würtz, 1997; Downer i sar., 1999; Damas i sar., 1999). Reaktivnost pojedinačnih vrsta haloacetonitrila prema DNA, kao mera genotoksičnosti, opada sledećim nizom: jodacetonitril > bromacetonitril  $\approx$  dibromacetonitril > bromhloracetonitril > hloracetonitril > trihloracetonitril > dihloracetonitril (Hayek i sar., 1989). Teratogenost haloacetonitrila raste sa porastom supstituisanih halogena. Iako HAN nisu regulisani kao dezinfekcioni nusproizvodi u vodi za piće, savezne smernice US za vodu za piće su regulisale koncentraciju dihloracetonitrila na 6  $\mu\text{g/L}$  i dibromacetonitrila na 20  $\mu\text{g/L}$ . Ova jedinjenja nisu regulisana od strane EU i USEPA. Za haloacetonitrile je dokazano da su mnogo jači citotoksični i genotoksični agensi u poređenju sa trihalometanima i halosirćetnim kiselinama (Plewa i sar., 2004). Pravilnik SRJ (Sl. List SRJ br. 42/98-4, 1998) za maksimalno dozvoljene koncentracije dihloracetonitrila, dibromacetonitrila i trihloracetonitrila preporučuju 100, 90 i 1  $\mu\text{g/L}$ , redom.

**Halonitrometanima** (HNM) se takođe pridaje velika pažnja poslednje decenije zbog ispoljene citotoksičnosti i genotoksičnosti kod sisara. Pri tome je utvrđeno da toksičnost nitrometana raste sa porastom supstituisanih atoma broma (Plewa i sar., 2004). Hlorpikrin (trihlornitrometan) je bio prvi halonitrometan koji je identifikovan kao dezinfekcioni nusproizvod. Pored njega, u grupu najznačajnijih halonitrometana se ubrajaju još i brompikrin (tribromnitrometan), dibromhlornitrometan i bromdihlornitrometan. Ova grupa jedinjenja nije regulisana Pravilnikom SRJ (Sl. List SRJ br. 42/98-4, 1998) i nalazi se na listi za prioritizaciju Direktive Evropske Unije o vodi za piće.

**Cijanogen halidi** su takođe izuzetno značajni, zbog moguće transformacije metaboličkim procesima u toksične produkte, pri čemu dolazi do brze konverzije u cijanide. Akutna toksičnost cijanogen halida, kao i proizvoda njihove hidrolize, ima slične efekte kao i u slučaju cijanida: blokada respiratornog sistema, narušavanje ćelijskog energetskog metabolizma i oštećenje centralnog nervnog sistema (Munro i sar., 1999). Dugoročna ekspozicija tiocijanatu, kao primarnom metabolitu cijanida, utiče na tiroidni sistem. WHO (2004) je propisala maksimalno dozvoljenu koncentraciju za cijanogen hlorid od 70  $\mu\text{g/L}$ .

**Hlorovani fenoli** nastaju tokom hlorisanja vode, kao rezultat reakcije hloro sa organskim materijama ili prirodnim karboksilnim kiselinama. Pentahlorfenol je najzastupljeniji hlorfenol. Generalno, halofenoli se javljaju u vodi za piće u koncentracijama od nekoliko ng/L do 500 ng/L (Hebert i sar., 2010).

**Halofuranoni** uključuju 3-hlor-4-(dihlormetil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (MX) i njegove analoge. MX se obično javlja u vodi za piće u koncentracijama nižim od 60 ng/L. Najveći sadržaj ukupnih halogenovanih furanona detektovan je u vodi za piće u koncentraciji od 2380 ng/L, gde je dezinfekcija vršena hlorom, a potom hloraminom (Weinberg i sar., 2002). Utvrđeno je da MX ima najizraženije mutageno delovanje na bakteriju *Salmonella* koje je ikada detektovano u vodi za piće i iznosi oko 57% ukupne mutagene aktivnosti izmerene u hlorisanim uzorcima. Takođe je utvrđeno da MX ima kancerogeno delovanje na laboratorijske životinje. S druge strane, postoji veoma malo podataka o učestalosti pojavljivanja MX u vodi za piće, tako da njegovo potencijalno toksično dejstvo na ljudsko zdravlje nije određeno (Hebert i sar., 2010).

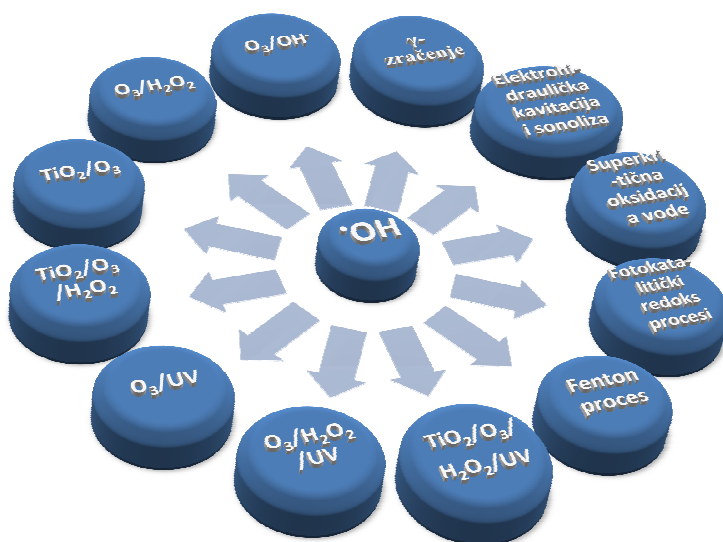
Imajući u vidu toksikološke efekte različitih grupa dezinfekcionih nusprodukata koji se mogu formirati u reakciji između POM i dezinfekcionih sredstava, kao i ostale navedene negativne efekte koji su vezani za prisustvo POM u vodi, neophodno je njihovo uklanjanje primenom različitih fizičko-hemijskih procesa u tretmanu vode za piće. Stoga je predmet narednog poglavlja primena kako konvencionalnih tako i novih tehnologija za uklanjanje POM, kao najznačajnijih prekursora dezinfekcionih nusprodukata, iz vode.

#### 4. UKLANJANJE PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJA IZ VODE PRIMENOM ODABRANIH FIZIČKO-HEMIJSKIH PROCESA

Efikasno uklanjanje prirodnih organskih materija još uvek predstavlja jedan od izazova u modernoj proizvodnji zdravstveno bezbedne vode za piće. Neke od konvencionalnih fizičko-hemijskih metoda, koje se široko primenjuju za uklanjanje POM iz vode jesu koagulacija-flokulacija, sa solima gvožđa i aluminijuma, filtracija na jednomedijumskim i dvomedijumskim filtrima, kao i filtracija na granulovanom aktivnom uglju.

U cilju što efikasnijeg uklanjanja prirodnih organskih materija iz vode tokom poslednje decenije intenzivno je ispitivana i mogućnost primene različitih oksidacionih predtretmana, gde centralno mesto svakako pripada procesu ozonizacije. Međutim, kvalitet sirove vode, usled prisustva velike količine prirodnih organskih materija, često „iziskuje“ primenu jačih oksidacionih sredstava nego što je to sam ozon. Stoga je tokom poslednje decenije razvoj hemijskog tretmana vode išao u pravcu razvoja i optimizacije velikog broja oksidacionih procesa, poznatih pod zajedničkim nazivom unapređeni procesi oksidacije (eng. *Advanced oxidation processes*, AOPs). Ovi procesi se u tretmanu vode za piće najčešće primenjuju u vidu oksidacionih predtretmana drugim procesima.

Osnovna karakteristika svih AOPs-a je generisanje hidroksil radikala, kao najjačih oksidacionih vrsta, koji vode oksidaciji ili čak i mineralizaciji organskih molekula, pri uslovima bliskim ambijentalnoj temperaturi i pritisku. Na slici 8 prikazan je pregled najčešće primenjivanih unapređenih procesa oksidacije u tretmanu voda, kao što su: ozonizacija, katalizovana ozonizacija, kombinacija ozona sa vodonik peroksidom i katalizatorom, primena ozona u prisustvu UV zračenja, Fenton proces, fotokatalitički procesi itd.



Slika 8. Pregled najčešće primenjivanih unapređenih procesa oksidacije u tretmanu vode

Mogućnost generisanja hidroksil radikala na različite načine, primenom unapređenih procesa oksidacije, omogućava usklađivanje primene AOP sa različitim potrebama u tretmanu vode za piće. Stoga se odabirom odgovarajućeg unapređenog oksidacionog procesa ili nekom od kombinacija „konvencionalnih“ i unapređenih oksidacionih procesa, a u skladu sa specifičnostima odgovarajućeg izvorišta i ekonomskim troškovima, može postići zahtevani kvalitet vode za piće i minimizirati negativan uticaj na zdravlje ljudi.

#### 4.1. KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Pri uslovima pH u prirodnim vodama huminske materije su negativno naelektrisani makromolekuli čija je veličina u domenu koloida, a naelektrisanje potiče od deprotonovanih karboksilnih i fenolnih grupa. Usled koloidnih dimenzija sprečena je njihova sedimentacija jer je brzina taloženja mala, a zbog negativnog naelektrisanja sprečena je njihova aglomeracija. Koagulacioni procesi se primenjuju u svrhu prevazilaženja faktora koji obezbeđuju stabilnost molekula huminskih materija u vodi, kako huminskih, tako i fulvinskih kiselina.

**Destabilizacija** je prevođenje stabilnog stanja date disperzije ili rastvora u nestabilno stanje. Destabilizacijom se utiče na osobine površine čestica i na taj način povećava njihova adsorptivnost na filterskom medijumu ili obezbeđuju uslovi da se male čestice aglomerišu u veće. Rastvorene POM precipitacijom se prevode u čvrste čestice koje se zatim odvajaju sedimentacijom ili filtracijom.

**Koagulacija** je process kada koloidne čestice, dispergovane ili rastvorene u vodi gube svoju stabilnost i počinju da se sjedinjuju formirajući agregate više čestica. Kada ovi agregati dostignu određenu veličinu, podležu dejstvu sile teže i počinju da se izdvajaju iz disperzione faze (vode).

**Flokulacija** je proces kada se destabilizovane čestice ili, pak čestice nastale koagulacijom međusobno povezuju i tom prilikom obrazuju veće aglomerate.

Dobro sprovedena koagulacija je esencijalna za efikasno bistrenje i filtraciju, kontrolu sporednih proizvoda dezinfekcije, ali i za minimizaciju rezidua koagulacionih sredstava, minimizaciju nastanka mulja i smanjenje operativnih troškova. Neadekvatna koagulacija može dovesti do porasta rezidua aluminijuma ili gvožđa, čije se soli koriste kao koagulaciona sredstva, u tretiranoj vodi i do taloženja čestica mutnoće nakon tretmana i njihove depozicije u cevima distributivnog sistema. Poboljšana koagulacija (eng. *enhanced coagulation*) je termin kojim se definiše proces povećanja efikasnosti koagulacije, čija je svrha uklanjanje POM i prekursora sporednih proizvoda dezinfekcije (*USEPA, 1999*). To zahteva pažljivo modifikovanje i optimizaciju uslova koagulacije u zavisnosti od postojećih uslova vodenog matriksa.

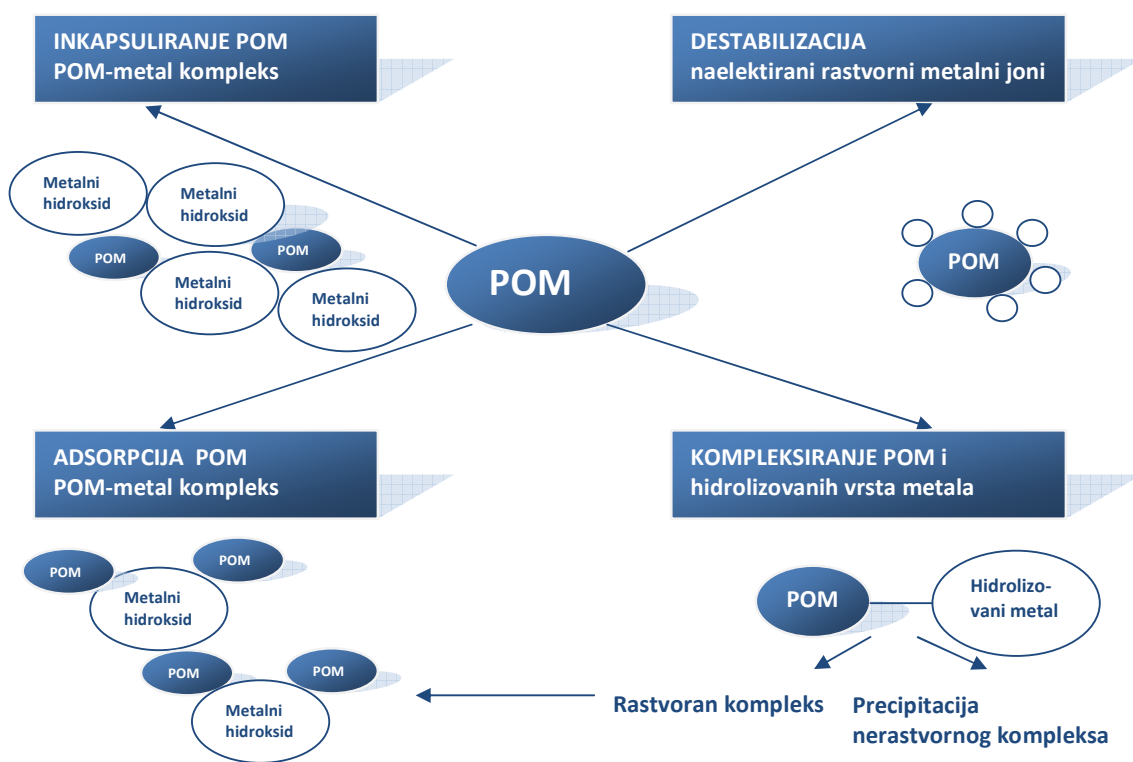
Imajući u vidu da se koloidne čestice u prirodnim vodama karakterišu visokim stepenom agregacione i kinetičke stabilnosti, mehanizam koagulacije može se objasniti na različite načine (*Vik i Eikebrokk, 1989*):

- *Kompresija difuznog sloja*. Međudelovanja koagulanata i koloidnih čestica su isključivo elektrostatičke prirode. Destabilizacija koloida izazvana je jonima suprotnog naelektrisanja ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) tako da se učinak jona povećava sa povećanjem njihovog naelektrisanja. Ovaj mehanizam zahteva primenu velikih doza koagulacionih sredstava, pa se u tretmanu vode za piće ne primenjuje.



- *Adsorpcija sa kompleksiranjem koja dovodi do međučestičnog povezivanja.* U praksi se koriste anjonski polimeri, čak i kada su koloidne čestice, koje se tretiraju takođe negativno naelektrisanе. Da bi destabilizacija bila efikasna, polimer mora sadržati hemijske grupe koje mogu reagovati sa mestima na površini čestica, pri čemu se formiraju kompleksi čestica-polimer-čestica, u kojima polimeri imaju ulogu mostova.
- *Neutralizacija negativnog naelektrisanja čestica adsorpcijom pozitivno naelektrisanih rastvorenih formi koagulanta.* Dodavanjem metalnih soli u vodu započinje serija reakcija koja rezultuje formiranjem pozitivnih jona koji sadrže jone aluminijuma ili gvožđa, kao i formiranjem polimera nastalih povezivanjem ovakvih jona. Pozitivno naelektrisanje uslovljava kretanje ka negativno naelektrisanim koloidima, brzu adsorpciju i redukciju naelektrisanja čestica. Suspenzija se destabilizuje i čestice se povezuju van der Waals-ovim silama.
- *Ugradnja koloida u čvrst precipitat koagulanta (sweep koagulacija).* Kada se metalna so upotrebi kao koagulant, u koncentraciji dovoljno velikoj, da se izazove brza precipitacija metalnog hidroksida, dolazi do ugradnje čestica u nastali talog. Precipitati  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  su pozitivno naelektrisani na  $\text{pH} \leq 8,5$ , a pozitivni naboj raste sa smanjenjem pH.

Na mehanizam koagulacije snažno utiču osobine u vodi prisutnih POM. *Jarvis i sar.* (2004) predložili su mehanizam agregacije kojim se uklanjaju POM iz vode. Ovaj mehanizam podrazumeva kombinaciju neutralizacije naelektrisanja, inkapsuliranja, adsorpcije i kompleksiranja POM sa metalnim jonima koagulanta u agregate nerastvornih čestica (slika 9).



**Slika 9.** Predloženi mehanizam uklanjanja POM koagulacijom (*Jarvis i sar.*, 2004; *Matilainen i sar.*, 2010)

Usled različitog sastava POM, mehanizam uklanjanja koagulacijom će se razlikovati u zavisnosti od strukture POM prisutnih u vodi. Međutim, može se reći da je mehanizam neutralizacije naelektrisanja najzastupljeniji kada se optimizuje pH vrednost koagulacije (*Zhao i sar., 2008; Bond i sar., 2010*).

Efikasnost koagulacije u uklanjanju POM zavisi od nekoliko faktora, uključujući karakteristike POM (kao što su veličina molekula, prisustvo različitih funkcionalnih grupa, naelektrisanje molekula i hidrofobnost), vrstu koagulantata i dozu koagulantata, pH, uslove mešanja, temperaturu, kao i prisustvo dvovalentnih katjona i koncentracija destabilizacionih anjona (bikarbonata, hlorida i sulfata) (*Kim i sar., 2006; Sharp i sar., 2006a; Qin i sar., 2006*).

Jedan od najvažnijih parametara za efikasnost koagulacije je pH vrednost jer utiče na: površinsko naelektrisanje koloida, naelektrisanje rastvorene faze koagulantata, površinsko naelektrisanje flokula, rastvorljivost koagulantata. Optimalna pH vrednost za koagulaciju čistih supstanci odgovara onoj pH vrednosti na kojoj se nalazi njihova izoelektrična tačka. Budući da se u tretiranoj vodi, nalazi veliki broj jedinjenja sa različitim izoelektričnim tačkama, potrebno je naći kompromisnu vrednost na kojoj će većina jedinjenja biti uklonjena. Održavanje optimalne pH može se dovesti u pitanje dodatkom hidrolizujućih koagulanata, te postoji mogućnost potrebe određenih korekcija pH vrednosti. Naime, hidrolizom soli gvožđa i aluminijuma tokom koagulacije nastaju kiseline, koje teže da snize pH vode, usled čega može doći do rastvaranja hidroksida. Stoga je za vode sa malim alkalitetom (malo bikarbonatnih jona) neophodan dodatak baze da bi se nastale kiseline neutralisale, dok je za vode visokog alkaliteta potrebno dodati kiselinu da bi se postigla optimalna pH vrednost za koagulaciju (*Jacangelo i sar., 1995*).

Karakteristike prirodnih organskih materija imaju veliki uticaj na odabir vrste i doze koagulantata. Za vode sa visokomelekularnom POM se očekuje da će optimalna doza koagulantata biti niža, usled uklanjanja POM neutralizacijom naelektrisanja. Ukoliko u strukturi POM prevladavaju niskomolekularna jedinjenja ili ne-huminske supstance, očekivano je da će se POM uklanjati adsorpcijom na površini metalnog hidroksida, te će i potrebna doza koagulantata biti veća. Generalno se može reći da se hidrofobna frakcija POM mnogo lakše uklanja u poređenju sa hidrofilnom usled većeg sadržaja aromatičnih jedinjenja (*Soh i sar., 2008; Szlachta i Adamski, 2009*).

Veliki broj istraživača je ispitivao podobnost uklanjanja POM koagulacijom na osnovu SUVA vrednosti (*Edzwald i Tobiasson, 1999; Archer i Singer, 2006; Bose i Reckhow, 2007*). Predložena veza između SUVA i TOC prikazana je u tabeli 6 (*Edzwald i Tobiasson, 1999*).

**Tabela 6.** Veza između SUVA vrednosti i uklanjanja DOC procesom koagulacije (*Edzwald i Tobiasson, 1999*)

SUVA	Sastav POM	Koagulacija	Uklanjanje DOC
>4	Akvatične huminske supstance, visoke hidrofobnosti i molekulskih masa.	POM kontrolišu koagulaciju, dobro uklanjanje DOC	>50% za aluminijum, malo veći stepen uklanjanja za soli gvožđa
2-4	Smeša akvatičnih huminskih supstanci i drugih POM, smeša hidrofobnih i hidrofilnih POM, odnosno prisustvo jedinjenja različitih molekulskih masa	POM utiče na koagulaciju, uklanjanje DOC može biti loše do dobro	25-50% za aluminijum, malo veći stepen uklanjanja za soli gvožđa
<2	Uglavnom nehuminske, niske hidrofobnosti, jedinjenja niskih molekulskih masa	POM ima mali uticaj na koagulaciju, slabo uklanjanje DOC	<25% za aluminijum, malo veći stepen uklanjanja za soli gvožđa



U poređnju sa sadržajem DOC, uočeno je da se  $UV_{254}$  uklanja u većem stepenu, što je još jedan od pokazatelja da se aromatične strukture koagulacijom uklanjaju lakše u poređenju sa drugim frakcijama POM (Uyguner i sar., 2007; Uyak i Toroz, 2007; Uyak i sar., 2007). Hidrofobna frakcija je, usled veće količine negativnog naelektrisanja koje potiče od prisustva jonizujućih grupa, kao što su karboksilne i fenolne grupe, podložnija uklanjanju koagulacijom (Bond i sar., 2010; Bose i Reckhow, 2007). Posledica uklanjanja hidrofobne frakcije procesom koagulacije je i smanjenje potencijala formiranja trihalometana, koje je na četiri postrojenja za pripremu vode za piće iznosilo od 38-54% (Karlović, 2009).

U tretmanu vode za piće najčešće se primenjuju neorganski koagulant, kao što su soli aluminijuma i gvožđa. Soli aluminijuma, aluminijum sulfat i aluminijum hlorid, su često primenjivani koagulant u tretmanu vode za piće. Međutim, primena soli aluminijuma, naročito pri niskim temperaturama i niskim pH vrednostima, može imati za posledicu visok rezidual aluminijuma u obrađenoj vodi, što može izazvati zdravstvene i druge probleme u distribucionom sistemu, kao na primer spontanu flokulaciju (Chow i sar., 2009). Optimalna pH vrednost za koagulaciju primenom soli aluminijuma je u opsegu pH od 5,0-6,5, uz primenu soli aluminijuma u koncentracijama između 5 i 100 mg/L.

Polialuminijum-hlorid je jedan od najvažnijih polimera koji su u upotrebi u tretmanu vode za piće. U tretmanu vode za piće ovaj koagulant se obično primenjuje pri dozama u opsegu 0,02-0,24 mmol Al/l (Yan i sar., 2006, 2007). U kiselim rastvorima (pH<5,5-6,0) koagulacija/flokulacija sa polialuminijum-hloridom (PACl) se postiže neutralizacijom naelektrisanih kiselih grupa, što je praćeno precipitacijom, dok je pri pH>6,5 prisutna adsorpcija na flokulama. PACl su stabilni u širokom opsegu pH, otvorene su strukture, sa izuzetno velikom površinom punom raspoloživih mesta za adsorpciju i kompleksiranje molekula POM, a mogu se pripremiti tako da odgovaraju specifičnim karakteristikama određene sirove vode (Yan i sar., 2006).

Koagulant na bazi gvožđa koji se primenjuje u tehnologiji pripreme vode za piće jesu gvožđe-sulfat i gvožđe-hlorid. U čistoj vodi flokule gvožđe(III)-hidroksida, formiraju se u širokom opsegu pH vrednosti, između 4-11. Mehanizam uklanjanja POM pomoću gvožđe(III)-hlorida se često karakteriše kao kompleksiranje gvožđem na pH oko 5 i adsorpcija organskih molekula na  $Fe(OH)_3$  na pH oko 7 (Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009). Minimalna rastvorljivost za Fe(III) je na oko pH 8,8. Međutim, za razliku od koagulanata na bazi aluminijuma, gvožđe(III)-hlorid nije efektivan na pH minimalne rastvorljivosti usled slabog pozitivnog naelektrisanja  $Fe(OH)^{2+}$ . Optimalna pH vrednost za koagulaciju organskih materija solima Fe(III) je na pH 4-5 (Volk i sar., 2000; Yan i sar., 2009), dok su Kastl i sar. (2004) limite za unapređenu koagulaciju su definisani u opsegu pH od 5-7. Na ovim pH vrednostima, koagulant na bazi gvožđa imaju bolji efekat u uklanjanju prekursora dezinfekcionih nusproizvoda od soli aluminijuma (Gerrity i sar., 2009; Uyak i Toroz, 2007).

U zavisnosti od karakteristika POM prisutnih u vodi, primenom koagulanata na bazi gvožđa, pri optimalnoj pH vrednosti, postignuto je uklanjanje POM od 29-70%, mereno kao DOC (Bond i sar., 2010; Abbaszadegan i sar., 2007; Meyn i sar., 2008; Park i Yoon, 2009). Pri tome je efekat koagulacije mnogo više izražen u uklanjanju hidrofobnih, aromatičnih struktura POM, viših molekulske mase, u odnosu na hidrofobna manje aromatična nehuminska jedinjenja niže molekulske mase. Uklanjanje DOC, kao i smanjenje sadržaja prekursora THM se povećava sa povećanjem doze gvožđa (do 100 mg/L) (Uyak i sar., 2007).

Na primeru podzemne vode sa teritorije centralnog Banata, sa visokim sadržajem POM (DOC je iznosio  $9,33 \pm 1,92$  mg/L), autori Tubić i sar. (2009) su ukazali da se koagulacijom sa

PACl (30 mg/L) može smanjiti sadržaj DOC za 57%. Kombinovanje koagulanata PACl (30 mg/L) i FeCl<sub>3</sub> (10 mg/L) je rezultovalo još većim stepenom smanjenja sadržaja DOC (66%) u odnosu na primenu pojedinačnih koagulanata. *Karlović i sar. (1998)* su utvrdili da se maksimalno smanjenje UV<sub>254</sub> od 60% postiže koagulacijom bez korekcije pH uz dozu 50 mg Fe/L, a korekcijom pH (pH 5 i pH 6), pri znatno nižim koncentracijama 8 mg Fe/L i 15 mg Fe/L, redom.

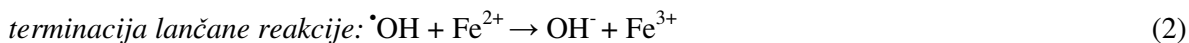
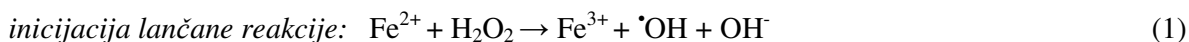
Zbog svega navedenog proces koagulacije i flokulacije je neminovan u procesnim šemama pripreme vode za piće koja sadrži visoku koncentraciju POM. Pri tom je potrebno optimizovati proces koagulacije u zavisnosti od izvorišta i kvaliteta sirove vode, vodeći računa o uticaju matriksa i strukturi POM. Posebno je značajno pravilno odrediti vrstu, količinu i način primene koagulacionih i flokulacionih sredstava, s obzirom da nedovoljno dobro sprovedena koagulacija i flokulacija mogu dovesti do niza problema, rezultujući nedovoljno dobro obrađenom vodom za piće.

## 4.2. FENTON PROCES

Fenton proces je jedan od najefikasnijih unapređenih oksidacionih tehnologija koji se poslednjih godina široko primenjuje za oksidaciju/koagulaciju voda sa visokim sadržajem POM i drugih teško degradabilnih jedinjenja. Oksidacione tehnologije koje podrazumevaju primenu Fentonovog reagensa mogu se klasifikovati na sledeći način:

1. „klasičan“ Fenton proces
2. Foto-Fenton proces
3. US (ultrazvuk)/Fenton proces
4. Elektro-Fenton proces.

Tokom Fenton procesa (nazvanom prema britanskom hemičaru Henry John Fenton-u (1854-1929) koji ga je 1884. godine otkrio), soli gvožđa iniciraju i katalizuju dekompoziciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, putem transfera elektrona između vodonik-peroksida i jona gvožđa, rezultujući brzim generisanjem hidroksil radikala. Fenton proces, generasan na neki od predloženih načina, obuhvata kompleksne reakcione mehanizme koji se odigravaju u vodenim rastvorima (*Teel i Watts, 2002; Neyens i Baeyens, 2003; Rincon i Pulgarin, 2006; Wu i sar., 2010*):



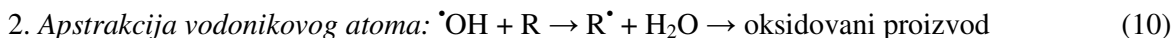
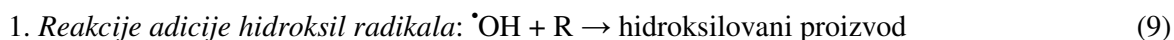
Propagacija lančane reakcije Fenton procesa podrazumeva pored hidroksil radikala formiranje i drugih radikalskih vrsta različite reaktivnosti, pri čemu se joni Fe<sup>2+</sup> i slobodni radikali ponovo generišu sledećim reakcijama:





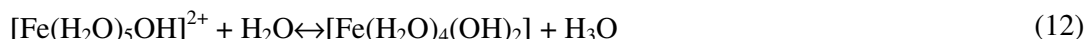
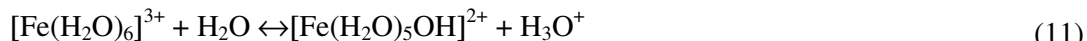
Hidroksiperoksil radikali ( $\text{HO}_2\cdot$ ) su slabiji oksidanti u poređenju sa hidroksil radikalima, dok su superoksid radikali ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) slabi reduktanti i nukleofili (*Watts i Teel, 2005; Ciotti i sar., 2009*). Stoga su oksidativne karakteristike Fentonovog sistema rezultat kombinovane aktivnosti različitih generisanih radikalskih vrsta i ne mogu se striktno ograničiti samo na jednu radikalsku vrstu, što sa porastom koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  naročito dobija na značaju. Pri tome, vodonik-peroksid može reagovati i kao inicijator lančane reakcije (reakcija 1) i kao „hvatač“ (eng. *scavenger*) OH radikala (reakcija 7).

Visoko reaktivni hidroksil radikali formirani tokom Fenton procesa mogu da **oksiduju organski supstrat** (RH) na jedan od sledećih načina:



Slobodni organski radikali ( $\text{R}\cdot$ ) koji se formiraju su prelazni intermedijeri i dalje se mogu oksidovati jonima gvožđa, kiseonikom, vodonik-peroksidom, hidroksil radikalima ili drugim intermedijerima formirajući stabilne i oksidovane proizvode (*Huang i sar., 1993; Hermosilla i sar., 2009*).

Tokom Fenton procesa, joni gvožđa generisani u redoks reakcijama mogu reagovati sa hidroksidnim jonima formirajući feri hidroksido kompleks:



U opsegu pH 3-7, ovi kompleksi postaju odgovorni za **koagulacionu sposobnost Fentonovog reagensa**. Rastvorene suspendovane čestice bivaju adsorbovane, nakon čega dolazi do precipitacije. Zabeleženo je i da u oksidacionom koraku Fentonovim reagensom nastaje velika količina malih flokula. Ove flokule međutim, imaju dugo vreme sedimentacije (>12 sati). Stoga je preporučljivo izvršiti hemijsku koagulaciju primenom određenog polimera (*Yoon i sar., 2001*).

Imajući u vidu da su oksidativne karakteristike Fentonovog sistema rezultat aktivnosti različitih radikalskih vrsta koje se generišu tokom procesa, smatra se da su ključni parametri koji određuju opštu efikasnost Fenton procesa (*Yoon i sar., 2001; Ciotti i sar., 2009*):

#### 1. reagensi:

- koncentracija i odnos  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$  i  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  i

#### 2. reakcioni uslovi:

- pH vrednost,
- reakciono vreme,
- količina organskih i neorganskih konstituenata vode,
- prisustvo „skavandžera „OH“ radikala i dr.

Mnoge studije su pokazale da je Fentonov proces oksidacije efikasan u kiseloj sredini i to samo u relativno uskom opsegu pH 2-4, pri čemu je najefikasniji pri pH~2,8. Ovo je delom posledica tendencije feri oksihidroksida (koji ima malu katalitičku aktivnost) da precipitira pri pH > 3-4 (u zavisnosti od koncentracije gvožđa) (Wadley i Waite, 2004; Klavarioti i sar., 2009).

Poznato je da Fentonov reagens različito deluje u tretmanu vode, u zavisnosti od H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> odnosa. Kada je količina Fe<sup>2+</sup> veća od H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tretman ispoljava efekat hemijske koagulacije; u slučaju viška H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u odnosu na Fe<sup>2+</sup> tretman ispoljava efekat hemijske oksidacije.

Yoon i sar. (2001) su izučavali veze između jona gvožđa i vodonik-peroksida i klasifikovali ih u tri kategorije prema kvantitetu [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> odnosa (odnos početne koncentracije Fe<sup>2+</sup> prema početnoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

(a) **Visok odnos** ([Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> ≥ 2). Fentonove reakcije se zasnivaju na produkciji OH radikala u reakciji između jona gvožđa i vodonik-peroksida (reakcija 1). Kada se Fentonove reakcije iniciraju pri ([Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> ≥ 2) u odsustvu organskih jedinjenja (RH), odnos potrošnje jona gvožđa prema peroksidu ( $\Delta [Fe^{2+}]_0 / \Delta [H_2O_2]_0 \geq 2$ ) je oko 2 i dolazi do brze terminacije lančane reakcije. S druge strane, prisustvo RH utiče samo na ponašanje jona gvožđa, a ne na vodonik-peroksid, usled kompeticije organskih jedinjenja i Fe<sup>2+</sup> jona za ·OH (reakcije 2 i 10). Prisustvo organskih jedinjenja redukuje  $\Delta [Fe^{2+}]_0 / \Delta [H_2O_2]_0$  odnos na manji od 2 ( $\Delta [Fe^{2+}]_0 / \Delta [H_2O_2]_0 \sim 1,3$ ), što ukazuje na jon gvožđa kao glavni reaktant, a ne kao katalizator u Fentonovim reakcijama.

(b) **Srednji odnos** ([Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> ~1). Pri srednjoj vrednosti odnosa jona gvožđa i vodonik-peroksida (oko 1), bez obzira na prisustvo organskih jedinjenja, vodonik-peroksid brzo konvertuje svo gvožđe do Fe<sup>3+</sup>, prema reakciji (1). U odsustvu RH, dolazi do spore dekompozicije vodonik-peroksida preko radikalske lančane reakcije indukovane jonima gvožđa (reakcija 3), koja se odigrava odmah nakon brze potrošnje vodonik-peroksida. Da bi došlo do kontinualnog opadanja koncentracije vodonik-peroksida, Fe<sup>2+</sup> se mora regenerisati redukcijom Fe<sup>3+</sup>. U tom slučaju, Fentonove reakcije se karakterišu preko dva specifična sistema: 1) sistem jona Fe<sup>2+</sup> i 2) sistem jona Fe<sup>3+</sup>. Koji će sistem biti zastupljen zavisi od oksidacionog stanja u vodi inicijalno dodatih jona gvožđa ili osnovnog oksidacionog stanja u vodi prisutnog gvožđa. Imajući u vidu ova dva moguća sistema, prisustvo RH u vodi može dvojako da utiče na ponašanje vodonik-peroksida: 1) nema dalje dekompozicije vodonik-peroksida nakon inicijalne dekompozicije, obzirom da reakcija RH sa OH radikalima (reakcija 10), preovlađuje nad reakcijom vodonik-peroksida sa OH radikalima (reakcija 7). Prisustvo viška RH može sprečiti reakciju između OH radikala i jona gvožđa, što je glavni pravac potrošnje OH radikala u odsustvu RH. Otuda, preostali joni gvožđa mogu da reaguju sa vodonik-peroksidom i pokažu malo višu potrošnju vodonik-peroksida u inicijalnom koraku reakcije u poređenju sa reakcijom u odsustvu RH.

(c) **Nizak odnos** ([Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> << 1). U odsustvu RH, odigrava se spora dekompozicija vodonik-peroksida, izazvana jonima gvožđa, koji indukuju lančanu reakciju (sistem jona Fe<sup>2+</sup>) odmah nakon inicijane brze potrošnje vodonik-peroksida. Naime, pri nižem odnosu ([Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> / [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> << 1), ·OH reaguje u većem obimu sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, proizvodeći HO<sub>2</sub>· reakcijom (7). Otuda, dodatni HO<sub>2</sub>· radikali mogu učestvovati u propagaciji radikalske lančane reakcije redukcijom Fe<sup>3+</sup> u Fe<sup>2+</sup> (reakcija 6), što rezultuje većom potrošnjom vodonik-peroksida koja se dešava u odsustvu RH. Prisustvo RH u vodi pri datim uslovima, skoro da stopira dekompoziciju vodonik-peroksida jonima Fe<sup>2+</sup>.

Dakle, u Fenton procesu, kompeticija za hidroksil radikale između Fe<sup>2+</sup>, RH i Fe<sup>3+</sup> može voditi neproduktivnoj dekompoziciji vodonik-peroksida čime se ograničava prinos hidroksilovanih (oksidovanih) organskih jedinjenja. Stoga se mora ustanoviti stehiometrijska veza

između  $\text{Fe}^{2+}$ , RH i  $\text{Fe}^{3+}$  u cilju postizanja maksimalne efikasnosti procesa degradacije organskih materija.

Jedna od osnovnih prednosti Fenton procesa ogleda se u jednostavnosti tehnologije: gvožđe je veoma rasprostranjen i netoksičan element, vodonik-peroksid je jednostavan za manipulaciju i bezbedan po životnu sredinu i gotovo da ne daje rezidual nakon tretmana. Pri tome se primenom Fenton procesa može postići i potpuna mineralizacija organskih suspatanci do jedinjenja koja nisu štetna odnosno, do  $\text{CO}_2$  i vode.

Pored toga što se primenjuje za tretman visoko zagađenih otpadnih voda (*Deng and Englehardt, 2006; Sun et al., 2008*), Fenton reagens je pronašao svoju primenu i u procesu pripreme vode za piće, za tretman voda bogatih prirodnim organskim materijama. Do danas su objavljene brojne studije o primeni Fenton procesa koje ukazuju na efikasno uklanjanje prirodnih organskih materija ovim procesom (*Moncayo-Lasso i sar., 2008; Goslani sar., 2006; Murray i Parsons, 2004*).

Utvrđeno je da generisani hidroksil radikali mogu oksidovati huminsku kiselinu oduzimanjem protona, produkujući visoko reaktivne reaktivne organske radikale ( $\text{R}\bullet$ ), koji se dalje mogu oksidovati ili degradirati. Grupa autora *Murray i Parsons (2004)* su pri pH 5 uz primenu 0,1 mM  $\text{Fe}^{2+}$  i 1,0 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  i reakcionom vremenom od 30 min. postigli uklanjanje više od 90% DOC i  $\text{UV}_{254}$ , što je dalje rezultovalo smanjenjem potencijala formiranja trihalometana za čak 93%. Do sličnih rezultata su došli i *Goslan i sar. (2006)* koji su ispitivali vodu sa jednog izvorišta u Velikoj Britaniji. Oni su pri optimalnim uslovima procesa: pH 4,5, 0,5 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , 2,0 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  i reakcionom vremenom od 20 min. postigli uklanjanje organskih komponenti iz vode za oko 82% na osnovu  $\text{UV}_{254}$  apsorpcije i 96% na osnovu DOC vrednosti.

*Banerjee i sar. (1999)* su ispitivali Fentonov proces pri različitim operativnim uslovima u cilju smanjenja sadržaja arsena u podzemnoj vodi. Tretman je pokazao najveću efikasnost pri pH 2,5-3 i masenom odnosu vodonik-peroksida i gvožđa od 1:2. Više od 99% arsena je uklonjeno za prvih pet minuta reakcije.

Danas Fenton proces ima veliki potencijal i u oblasti remedijacije kontaminiranih podzemnih voda i zemljišta, sa velikim brojem *in situ* aplikacija (*Deng i Englehardt, 2006; He i sar., 2009*). Najnovije studije su ukazale na mogućnost primene Fenton procesa za uklanjanje antibiotika, kao i za remedijaciju ocednih voda koje sadrži hormonski aktivne komponente, koji se ubrajaju u novije generacije polutanata u razvoju (*Ikehata i sar., 2006; Uslu i Balcioğlu, 2009*).

Na osnovu navedenog može se izvesti zaključak da je adekvatnim podešavanjem operativnih uslova, u smislu inicijalne koncentracije gvožđa i vodonik-peroksida i njihovog odnosa, pH vrednosti i sl., shodno karakteristikama vode koja se tretira, Fentonov sistem relativno lako održavati i pratiti. Međutim, s druge strane, primena soli  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  obično je vezana za dva problema:

- a) potrebno je uspostaviti uzak opseg pH vrednosti kako bi se izbeglo formiranje i dalja precipitacija gvožđe oksihidroksida i
- b) potrebno je regenerisati rastvorene jone gvožđa iz tretiranog rastvora, što zahteva dodatan korak obrade.

### 4.3. OZON I UNAPREĐENI OKSIDACIONI PROCESI NA BAZI OZONA

Kao što je naglašeno u *poglavlju 4.1.1.*, u toku pripreme vode za piće se u cilju poboljšanja efikasnosti koagulacije uvode različiti oksidacioni predtretmani. Jedan od najviše primenjivanih jeste proces ozonizacije, dok se u novije tehnologije ubrajaju kombinacije ozona sa različitim katalizatorima, od kojih je jedan od najprestižnijih i najviše ispitanih  $\text{TiO}_2$ , zatim kombinacija ozona sa vodonik-peroksidom, kao i kombinacija ozona sa UV zračenjem.

#### 4.3.1. Ozonizacija

Sve veći interes za primenu ozona u tretmanu vode za piće posledica je pooštavanja zahteva u pogledu kvaliteta vode za piće prvenstveno sa aspekta sadržaja dezinfekcionih nusprodukata. Prve primene ozona u okviru postrojenja za pripremu vode za piće imale su za cilj isključivo dezinfekciju vode. Međutim, ubrzo je ustanovljeno da se njegovom primenom pored dezinfekcije ostvaruje i niz drugih pozitivnih efekata u pogledu kvaliteta vode, usled oksidacije organskih i neorganskih materija prisutnih u vodi.

Primenom ozona u tretmanu vode postižu se brojni pozitivni efekti: ozon utiče na organoleptički kvalitet vode (uklanja komponente koje vodi daju boju, miris i ukus); oksiduje gvožđe, mangan i sulfide; u pojedinim slučajevima može da poboljša proces pripreme vode za piće i poveća stepen uklanjanja mutnoće; spada u najefikasnija dezinfekciona sredstva i zahteva kratko vreme kontakta; efikasniji je od hlora, hlor-dioksida i hloramina za inaktivaciju virusa *Cryptosporidium* i *Giardia*; u odsustvu bromida ne formiraju se halogen-supstituisani dezinfekcioni nusprodukti i nakon dekompozicije ozona kao rezidual se jedino javlja kiseonik (*Langlais i sar., 1991; Matilainen i Sillanpää. 2010*).

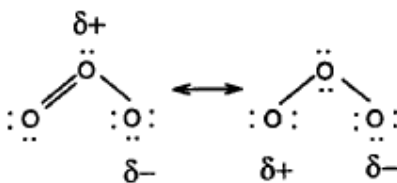
Međutim, primena ozona ima i nekih nedostataka: dolazi do formiranja oksidacionih nusprodukata (aldehida, ketona, a u slučaju prisustva bromida dolazi do formiranja bromata i niza bromovanih dezinfekcionih nusprodukata), početna cena za ozonizaciju je visoka, generacija ozona zahteva visoku energiju i mora se generisati na licu mesta (*on-site*), ozon je jako korozivan i toksičan (*Treguer i sar., 2010*).

Na mnogim postrojenjima za pripremu vode za piće je kao optimalno rešenje postavljena višestepena primena ozona u cilju što efikasnijeg smanjenja sadržaja POM. Mesta aplikacije ozona zavise od kvaliteta sirove vode i efekta koji se njegovom primenom želi postići. Predoksidacija se uvodi za uklanjanje neorganskih jedinjenja, boje, ukusa, mirisa, mutnoće i suspendovanih čestica. U toku predoksidacije dolazi do parcijalne degradacije prirodnih organskih materija i inaktivacije mikroorganizama, kao i do poboljšanja procesa koagulacije i flokulacije. Intermedijerna oksidacija ima za cilj degradaciju mikropolutanata, uklanjanje prekursora dezinfekcionih nusprodukata i povećanje biodegradabilnosti (*Agbaba, 2002*).

##### 4.3.1.1. Hemija ozona u vodenom rastvoru

Hemija ozona u vodenom rastvoru je izuzetno kompleksna. Hemijske karakteristike ozona zavise od strukture molekula. Na slici 10 prikazane su dve forme rezonantne strukture molekula ozona (*Langlais i sar., 1991; Buxton i sar, 1988*):

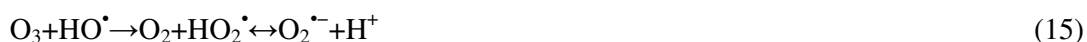




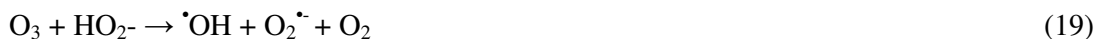
**Slika 10.** Strukturalni oblici molekula ozona

Zahvaljujući svojoj strukturi, molekul ozona može da reaguje kao dipol, elektrofilni ili nukleofilni agens. Kao rezultat visoke reaktivnosti, ozon je u vodi veoma nestabilan. Polu-život molekuskog ozona varira od nekoliko sekundi do nekoliko minuta i zavisi od pH vrednosti rastvora, temperature vode i koncentracije organskih i neorganskih komponenata u vodi (Kasprzyk-Horden i sar., 2003).

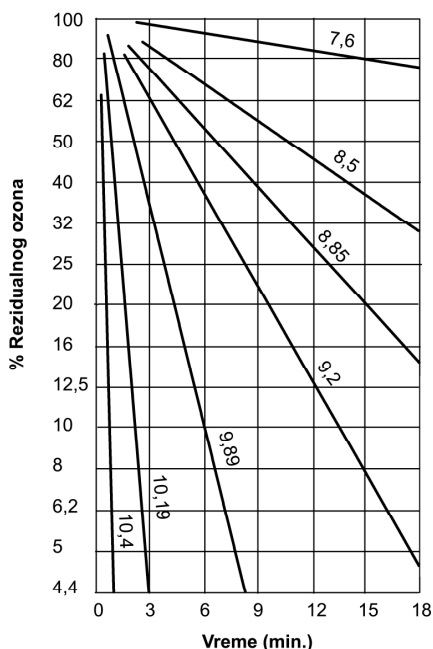
Dekompozicija ozona prati kinetiku pseudo prvog reda, gde je  $k'$  konstanta reakcije pseudo prvog reda za datu pH vrednost (Langlais i sar., 1991) i odigrava se mehanizmom lančanih reakcija:



pH vrednost rastvora značajno utiče na dekompoziciju ozona u vodi. Cikličan proces dekompozicije ozona u čistoj vodi mora biti iniciran reakcijom ozona i hidroksidnih anjona pri čemu nastaju superoksid radikali ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) i peroksidni joni ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Kao rezultat toga, proces dekompozicije ozona ubrzava se pri višim pH vrednostima vode, jer sa porastom pH vrednosti raste i formiranje hidroksidnih anjona, inicijatora dekompozicije ozona:



Stoga u baznoj sredini dolazi do povećanja dekompozicije ozona. Pri  $\text{pH} < 3$  hidroksil radikali ne utiču na dekompoziciju ozona, dok pri  $\text{pH} > 10$  vreme poluraspada ozona u vodi može biti manje od 1 min (slika 11). Oksidacija organskih molekula pri ovim uslovima se može postići zahvaljujući kombinaciji reakcije sa molekulskim ozonom i reakcije sa OH radikalima. Brzina oksidativnog napada OH radikala najčešće je  $10^6$ - $10^9$  puta veća u odnosu na odgovarajuću brzinu reakcije molekulskim ozonom (Munter, 2001). Stoga se ozonizacija u baznoj sredini smatra jednim od unapređenih procesa oksidacije.



**Slika 11.** Uticaj pH na dekompoziciju ozona ( $T=15^{\circ}\text{C}$ ) (<http://www.lenntech.com/ozone/ozone-decomposition.htm>)

U prirodnim vodama, postoje jedinjenja koja mogu da deluju kao inicijatori, promotori ili inhibitori radikalskog lančanog procesa. Inicijatori lančane radikalske reakcije ( $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , format, huminske supstance (HS)) mogu da indukuju formiranje superoksid jona  $\text{O}_2^{\bullet-}$  iz molekula ozona. Promotori ( $\text{R}_2\text{-CH-OH}$ , aril-(R), format, huminske supstance,  $\text{O}_3$ ) su odgovorne za regenerisanje  $\text{O}_2^{\bullet-}$  jona iz hidroksil radikala. Inhibitori radikalske lančane reakcije ( $\text{CH}_3\text{-COO}^{\bullet}$ , alkil-(R),  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , huminske supstance) su komponente koje troše hidroksil radikale ne regenerišući pri tom superoksid anjon (Langlais i sar., 1991; Nawrocki i Bilozor, 2000). U prisustvu inhibitora, odn. „skavendžera“ hidroksil radikala dekompozicija ozona može biti značajno otežana, što je prikazano sledećim reakcijama (Nawrocki i Bilozor, 2000; Kasprzyk-Horden i sar., 2003):



Stoga se može reći da su karakteristike sirove vode, u smislu sadržaja kako neorganskih vrsta tako i huminskih materija, faktori koji utiču na potrošnju i dekompoziciju ozona, kao i na mehanizam oksidacije POM ozonom.



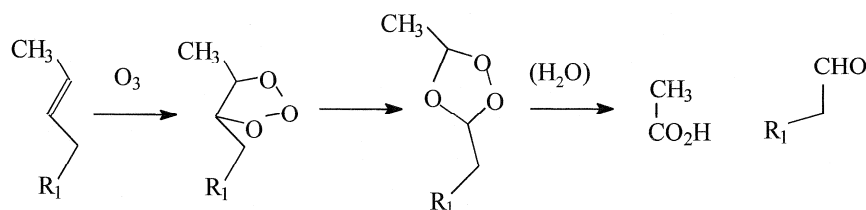
#### 4.3.1.2. Oksidacija POM primenom ozona

Može se reći da je ozon je jedan od najjačih oksidacionih sredstava. Sposobnost da oksiduje organske i neorganske molekule je u uskoj vezi sa oksidacionim potencijalom ozona:



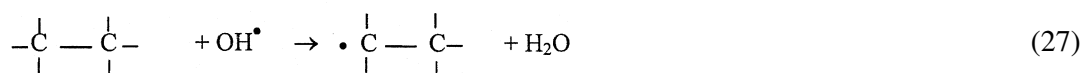
Bez obzira da li se primenjuje u vodi u vidu predtretmana (predozonizacija) ili kao glavna ozonizacija, ozon može da oksiduje prirodne organske materije preko direktnih, selektivnih reakcija ili preko mehanizma lančanih reakcija stvarajući slobodne hidroksil radikale.

U **direktnim reakcijama** ozon reaguje sa organskim supstratom putem elektrofilne adicije na dvostruke veze, po mehanizmu koji je prvi opisao *Criegee* (1975). Nakon formiranja nekoliko intermedijera, kao finalni proizvodi se izdvajaju karboksilne kiseline, alkoholi i aldehidi (slika 12). Direktno reakcije POM sa ozonom se najvećim delom mogu pripisati interakciji između ozona i aromatičnih prstenova prisutnih u strukturi POM.



Slika 12. Mehanizam ozonizacije organskih materija (Kleiser i Frimmel, 2000)

**Reakcije radikalskog tipa** mogu se odvijati daljom reakcijom  $\text{O}_3$  sa POM, u slabo baznim uslovima, pri kojima dolazi do dekompozicije ozona i formiranja  $\cdot\text{OH}$ , koji takođe mogu da reaguju sa POM radikalskim mehanizmom, reakcijama adicije na dvostruke veze (reakcija 26) ili oduzimanjem H-atoma supstratu (reakcija 27), gradeći pri tome centralni C-radikal:



Na koji način će ozon reagovati sa organskim materijama zavisi od pH, alkaliteta, temperature, TOC, karbonatne tvrdoće, UV apsorbcije, sadržaja nitritnog azota, turbiditeta (*Hoigne, 1994; Beltran, 1995*).

Posledica reakcije ozona i POM je promena sastava organske materije koja se ogleda u povećanju niskomolekularnih jedinjenja, UV-apsorbcije, boje, ukusa i mirisa, povećanje broja kiselih funkcija (uvođenje karboksilnih grupa) i stvaranju polarnijih jedinjenja, kao i povećanje biorazgradljivosti prisutne organske materije (*Takahashi i sar., 1995*).

Većina huminskih materija prisutnih u vodi ne pokazuje povećanje sadržaja prekursora THM pri pH 7,5 ili niže. Takođe prilikom ozonizacije vode važno je i prisustvo bikarbonata, jer oni indukuju promenu u mehanizmu ozonizacije od neselektivnog, slobodnoradikalnog napada, ka visoko specifičnom molekulskom napadu ozona, koji je naročito selektivan za prekursore trihalometana (*Langlais i sar., 1991; Rechkow i Singer, 1984*). Pri tome se može očekivati smanjenje potencijala formiranja trihalometana (PFTHM) u zavisnosti od primenjene doze ozona, pH i srednje koncentracije bikarbonata.

Ono što je bitno naglasiti jeste da su mnogi od nusproizvoda ozonizacije prekursori trihalometana, te stoga treba imati na umu da ako se hlorisanje vrši odmah nakon ozonizacije često puta imamo povišen sadržaj trihalometana i drugih organohalogenih nusproizvoda. Tako pojedini autori (*Grasso i sar., 1989; Chang i Singer, 1991*) ukazuju na povećanje PFTHM, nakon primene doze ozona iznad 2,4 mg O<sub>3</sub>/L, kao i kada se nakon ozonizacije vrši hlorisanje pri visokim pH vrednostima. Povećanje PFTHM nakon ozonizacije objašnjava se formiranjem aldehida i hidroksilovanih aromatičnih komponenti, poznatih kao prekursori trihalometana (*Siddiqui i sar., 1997*).

Prema autorima *Kleiser i Frimmel (2000)* reakcijom OH radikala sa POM povećava se koncentracija alkoholnih i keto grupa čime se povećava potencijal formiranja THM. Povećanje sadržaja keto grupa se može postići preuzimanjem H atoma od strane alifatičnih struktura POM. Drugi mogući reakcioni put koji povećava potencijal formiranja trihalometana jeste reakcija OH radikala sa aromatičnim strukturama. Kao oksidacioni proizvodi mogu se formirati fenoli (*von Sonntag, 1996*). Vezivanje OH grupe za aromatične strukture povećava reaktivnost ovih jedinjenja prema hloru.

U toku procesa predozonizacije u slučajevima kada se ozonira voda bogata organskim materijama u prisustvu bromidnog jona, kao nusprodukti mogu nastati organobromna jedinjenja. Iako se na ovaj način povećava koncentracija bromovanih trihalometana (*Singer, 1993, Siddiqui i Amy, 1993*), sa porastom doze ozona generalno se smanjuje potencijal formiranja trihalometana, što se objašnjava elektrofilnim napadom ozona na mesta u molekulu koja napada i hlor, kao i formiranjem bromata.

**Uticao predozonizacije na proces koagulacije i flokulacije** ima svoje pozitivne i negativne efekte. Veći broj autora (*Rechkow i sar., 1991; Jekel, 1994*) ukazuje da ozon utiče na ponašanje čestica prisutnih u vodi, pri čemu dolazi do promena u distribuciji veličine čestica (postaju veće), formiraju se koloidne čestice od inače "rastvorenih" organskih materija, poboljšava se uklanjanje TOC ili mutnoće u toku naknadne flotacije, sedimentacije ili filtracije, opada potreba za koagulantom neophodna za postizanje željene mutnoće ili TOC koncentracije u efluentu, povećava se brzina taloženja formiranih flokula i produžava vreme rada filtera, kao rezultat njegovog sporijeg zasićenja. Navedeni efekti se obično predstavljaju kao **mikroflokulacioni, koagulacioni efekti ozona** u tretmanu vode, a doze ozona, pri kojima najčešće dolazi do njihovog ispoljavanja, su 0,4-0,8 mg O<sub>3</sub>/mg TOC. Tako je nekoliko studija ukazalo na pozitivne efekte procesa ozonizacije na koagulaciju u smislu uklanjanja prekursora DBP. *Bourbigot (1984)* je pokazao da su niske doze ozona od 0,5-1,0 mg O<sub>3</sub>/L dovoljne da poboljšaju proces koagulacije-flokulacije u uklanjanju POM. *Bekbolet i sar. (2005)* su ukazali da je predozonizacija praćena koagulacijom efikasna za uklanjanje UV<sub>254</sub>. Prema *Orren i sar. (2000)* predozonizacija utiče na površinsku hemiju POM i unapređuje proces koagulacije putem neutralizacije naelektrisanja. Prisustvo kiselih funkcionalnih grupa POM koje se formiraju tokom ozonizacije vodi povećanju adsorptivnosti POM na hidroksidima metala koji nastaju za vreme koagulacije (*Edwards i Benjamin, 1992, Chiang i sar., 2009*).

Međutim, neki autori su ukazali i na negativne efekte ozonizacije na proces koagulacije. Prema *Yan i sar. (2007)* i *Liu i sar. (2006)* pri nižim dozama ozona oksidacioni proizvodi POM (uglavnom hidrofobni, srednjih molekulskih masa i neutralnog naelektrisanja) se efikasno uklanjaju koagulacijom. Pri višim dozama ozona, struktura POM postaje hidrofilnija, preovlađuju niže molekulske mase, što inhibira njihovo uklanjanje procesom koagulacije.

Zbog navedenih pozitivnih i negativnih efekata ozona na proces koagulacije i flokulacije, od izuzetne je važnosti optimizovati proces, u smislu odabira doze ozona i doze koagulant, da bi se postiglo što efikasnije uklanjanje POM. U slučaju kada efekti procesa predozonizacije na uklanjanje POM koagulacijom nisu dovoljni (visoka rezidualna koncentracija POM u koaguliranoj vodi), u okviru pripreme vode za piće može se primeniti i tzv. glavna ozonizacija ili se pak može pribeći unapređenju procesa ozonizacije, favorizovanjem radikalskog mehanizma oksidacije.

#### 4.3.2. Unapređeni procesi oksidacije zasnovani na primeni ozona

Sagledavanje primene ozona u tretmanu vode za piće za uklanjanje POM ne bi bilo kompletno bez razmatranja unapređenih oksidacionih procesa, koji se zasnivaju na generisanju visoko reaktivnih intermedijera kao što su hidroksil radikali čiji je osnovni izvor ozon. Obzirom da ozon sa većinom organskih materija prisutnim u vodi primarno reaguje putem neselektivne, indirektno radikalske reakcije, AOPs predstavljaju alternativne tehnike za katalizovanje produkcije slobodnih radikala, a samim tim i ubravanje destrukcije organskih materija.

Pored kombinovanja ozona sa vodonik-peroksidom, UV zračenjem ili aktivnim ugljem, decenijama su intenzivno ispitivane i neke druge kombinacije oksidanata, zračenja i katalizatora. Tako je generalno, u zavisnosti od vrste primenjenog oksidanta, vrste zračenja i tipa katalizatora, odnosno od načina generisanja slobodnih radikalskih vrsta, izvršena osnovna podela unapređenih procesa oksidacije koji se zasnivaju na primeni ozona:

- *Homogeni nefotohemijski sistemi:*  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/OH$ ;
- *Homogeni fotohemijski sistemi:*  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ;
- *Heterogeni nefotohemijski i fotokatalitički sistemi:*  $TiO_2-O_3$ ,  $TiO_2-O_3/UV$ ;

Pored toga što su ozon-AOPs sistemi najvećim delom ispitivani za dezinfekciju i detoksikaciju polutanata u različitim vrstama voda (*Augustina i sar., 2005; Ikehata i El-Din, 2005; Lanao i sar., 2008*), nekoliko najnovijih studija je pokazalo i mogućnost njihove primene za uklanjanje POM i specifičnih prekursora DBP (*Irabelli i sar., 2008; Mosteo i sar., 2009; Le-Clech i sar., 2006; Goslan i sar., 2006*).

*Irabelli i sar. (2008)* su utvrdili da dodatak  $H_2O_2$  procesu ozonizacije unapređuje smanjivanje DOC u poređenju sa samom ozonizacijom. Takođe su pokazali da se post-tretmanom primenom  $O_3/H_2O_2$  postižu bolji rezultati u pogledu smanjivanja DOC nego kada se  $O_3/H_2O_2$  primeni kao predtretman. PFTHM bio je veći u oba slučaja u poređenju sa samom ozonizacijom. Slično tome, *Mosteo i sar. (2009)* nisu uočili poboljšanje uklanjanja prekursora THM uvođenjem  $H_2O_2$  ili  $TiO_2$  u proces ozonizacije. Simultanim dodavanjem  $H_2O_2$  i  $TiO_2$  postignuto je smanjenje PFTHM.

Autori *Volk i sar. (1997)* su uporedili efikasnost tri sistema za ozonizaciju:  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  i  $O_3/TiO_2$  (fiksiranim na aluminijum oksidu) za uklanjanje fulvinske kiseline i utvrdili da  $O_3/TiO_2$  sistem nije omogućio značajnije povećanje uklanjanja  $UV_{254}$  i DOC u poređenju sa nekatalizovanom ozonizacijom.

*Paillard i sar. (1991)* su takođe ukazali da je katalitička ozonizacija vode bogate POM efikasnija pri višim pH vrednostima, odnosno sa porastom pH vode od 5 do 9. Uočeno je da se potrošnja hlora smanjuje kada se uvodi katalitička ozonizacija. Ova grupa autora je ukazala da katalitička ozonizacija ne produkuje hidroksil radikale. Umesto produkcije hidroksil radikala katalitičkom ozonizacijom, odigrava se selektivni oksidacioni mehanizam karboksilnih funkcionalnih grupa: adsorpcija na površini katalizatora, a nakon toga oksidacija ozonom na katalitičkoj površini.

Kombinovanje ozona sa UV zračenjem rezultuje značajnoj mineralizaciji DOC i smanjenju PFTHM i PFHAA (*Chin i Berube, 2005*). Fotokatalitička ozonizacija  $O_3/UV/TiO_2$  primenjavana je za uklanjanje jedinjenja koja su relativno perzistentna na „konvencionalnu“ oksidaciju (*Giri i sar., 2008*). Takođe je utvrđeno da je ovaj proces mnogo efikasniji za uklanjanje POM u poređenju sa samom ozonizacijom ili fotokatalizom (*Zhang i Jiang, 2006*). Prilikom razmatranja rezultata dobijenih u različitim studijama, potrebno napomenuti da se neki od navedenih AOPs primenjuju u procesu pripreme vode za piće, dok su neki još uvek na nivou laboratorijskih ispitivanja.

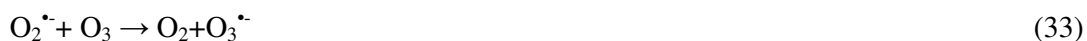
Na osnovu rezultata brojnih ispitivanja može se zaključiti da se primenom unapređenih procesa oksidacije može postići smanjenje sadržaja POM u vodi. Međutim, u zavisnosti od kvaliteta sirove vode, kao i od primenjenih reakcionih uslova, u nekim studijama je uočeno i povećanje sadržaja prekursora DBP nakon oksidacionog tretmana. Stoga je u zavisnosti od karakteristika sirove vode, odn. karakteristika POM prisutnih u vodi, neophodno sprovesti opsežna istraživanja i optimizovati proces oksidacije.

#### 4.3.2.1. Kombinacija ozona sa vodonik-peroksidom

Kombinacija ozona i vodonik-peroksida, takozvani *perokson* proces, se primenjuje za tretman teško oksidabilnih jedinjenja, koja troše velike količine oksidanata. Kombinovanje ozona sa vodonik-peroksidom predstavlja jedan od najjednostavnijih i najjeftinijih načina da se inicira razlaganje ozona i formiraju visoko reaktivni OH radikali. Otkriven je od strane *Staelin i Hoigne* 1982. godine. Ovi autori su došli do zaključka da se reakcija inicira anjonskom formom vodonik-peroksida i kao prvi reakcioni korak perokson procesa predložili transfer elektrona:



$HO_2^\bullet$  je u ravnotežnom odnosu sa  $O_2^{\bullet -}$  (reakcija 39). Dolazi do protonovanja  $O_3^{\bullet -}$  (reakcija 40) i dekompozicije u  $O_2$  i  $^{\bullet}OH$  (reakcija 41), dok  $O_2^{\bullet -}$  podleže transferu elektrona:



Kao rezultat reakcija koje se odvijaju tokom perokson procesa formiraju se dva mola  $\cdot\text{OH}$  po jednom molu  $\text{H}_2\text{O}_2$  i dva mola ozona:



Ukoliko se *perokson* proces primenjuje u tretmanu vode za piće potrebno je odrediti optimalnu dozu vodonik-peroksida i ozona. Prema krajnjoj reakciji za formiranje OH radikala (reakcija 34), može se zaključiti da je 0,5 mola  $\text{H}_2\text{O}_2$  potrebno za svaki mol  $\text{O}_3$  ili 0,354 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$  za svaki kilogram  $\text{O}_3$ . Glavni razlog određivanja optimalnih doza ima za osnovu činjenicu da je ozon reaktivniji sa prirodnim organskim i neorganskim materijama nego vodonik-peroksid (efikasnost transfera mase ozona je obično veća od 95%). Prema tome, primenjena doza ozona mora biti viša od one određene stehiometrijom. Dalje, rezidual vodonik-peroksida izaziva veće probleme nego rezidual ozona (znatno je stabilniji), što treba imati u vidu pri određivanju optimalnih doza. Takođe, rezidual vodonik-peroksida može da reaguje sa OH radikalima, zbog čega ako se posmatra samo stehiometrijski odnos ozona i vodonik-peroksida, može doći do precenjivanja koncentracije OH radikala koji se formiraju. Optimalni odnos vodonik-peroksid/ozon koji će rezultovati maksimalnim stepenom reakcije hidroksilnih radikala sa POM određuje se za svaku specifičnu oksidaciju ponaosob (*Kleiser i Frimmel., 2000*).

Za uspešnu degradaciju organskih polutanata primenom ozon/vodonik-peroksid sistema, nije dovoljno primeniti samo odgovarajuće koncentracije ozona i vodonik-peroksida, već je neophodno i izvršiti njihovo kombinovanje u pravom odnosu. *Glaze i Kang (1989)* su dokazali da je optimalni molarni odnos iznad kojeg ne dolazi do daljeg povećanja stepena degradacije neke komponente iznosi  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,33$ . *Alsheyab i Muños (2006)* su utvrdili da je odnos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=0,04$  pri kontaktnom vremenu od 20 min. pokazao najbolje rezultate u uklanjanju TOC (smanjenje za 78%). Međutim, izbor koncentracije ozona i vodonik-peroksida, kao i njihov odnos kojim će se postići optimalna degradacija, zavisi kako od vrste i koncentracije polutanata, tako i od karakteristika vode, i mora se ustanoviti za svaki specifičan slučaj kroz primenu laboratorijskih eksperimenata (*Munter, 2001*).

Još jedan važan faktor koji utiče na efikasnost oksidacije, kako prirodnih organskih materija tako i organskih polutanata, ovom tehnikom jeste pH vrednost vode. Kao i u slučaju procesa ozonizacije, više pH vrednosti su pogodnije za primenu *perokson* procesa. Usled lakog generisanja slobodnih radikala pri datim uslovima, *perokson* je našao primenu u procesu pripreme vode za piće.

*Beltran i sar. (1998)* su kroz svoje eksperimente demonstrirali inhibitornu aktivnost u vodi prisutnih huminskih kiselina ( $>0,01$  mol/l) i hidrogenkarbonatnog jona ( $>0,02$  mol/l), usled njihove sposobnosti „hvatanja“ OH radikala. Međutim, huminske kiseline, ako su u vodi prisutne u manjoj količini, mogu delovati i kao inicijatori radikalskih lančanih reakcija.

Kao što je već ranije navedeno, glavni oksidujući agens u  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesu jesu OH radikali. Zbog toga se i razmatranje mehanizma delovanja ovog procesa na strukturu POM u najvećoj meri odnosi na reakcije OH radikala sa POM. Međutim, postoje veoma oprečna mišljenja kada je u pitanju sposobnost OH radikala u uklanjanju prekursora oksidacionih nusproizvoda hlora u odnosu na ozon.

Međutim, rezultati autora *Frimmel i sar. (1999)* su kazali da se najbolje uklanjanje POM postiže primenom čiste ozonizacije. Utvrđeno je da ukoliko se dobije mala količina OH radikala u  $O_3/H_2O_2$  procesu njihov napad povećava potencijal POM za formiranje dezinfekcionih nusproizvoda hlora. Povećanje doze vodonik-peroksida vodi povećanju koncentracije OH radikala. Povećanje koncentracije OH radikala utiče na povećanje potencijala formiranja asimilirajućih organohalogenih jedinjenja i THM. Poznato je da hlor može stupati u veoma različite reakcije sa molekulima POM. Smatra se da se formiranje THM uglavnom odvija prema dvostepenom mehanizmu. Prvo dolazi do supstitucije vodonikovih atoma hlorom u  $\alpha$  položaju keto grupe. Nakon toga vrši se cepanje hlorovanih POM i formiranje THM i organskih kiselina, što je katalizovano  $OH^-$  jonima.

Na osnovu svega navedenog može se izvesti zaključak da dodatak vodonik-peroksida može imati i pozitivan i negativan uticaj na efikasnost procesa ozonizacije u smanjenju sadržaja POM, a u zavisnosti od kombinacije primenjenih doza oksidanata i karakteristika POM prisutnih u vodi.

Poređenjem procesa ozonizacije i *peroksona* generalno se može reći da je ključna razlika između ovih procesa način oksidacije POM, odnosno direktna oksidacija ozonom ili oksidacija hidrosil radikalima. Stoga i njihova reaktivnost uslovljava različite reakcione puteve sa POM, kao konstituentima vode. U tabeli 6 sumarno su predstavljene razlike između ozona i *peroksona* koje su najznačajnije sa aspekta tretmana vode za piće (*Anon, 1999*).

**Tabela 6.** Poređenje ozona i perokson procesa (*Anon, 1999*)

Proces	Ozon	Perokson
Brzina dekompozicije ozona	„Normalna“ dekompozicija kojom dolazi do produkcije hidrosil radikala kao intermedijera	Ubrzavanje dekompozicije ozona povećava koncentraciju hidrosil radikala u poređenju sa ozonizacijom
Rezidual ozona	5-10 minuta	Veoma kratak usled brze reakcije
Način oksidacije	Obično direktnom reakcijom molekulskog ozona	Primarna je oksidacija hidrosil radikalima
Sposobnost oksidacije gvožđa i mangana	Odlična	Manje efikasan
Sposobnost uklanjanja jedinjenja koja vodi daju miris i ukus	Promenljiva	Dobra, hidrosil radikali su reaktivniji u poređenju sa ozonom
Sposobnost oksidacije hlorisanih organskih jedinjenja	Slaba	Dobra, hidrosil radikali su reaktivniji u poređenju sa ozonom
Sposobnost dezinfekcije i mogućnost detekcije reziduala	Odlična	Dobra, ne omogućava merenje reziduala, pa iz tog razloga nije moguće izračunati Ct vrednost

Pored primene ozona u unapređenim procesima oksidacije u homogenim nefotohemijским sistemima, kakav je i perokson proces, poslednjih nekoliko godina je poraslo interesovanje i za primenu ozona u heterogenim nefotohemijским sistemima, kao što je katalitička ozonizacija. Stoga će narednom poglavlju biti ukazano na značaj katalitičke ozonizacije, mehanizam katalitičke ozonizacije i primenu  $TiO_2$  kao jednog od najprestižnijih katalizatora kako u fotohemiji, tako i u katalitičkim reakcijama sa ozonom.



#### 4.3.2.2. Katalitička ozonizacija primenom $TiO_2$

Katalitička ozonizacija je prvobitno ispitivana kao homogena katalitička ozonizacija, koja se zasniva na aktiviranju ozona metalnim jonima prisutnim u vodenom rastvoru, a nakon toga i kao heterogena katalitička ozonizacija u prisustvu metalnih oksida ili impregnisanih katalizatora metal/oksid metala (*Kasprzyk-Horden i sar., 2003*).

Za proces heterogene katalitičke ozonizacije najčešće primenjivani katalizatori su metalni oksidi ( $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), kao i metali ili metalni oksidi impregnisani na oksidima metala ( $Cu-Al_2O_3$ ,  $Cu-TiO_2$ ,  $Ru-CeO_2$ ,  $V-O/TiO_2$ ,  $V-O/silika$  gel i  $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ ). Katalitička aktivnost je najvećim delom zasnovana na katalitičkoj dekompoziciji ozona i unapređivanju generisanja hidroksil radikala.

Ispitivanja koja su do sada rađena primenom katalizovane ozonizacije su pokazala različite mehanizme ozonizacije (*Kasprzyk-Horden i sar., 2003*). Efikasnost procesa katalitičke ozonizacije zavisi najvećim delom od prirode i karakteristika površine katalizatora, kao i od pH vrednosti rastvora koja direktno utiče na karakteristike aktivnih mesta na površini katalizatora i na dekompoziciju ozona. Različitosti u pogledu karakteristika površine katalizatora i interakcija između katalizatora, ozona i organskih molekula zahtevaju ispitivanje primene svakog katalizatora ponaosob u procesu ozonizacije.

U cilju razumevanja mehanizma katalitičke ozonizacije na heterogenoj površini neophodno je poznavanje fizičkih i hemijskih karakteristika  $TiO_2$ , prvenstveno karakteristika njegove površine. U najvažnije fizičke karakteristike katalizatora ubrajaju se: površina, gustina, poroznost, distribucija veličine pora, kao i mehanička izdržljivost (čvrstoća), čistoća i komercijalna dostupnost. Najznačajnije hemijske karakteristike su hemijska stabilnost i prisustvo Lewis-ovih kiselina kao aktivnih mesta na površini katalizatora, koje su odgovorne za katalitičke reakcije (*Kasprzyk-Horden i sar., 2003*).

Shodno tome generalno se može reći da su najvažniji parametri koji određuju katalitičke karakteristike metalnih oksida kiselost i baznost. Hidroksilne grupe su prisutne na površini svih metalnih oksida. Količina i karakteristike hidroksilnih grupa zavise od prirode metanog oksida. Lewis-ove kiseline (elektron akseptori) predstavljaju mesta koja se nalaze na metalnom katjonu, dok Lewis-ove baze (elektron donori) predstavljaju mesta na koordinativno nezasićenom kiseoniku (*Legrini i sar, 1993*). Smatra se da su Lewis-ove kiseline katalitički centri metalnih oksida.

$TiO_2$  ima sposobnost izmene i jona i liganada. On ima karakteristike amfoternog jonoizmenjivača, te se u zavisnosti od pH vrednosti može ponašati i kao katjonski i kao anjonski izmenjivač. Lewis-ove kiseline na površini  $TiO_2$  su odgovorne za sposobnost izmene liganada (*Legrini i sar, 1993*; *Nawrock i sar, 1993*).

1. **Jonoizmenjivačke karakteristike  $TiO_2$**  su zasnovane na sposobnosti hidroksilne grupe da disocira ili da bude protonovana u zavisnosti od pH vrednosti rastvora (*Legrini i sar, 1993*):





gde su  $K_1^{\text{int}}$  i  $K_2^{\text{int}}$  konstante jonizacije (eng. *intrinsic ionization constants*), a  $\text{TiOH}^{2+}$ ,  $\text{TiOH}$  i  $\text{TiO}^-$  predstavljaju pozitivne, neutralne i negativne hidratizane funkcionalne grupe na površini  $\text{TiO}_2$ .

Imajući u vidu da su  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  potencijalni joni koji diktiraju naelektrisanje površine katalizatora, ono će zavistiti od viška jedne vrste, od vrste naelektrisanog mesta na katalizatoru i u funkciji je pH. Tačka nultog naelektrisanja (eng. *point of zero charge*,  $pH_{\text{PZC}}$ ) predstavlja pH vrednost pri kojoj je naelektrisanje površine jednako nuli (Legrini i sar, 1993):

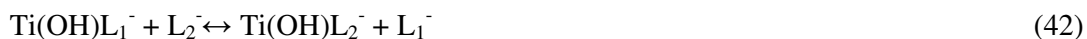
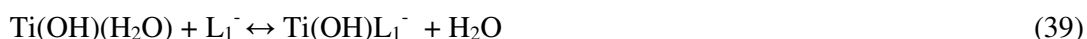
$$pH_{\text{PZC}} = 0.5(pK_1^{\text{int}} + pK_2^{\text{int}}) \quad (37)$$

Pri  $\text{pH} < pK_1^{\text{int}}$  metalni oksid će reagovati kao anjonski izmenjivač, dok će pri  $\text{pH} > pK_2^{\text{int}}$  metalni oksid reagovati kao katjonski izmenjivač (Legrini i sar, 1993; Nawrocki i sar., 1993). Kada je pH vrednost između  $pK_1^{\text{int}}$  i  $pK_2^{\text{int}}$  količina nedisosovanih hidroksil grupa je približno konstantna vrednost. Naelektrisanje površine raste počevši od  $pH_{\text{PZC}}$  u kiseloj i baznoj sredini. U opsegu pH iznad  $pK_2^{\text{int}}$  i ispod  $pK_1^{\text{int}}$  vrednosti površina hidroksilnih grupa katalizatora je u jonizovanom obliku (Legrini i sar, 1993). Ovo je od velike važnosti za adsorpcione procese katjona i anjona na površini katalizatora. Adsorpcija anjona na površini će se efikasnije odvijati na pH vrednosti mnogo nižoj od  $pH_{\text{PZC}}$ , a adsorpcija katjona na pH vrednosti mnogo višoj od  $pH_{\text{PZC}}$  (Ming-Chun i sar., 1996).

Prema mnogim autorima, vrednosti za  $pH_{\text{PZC}}$   $\text{TiO}_2$  variraju što je posledica promenljivosti u pogledu metoda sinteze oksida, prisustva nečistoća i termalnih karakteristika. Neke od vrednosti  $pH_{\text{PZC}}$  koje se u literaturi mogu naći za  $\text{TiO}_2$  su: 4,7-6,7 (Parks i sar., 1962), 5,9 (Legrini, 1993), 5 (Kurganov i sar., 1993; Grün i sar., 1996), 6,4 (Beltrán i sar., 2002).

2. **Sposobnost izmene liganada  $\text{TiO}_2$**  je rezultat prisustva Lewis-ove kiseline na površini katalizatora (odnosno koordinativno nezasićenog  $\text{Ti}^{4+}$ ) i molekula vode ili drugih liganada koji se mogu lako koordinativno vezati za slobodna mesta na površini (Nawrocki i sar., 1993).

Reakcije izmene liganada su prikazane sledećim jednačinama (38-42) (Nawrocki i sar., 1993):



gde su  $\text{L}_1$ ,  $\text{L}_2$  Lewis-ove baze, odnosno  $\text{L}_1$  ozon, a  $\text{L}_2$  joni koji mogu biti prisutni u vodi, kao što su  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Predstavljene reakcije zavise od pH vrednosti rastvora, kao i sadržaja  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{OH}^-$  u reakcijama izmene liganada, što je u strogoj zavisnosti sa pH. Pri nižoj pH, odigravaće se ove reakcije (38-42). Pri višoj pH, izmena liganada (reakcije 38-42) je zanemarljiva, usled prisustva  $\text{OH}^-$  jona, za koji je poznato da je jaka monovalentna Lewis-ova baza.

Adsorpcijske karakteristike  $\text{TiO}_2$  su od velike važnosti kada se razmatra katalitička aktivnost heterogenih površina. Prvo, adsorpcija je često jedna od prvih faza katalitičke ozonizacije i njeno razumevanje je esencijalno za razumevanje celokupnog mehanizma katalitičkih reakcija. Drugo, ono što je potrebno naglasiti jeste da veliki adsorpcijski kapacitet  $\text{TiO}_2$  (naročito reakcije izmene liganada koje rezultuju formiranjem jakih veza između jona i aktivnih mesta na površini) prema glavnim konstituentima prirodnih voda, kao što su neorganski joni:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  može dovesti do nepovratnog blokiranja mesta na katalitičkoj aktivnoj površini i do opadanja katalitičke aktivnosti (Kasprzyk-Horden i sar., 2003).

**Mehanizam heterogene katalitičke ozonizacije primenom metalnih oksida** je teško generalizovati. Ono što je najvažnije za sam proces svakako jeste činjenica da su katalitičke reakcije u uskoj vezi sa nekoliko faktora, među kojima je jedan od najznačajnijih katalitička površina. Definisana su tri mehanizma katalitičke ozonizacije u heterogenim sistemima:

1. *Hemisorpcija ozona* na katalitičkoj površini koja vodi formiranju aktivnih vrsta koje reaguju sa ne sorbovanim organskim molekulima;
2. *Hemisorpcija organskih molekula* (asocijacija ili disocijacija) na površini katalizatora i dalja reakcija sa ozonom;
3. *Hemisorpcija ozona i organskih molekula*, što kao posledicu ima interakciju između hemisorbovanih vrsta.

Jedan od predloženih katalitičkih mehanizama najčešće zastupljenih je hemisorpcija ozona i organskih molekula na površinu katalizatora i podrazumeva dvostruku funkciju katalizatora, što obuhvata rastvaranje ozona i iniciranje reakcija dekompozicije ozona (Cooper i sar., 1999). Reakcije koje se odvijaju na površini katalizatora podrazumevaju adsorpciju, dekompoziciju ozona, oksidaciju na površini katalizatora i proces desorpcije.

U proces heterogene katalitičke ozonizacije uključene su tri faze: gasovita, tečna i čvrsta faza. U prvoj etapi procesa dolazi do transporta ozona iz gasovite u tečnu fazu. Ozon i organski molekuli se zatim prenose, odnosno adsorbuju na površini katalizatora, što se odigrava simultano (Kaptijin, 1997; Logemann i Annee, 1997; Ni i Chen, 2001). Kao rezultat adsorpcije ozona i njegove konverzije, dolazi do generisanja  $\text{O}^\cdot$  radikala (Ni i Chen, 2001) ili  $\text{HO}^\cdot$  (Ma i Graham, 1999) ( $\text{O}_2^\cdot$  prenosi elektron na drugi molekul ozona formirajući ozonidni anjon ( $\text{O}_3^\cdot$ ), koji je promotor lančane reakcije i proizvodi  $\text{HO}^\cdot$ ). Slobodni radikali mogu inicirati radikalni lančani mehanizam na površini katalizatora i u vodenoj fazi. Oksidacioni proces se odigrava preko nekoliko oksidacionih intermedijera, dok se slobodni radikali kontinualno generišu rastvaranjem ozona koji se prenosi na površinu katalizatora. Afinitet oksidacionih produkata prema katalizatoru opada i dolazi do desorpcije finalnih proizvoda sa površine katalizatora.

*Dekompozicija gasovitog ozona.* Studije koje su ispitivale dekompoziciju ozona u gasovitoj fazi su pokazale da se ozon adsorbuje na površini katalizatora preko jednog od terminalnih atoma kiseonika (Naydenov i sar., 1995; Kamm i sar., 1999):



gde S predstavlja slobodne aktivne centre na površini katalizatora.

U nekim slučajevima, ozon ne ostaje u molekularnoj formi i disocira do atomskog kiseonika ili dvoatomske vrste. Interakcije ozona sa *p*-tipom oksida, kao što je  $\text{TiO}_2$ , rezultuju dekompozicijom ozona preko anjonskog intermedijera sa delimično peroksid ( $\text{O}_2^{2-}$ ) i superoksid ( $\text{O}_2^\cdot$ ) karakterom (Bulanin i sar., 1995; Dhandapani i Oyama, 1997). Oksidi *p*-tipa su aktivni

katalizatori za dekompoziciju ozona, što je verovatno posledica viška reaktivnih kiseonikovih atoma, koji favorizuju dekompoziciju ozona (*Lin i sar., 2002*).

Ispitivanjem adsorpcije gasovitog ozona pri niskoj temperaturi na metalnom oksidu je utvrđeno da postoje najmanje četiri oblika adsorpcije na površinu oksida metala (*Bulanin i sar., 1995*):

- fizička adsorpcija;
- formiranje slabih vodoničnih veza sa površinom OH grupa;
- molekulska adsorpcija koordinativnim vezivanjem;
- disocijativna adsorpcija, što rezultuje formiranjem atoma kiseonika, koji su intermedijeri u katalitičkim reakcijama dekompozicije ozona.

*Bulanin i sar. (1995)* su opisali mehanizam disocijativne adsorpcije. Adsorpcija molekuskog ozona na mestima jake Lewis-ove kiseline vodi distorziji molekula dok on ne postane nestabilan i disocira u slobodan molekul kiseonika i atomski kiseonik, koji se zatim vezuje za metalni oksid, odnosno titanijum jon. Atomi kiseonika mogu reagovati sa sledećim molekulom ozona formirajući pri tom dva molekula kiseonika ili, ukoliko je temperatura dovoljno visoka za njihovu migraciju, može doći do rekombinacije dva atoma kiseonika.

*Dekompozicija ozona u vodenoj fazi.* Smatra se da je kinetika u vodenoj fazi ista kao i u gasovitoj (*Beltrán i sar., 2002, Lin i sar., 2002*). Opšti mehanizam katalitičke dekompozicije ozona na površini metala i oksida metala su opisali *Lin i sar. (2002)*. Prema ovim autorima proces dekompozicije ozona u vodenoj fazi je uslovljen sposobnošću adsorpcije i desorpcije ozona na katalizatoru, aktivnošću kiseoničnih vrsta i desorpcijom kiseonika. Aktivnost kiseoničnih vrsta je faktor određivanja aktivnosti katalizatora.

Kada se razmatra mehanizam katalitičke ozonizacije koji se odigrava putem adsorpcije ozona i organskih vrsta, što je praćeno dekompozicijom ozona i finalnom oksidacijom na površini katalizatora, u razmatranje se mora uzeti teorija jake i slabe Lewis-ove kiseline i baze. Slabe baze su one kod kojih se valentni elektroni lako polarizuju ili uklanjaju. Jake baze su suprotnih karakteristika, valentni elektroni su mnogo jače vezani. Jake kiseline su male, visoko pozitivno naelektrisane vrste koje nemaju valentne elektrone koji se mogu lako ukloniti. Tačnije, ove karakteristike poseduje atom akceptor kiseline. Kod slabih kiselina, atom akceptor je veća, ali manje pozitivno ili nulto naelektrisana vrsta ili poseduje nekoliko valentnih elektrona koji se mogu lako ukloniti. Uopšteno se može reći da jake kiseline teže asocijaciji sa jakim bazama i slabe kiseline teže asocijaciji sa slabim bazama. U tabeli 7 dat je pregled Lewis-ovih kiselina i baza (*Pearson, 1973*).

**Tabela 7.** Klasifikacija odabranih Lewis-ovih kiselina i baza (*R-alkil ili aril grupa*) (Pearson, 1973; Kasprzyk-Horden i sar., 2003)

<u>Jake kiseline</u>	<u>Jake baze</u>
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Si <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , VO <sup>2+</sup> , MoO <sup>3+</sup> , WO <sup>4+</sup> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> , RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub> , RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NC <sup>+</sup> , HX (vodonik vezujući molekul).	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ROH <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .
<u>Srednje jake kiseline</u>	<u>Srednje jake baze</u>
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub> .
<u>Slabe kiseline</u>	<u>Slabe baze</u>
Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup> , I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup> , I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN, trinitrobenzen, hinoni, O, Cl, Br, I, N, RO <sup>•</sup> , RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , M <sup>•</sup> (atomi metala).	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, (RO) <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , RNC, CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> .

Ti<sup>4+</sup> je jaka Lewis-ova kiselina. Može da asocira sa jakim bazama kao što su H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup> i PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, komponentama koje su najčešće prisutne u vodi (jednačine 38-42). Imajući u vidu da se veza koja se formira između jake kiseline i baze smatra jakom, jake baze mogu na taj način blokirati aktivna mesta na katalizatoru. Isto tako, moguće je formiranje veze između ozona i jake Lewis-ove kiseline na površini oksida metala. Kako se ozon tretira kao Lewis-ova baza, može da reaguje sa kiselim grupama na površini katalizatora, što vodi dekompoziciji ozona (Paillard i sar., 1991; Xiong i Graham, 1992; Pines i sar., 1994; Andreozzi i sar., 2000). Ovakvu situaciju imamo kada je u pitanju gasovita faza. U vodenoj fazi, može se odvijati interakcija vode i drugih jakih Lewis-ovih baza, koje su najčešće prisutne u vodi, sa jakim Lewis-ovim kiselinama na površini katalizatora (Ti<sup>4+</sup>) može se odvijati. Pri tom se postavlja pitanje da li je ozon jača Lewis-ova baza u odnosu na molekule PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ukoliko nije, što je najverovatnije i slučaj, dekompozicija ozona na površini katalizatora, na mestima jake Lewis-ove kiseline, se ne odvija. Jedinstvene strukturne karakteristike ozona moraju se uzeti u obzir, kao i njegova rezonantna struktura, koja zahvaljujući gustom oblaku elektrona na jednom atomu kiseonika može ispoljiti visoku baznost rezultujući jakim afinitetom prema mestima Lewis-ove kiseline na površini oksida metala. Mehanizam adsorpcije/dekompozicije ozona na površini aktivnih mesta na katalizatoru je prihvaćen. Međutim, uvek se dovodi u pitanje koji tip mesta aktivne površine učestvuje u formiranju veze sa molekulskim ozonom.

Na osnovu svega izloženog može se rezimirati da na heterogeni katalitički proces utiču brojni fizički i hemijski procesi kao što su specifična površina katalizatora, hemijska kinetika, temperatura, pH rastvora, sastav vode i karakteristike organskih molekula. Reakcije se odvijaju i u vodenoj fazi i na površini katalizatora. Dva osnovna koraka reakcija u vodenoj fazi jesu pH zavisna dekompozicija ozona i oksidacija organskih molekula hidroksil radikalima. Reakcije sa molekulskim ozonom su takođe moguće. Reakcije na površini katalizatora podrazumevaju nekoliko korakaka: adsorpcija, dekompozicija ozona, oksidacija na površini katalizatora i proces desorpcije. Adsorpcija organskih komponenti je uslovljena površinom katalizatora, poroznošću i površinom aktivnih mesta. Naelektrisanje površine katalizatora zavisi najvećim delom od pH rastvora. Struktura organskih molekula, njihova pKa, polarnost, molekulska masa i funkcionalne

grupe određuju afinitet prema površini katalizatora. Svi ovi faktori su veoma bitni i utiču na proces katalitičke ozonizacije.

Uzimajući u obzir da je u procesu pripreme vode za piće često potrebno optimizovati i unaprediti tehnologije u cilju uklanjanja prirodnih organskih materija primena  $\text{TiO}_2$  je pronašla svoje mesto za katalizovanje procesa ozonizacije. U zavisnosti od kvaliteta sirove vode, kao i od kvaliteta vode koji je neophodno postići nakon tretmana, različiti oblici  $\text{TiO}_2$  se mogu primenjivati u katalitičkim oksidacionim procesima. Bilo da se nalazi u suspenziji ili impregnisan na čvrstom nosaču, uloga  $\text{TiO}_2$  u katalizovanju procesa ozonizacije, jeste da promovise dekompoziciju ozona u slobodne radikalske vrste, koje unapređuju oksidaciju POM, čime se omogućava njihovo lakše uklanjanje narednim procesom (npr. kogulacijom).

Radi boljeg pregleda i sumiranja rezultata predhodnih poglavlja, u tabeli 8 su prikazani rezultati najnovijih istraživanja u periodu od 2006-2011. godine, koja se odnose na primenu odabranih unapređenih procesa oksidacije u uklanjanju POM. Mogućnost generisanja hidroksil radikala na različite načine, primenom AOPs-a može poboljšati uklanjanje POM, kao i specifičnih prekursora DBP u odnosu na konvencionalnu ozonizaciju, što je od izuzetnog značaja ako se imaju u vidu sve strožiji kriterijumi kvaliteta vode za piće koji se moraju postići.

**Tabela 8.** Pregled studija sprovedenih u cilju uklanjanja POM primenom unapređenih procesa oksidacije, u periodu od 2006-2011. godine

Ciljano jedinjenje	Matriks	Primenjeni AOPs	Parametri koji su praćeni	Rezultati i literatura
1	2	3	4	5
<i><math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math>, <math>\text{O}_3</math>/katalizator, <math>\text{O}_3/\text{TiO}_2</math> i <math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2</math></i>				
Prekursori THM	Rastvor sintetičke huminske kiseline	Maseni odnos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 0,088; 0,032; 0,04	TOC	Najveća efikasnost uklanjanja POM (78%) postignuta je pri masenom odnosu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ od 0,04, kontaktno vreme 20 min ( <i>Alsheyab i Munoz, 2006</i> ).
Prekursori THM	Sirova voda – prirodni matriks	Maseni odnos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ u opsegu 0,0-0,35.	DOC i PFTHM	Perokson se pokazao kao efikasniji za uklanjanje DOC sirove vode (60%) u poređenju sa samim ozonom (53%). PFTHM je bio viši nakon perokson procesa ( <i>Irabelli i sar., 2008</i> ).
Prekursori THM	Rastvor sintetičke huminske kiseline	3,0 mg $\text{O}_3/\text{L}$ i 1,5 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ .	DOC, PFTHM	Kombinacija $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ne unapređuje uklanjanje prekursora THM usled pH vode od 8, usled ispoljavanja efekta "skavendžera" slobodnih radikala ( <i>Mosteo i sar., 2009</i> ).
Prekursori THM	Rastvor sintetičke huminske kiseline	3 mg $\text{O}_3/\text{L}$ , suspendovani katalizator $\text{TiO}_2$ (Degussa P25), 1,0 mg/L, 1,5 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$	DOC, PFTHM,	Kombinacija $\text{TiO}_2/\text{O}_3$ nije dovela do poboljšanja uklanjanja PFTHM. Razlog tome je radna pH vrednost od 8, gde je usled alkalne sredine verovatno došlo do inhibicije katalizatora. Simultano dodavanje $\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{TiO}_2$ procesu ozonizacije dovodi do sinergističkog efekta, na šta ukazuju i niže vrednosti PFTHM ( <i>Mosteo i sar., 2009</i> ).
Prekursori DBP	Prirodna rečna voda nakon koagulacije i peščane filtracije	$\text{O}_3$ /različiti metalni oksidi	DOC, PFTHM	Primena katalitičke ozonizacije sa metalnim oksidima značajno redukuje PFTHM u poređenju sa samom ozonizacijom ( <i>Zhang i sar., 2006</i> ).

Nastavak tabele 8.

1	2	3	4	5
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
POM	Sirova voda – prirodni matriks	UV lampa pod niskim pritiskom (eng. low pressure, LP) na 254 nm	DOC, UV <sub>254</sub> , HPSEC	Pri dozi UV-C zračenja od 22 J/cm, postignuto je 94% UV <sub>254</sub> i 78% DOC uklanjanja. Uklanjanje DOC raste sa povećanjem UV-C doze do 37 J/cm, dok se smanjenje UV <sub>254</sub> sa porastom doze ne menja u značajnijoj meri (Goslan i sar., 2006).
POM, PFDBP	Rečna voda	UV, O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	TOC, UV <sub>254</sub> , PFTHM i PFHAA	UV zračenje unapređuje ozonizaciju i primenu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Kao najefikasniji se pokazao O <sub>3</sub> /UV (31% TOC i 88% UV <sub>254</sub> smanjenja). UV u kombinaciji sa ozonom i vodonik-peroksidom rezultuje smanjenjem molekularnih masa POM i smanjenjem sadržaja prekursora THM i HAA za 77 i 62%, redom (Lamsal i sar., 2011).
<b>UV/TiO<sub>2</sub></b>				
Prekursori DBP	Rastvor sintetičke huminske kiseline	UVA na 365 nm/tanak film TiO <sub>2</sub>	DOC, UV <sub>254</sub> , SUVA, HPSEC	Postignuto je smanjenje UV <sub>254</sub> za oko 48%. Utvrđeno je da imobilizovani katalizator zahteva veću površinu, da bi se postiglo zadovoljavajuće mešanje u reaktoru (Murry i Parsons, 2006).
POM	Sirova voda	Suspendovani katalizator Degussa P25 TiO <sub>2</sub> /UV	DOC, UV <sub>254</sub> , UV <sub>280</sub> , THMFP, fluorescencija	Fotokatalitička oksidacija nakon unapredene koagulacije poboljšava degradaciju POM za više od 5-32%, kao DOC. Postignuto je smanjenje UV <sub>254</sub> i SUVA za oko 10-33 i 15-47%, redom (Uyguner i sar., 2007)
POM	Površinska voda	Suspendovani katalizator Degussa P25 TiO <sub>2</sub> /UVA sa maksimumom na 365 nm	DOC, UV <sub>254</sub> , HPSEC, frakcionisanje POM primenom smola, PFTHM	Nakon 150 min. reakcije vrednost UV <sub>254</sub> je smanjena za 95%, a sadržaj DOC za 80-85%. HPSEC analizom je utvrđeno da je nakon tretmana došlo do povećanja sadržaja niskomolekularne fracije POM (Liu i sar., 2010).
<b>O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub></b>				
POM	Prirodna voda, nakon predtretmana koagulacijom i peščanom filtracijom	LP UV/TiO <sub>2</sub>	TOC, UV <sub>254</sub> , BDOC, SUVA	Kombinovani procesi su mnogo efikasniji za uklanjanje POM u poređenju sa samom ozonizacijom ili fotokatalizom. Visokomolekularne komponente se mnogo lakše uklanjaju u poređenju sa jedinjenjima niskih molekularnih masa. Doza ozona je glavni faktor koji uslovljava uklanjanje POM (Zhang i Jian, 2006).
<b>Fenton i foto-Fenton</b>				
POM	Sirova voda - prirodni matriks	Fenton reagens/Lp UV na 254 nm	DOC, UV <sub>254</sub> , HPSEC	Utvrđeno je da je uklanjanje POM efikasno u opsegu pH 2-8. Nakon 20 min. Fenton procesa postignuto je 96% uklanjanja UV <sub>254</sub> i 82% DOC uklanjanja. Nakon 1 min foto-Fenton procesa postignuto je uklanjanje od 31% UV <sub>254</sub> i 88% DOC. Brzina uklanjanja DOC je bila mnogo veća za foto-Fenton, dok je brzina uklanjanja UV <sub>254</sub> bila veća za Fenton proces (Goslan i sar., 2006).
POM i <i>E. coli</i>	Prirodna rečna voda nakon peščane filtracije	Fenton reagens/ sunčeva svetlost	TOC, inaktivacija <i>E. coli</i>	Dodatkom niske koncentracije Fe <sup>3+</sup> u prisustvu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pri neutralnoj pH vrednosti, primenom CPC solarnog reaktora, postignuto je smanjenje TOC za 55% i potpuna inaktivacija <i>E. coli</i> (Moncayo-Lasso i sar., 2009).

Na osnovu svega izloženog može se izvesti zaključak da je za uklanjanje prirodnih organskih materija iz vode ispitivan veliki broj unapređenih procesa oksidacije. Međutim, veoma je mali broj studija koje se odnose na ispitivanje efikasnosti različitih AOPs-a za uklanjanje ciljanog prekursorskog materijala kako najzastupljenijih dezinfekcionih nusprodukata tako i „DBP u razvoju“, te je neophodno sprovesti intenzivnija istraživanja u ovoj oblasti.



## 5. EKSPERIMENTALNI DEO

### 5.1. PLAN EKSPERIMENTA

Efekti primene odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na promenu sadržaja prirodnih organskih materija (POM) ispitivani su na podzemnoj vodi i rastvoru komercijalne huminske kiseline.

Ispitivana podzemna voda je poreklom sa teritorije srednjeg Banata (iz dva vodonosna sloja, sa dubine od 40 do 80 m i 100 do 150 m), koja se koristi za vodosnabdevanje grada Zrenjanina. Potiče iz arteške izdani formirane u plioceno-pleistocnim sedimentima i pripada natrijum-hidrokarbonatnom tipu (*Milosavljević, 1997; Nikić i Vidović, 2007*).

Kao model supstance POM korišćena je komercijalna huminska kiselina (HA) proizvođača *Fluka* (CAS No. 1415-93-6). Pripreman je rastvor model supstance POM (sintetički matriks) sa približno istim sadržajem rastvorenog organskog ugljenika kao i ispitivana sirova podzemna voda.

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

#### 1. Ispitivanje efekata odabranih unapređenih procesa oksidacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi, i to:

- *Fenton proces*, gde su nakon optimizacije reakcionih uslova (reakciono vreme, brzina mešanja, pH vrednost) primenjivane doze  $\text{Fe}^{2+}$  0,10-0,50 mM i molarni odnosi  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:5; 1:10 i 1:20 (pH 5);
- *Ozonizacija*, primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC (pH 6-10);
- *TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija*, primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC; 1,0 i 10 mgTiO<sub>2</sub>/L (pH 6-10);
- *Perokson proces*, primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC; masenog odnosa  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  (pH 7-7,5);
- *TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC; masenog odnosa  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ ; 1,0 mgTiO<sub>2</sub>/L (pH 7-7,5);

#### 2. Ispitivanje efekata kombinovane primene odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi, i to:

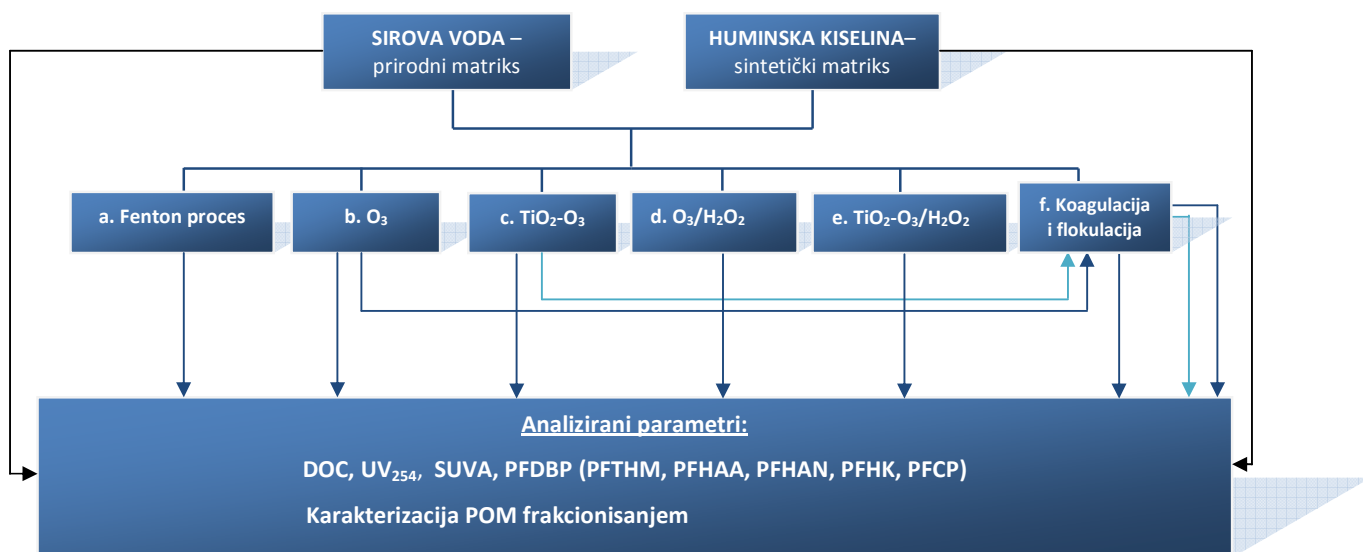
- *Proces koagulacije i flokulacije*, primenom 50,0-200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L (pH 7);
- *Kombinacija predozonizacije i koagulacije*, primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i 50,0-200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L;
- *Kombinacija primene TiO<sub>2</sub>-katalizovane ozonizacije i koagulacije*, primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC; 1,0 mgTiO<sub>2</sub>/L i 50,0-200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L.



3. **Karakterizacija rezidualnih prirodnih organskih materija**, kao prekursora dezinfekcionih nusprodukata nakon pojedinačnih oksidacionih tretmana (b-e) i nakon koagulacije.

Šematski prikaz plana eksperimenta prikazan je na slici 13. Ispitivanja su vršena na:

- sirovoj vodi, kao realnom prirodnom matriksu i na sintetičkom matriksu rastvora komercijalne huminske kiseline (HA), kao model supstance POM
- tretiranoj vodi, nakon sledećih procesa:
  - a. Fenton proces,
  - b. Ozonizacija,
  - c.  $\text{TiO}_2$ -katalizovana ozonizacija,
  - d. Perokson proces,
  - e.  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,
  - f. koagulacija i flokulacija,
  - g. kao i nakon kombinovanih oksidacionih predtratanja (b-c) i koagulacije i flokulacije (f)



**Slika 13.** Šematski prikaz plana laboratorijskog eksperimenta

Promena sadržaja POM nakon pojedinačnih oksidacionih tretmana (1), kao i nakon kombinovanih oksidacionih procesa i koagulacije (2) praćena je na osnovu vrednosti rastvorenog organskog ugljenika (DOC),  $\text{UV}_{254}$  apsorbancije, specifične UV apsorbancije (SUVA), potencijala formiranja trihalometana (PFTHM), potencijala formiranja halosirćetnih kiselina (PFHAA), potencijala formiranja haloacetanitrila (PFHAN), potencijala formiranja hlorpikrina (PFCP) i potencijala formiranja haloketona (PFHK). U slučaju prirodnog matriksa, karakterizacija POM frakcionisanjem izvršena je u sirovoj vodi i nakon primenjenih oksidacionih tretmana (b-f), pri definisanim optimalnim dozama oksidanata (ozona i vodonik peroksida) i katalizatora, kao i

nakon koagulacije. U slučaju sintetičkog matriksa, karakterizacija POM izvršena je samo nakon primenjenih tretmana (b-f), pri definisanim optimalnim dozama oksidanata (ozona i vodonik peroksida) i katalizatora.

Kao model supstanca POM korišćena je komercijalna huminska kiselina (HA) proizvođača *Fluka* (CAS No. 1415-93-6). Da bi se pripremio sintetički matriks model supstance POM sa približno istim sadržajem rastvorenog organskog ugljenika kao i ispitivana sirova podzemna voda, HA je rastvarana u ultračistoj dejonizovanoj vodi, dobijenom pomoću sistema za prečišćavanje (LABCONCO, WaterPro RO/PS Station). Primenjivana ultračista dejonizovana voda je ASTM tip I, čija je provodljivost iznosila 0,055  $\mu\text{S}$ , pH vrednost 7,3 i TOC < 0,5 mg/L.

### 5.1.1. Ispitivanje efekata odabranih AOPs-a na sadržaj POM u vodi

#### 5.1.1.1. Fenton proces

Ispitivanje efekata primene Fenton procesa na sadržaj POM u podzemnoj vodi i rastvoru komercijalne huminske kiseline vršeno je u laboratorijskim uslovima primenom standardnog *JAR test* eksperimenta.

U prvoj fazi istraživanja, određivanje optimalne pH vrednosti Fentom procesa za ispitivane matrikse, vršeno je pri različitim pH vrednostima vode od 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8, primenom 0,10 mM  $[\text{Fe}^{2+}]$  i 0,50 mM  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , odabranih na osnovu literarnih podataka (*Goslan i sar., 2006; Murray i Parsons, 2004*).

pH vrednost u uzorcima vode je podešavana neposredno pre jar test eksperimenata i održavana tokom jar testa dodatkom 0,1 N NaOH. U 0,6 L sirove vode, odnosno rastvora komercijalne HA, podešene pH vrednosti, simultano su dozirani odgovarajući alikvoti gvožđe(II)-sulfata heptahidrata i vodonik peroksida, da bi se postigla doza  $\text{Fe}^{2+}$  od 0,10 mM i molarni odnos sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:5. Tokom prva dva minuta Fentonove reakcije vršeno je brzo mešanje na 120 o/min, nakon čega je brzina smanjena na 30 o/min. Nakon 15 min. Tretmana reakcija je zaustavljena korekcijom pH vrednosti vode na 8, nakon čega su uzorci ostavljani da sedimentiraju 30 min., u cilju taloženja nastalih flokula. Nakon bistrenja i odvajanja supernatanta, uzorak vode je pre svake analize u cilju uklanjanja zaostalih koloida i čestičnih materija filtriran preko celulozno nitratnog membranskog filtera (0,45  $\mu\text{m}$ ).

U cilju dalje optimizacije reakcionih uslova, pored uticaja pH vrednosti na performanse Fenton procesa ispitivan je i uticaj reakcionog vremena i brzine mešanja. Uticaj reakcionog vremena (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 i 120 min) ispitivan je na pH 5, primenom 0,10 mM  $[\text{Fe}^{2+}]$  i 0,50 mM  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , pri brzini mešanja od 30 o/min. Uticaj brzine mešanja (10, 30, 60, 120 i 200 o/min) ispitivan je na pH 5, primenom 0,10 mM  $[\text{Fe}^{2+}]$  i 0,5 mM  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , pri reakcionom vremenu od 15 min. Svi *Jar test* eksperimenti izvedeni su na aparaturi FC6S Velp scientifica u čašama od 1 L na sobnoj temperaturi (23°C).

Nakon definisanja optimalne pH vrednosti procesa, brzine mešanja i reakcionog vremena za smanjenje sadržaja prirodnih organskih materija u vodi, u drugoj fazi istraživanja ispitivan je uticaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  na sadržaj POM u vodi. Ispitivane su doze  $\text{Fe}^{2+}$  od 0,10, 0,25 i 0,50 mM i molarni odnosi  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:5, 1:10 i 1:20, pri pH 5, reakcionom vremenu od 15 min. i brzini mešanja od 30 o/min., prema opisanoj proceduri jar test eksperimenata.

### 5.1.1.2. Ozonizacija

Ozonizacija sirove podzemne vode i rastvora komercijane huminske kiseline (zapremine 1,5 L) vršena je u staklenoj koloni zapremine 2L, 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. Primenjivane su doze ozona od 0,4, 0,7, 1,0 i 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Voda je uzorkovana preko slavine koja se nalazila pri dnu kolone.

Imajući u vidu da efikasnost procesa ozonizacije, odnosno brzina dekompozicije ozona u slobodne radikalske vrste, zavisi u najvećoj meri od pH vrednosti rastvora, ispitivanja su vršena na vodi bez korekcije pH vrednosti (pH 7-7,5), ali i u kiseloj i baznoj sredini, na pH 6 i 10.

### 5.1.1.3. TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija

Za katalitičku ozonizaciju (TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>) primenjivan je polikristalni TiO<sub>2</sub> (*Aeroxide®P25*), specifične površine oko 50 m<sup>2</sup>/g, čija struktura sadrži oko 80% anatasa i 20% rutila. pH<sub>PZC</sub> vrednost za katalizator iznosi 6,6 (*Rosal i sar., 2008*).

U slučaju prirodnog matriksa, za TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces pripremana je suspenzija (1,5 L) sirove vode i katalizatora, u koncentraciji od 1,0 i 10 mg TiO<sub>2</sub>/L, nakon čega je u reakcionu kolonu uveden ozon. U slučaju sintetičkog matriksa katalizator je primenjen samo u dozi od 1 mg TiO<sub>2</sub>/L. Suspenzija vode i katalizatora je pripremana u staklenoj koloni za ozonizaciju. Primenjene doze ozona iznosile su 0,4, 0,7, 1,0 i 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC.

TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija vršena je u istoj staklenoj koloni kao i ozonizacija (*poglavlje 5.1.1.2.*). Ispitivanja su vršena na tri pH vrednosti (6; 7-7,5 i 10) prirodnog i sintetičkog matriksa, pri čemu je pH podešavan neposredno pre TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa. Nakon oksidacionog tretmana, u cilju uklanjanja čestica TiO<sub>2</sub> vršena je filtracija vode preko celulozno nitratnog membranskog filtera (0,45 μm).

### 5.1.1.4. Perokson proces

Ispitivanje efekata primene Perokson procesa (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), na sadržaj POM u vodi, vršeno je doziranjem određenih alikvota H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u 1,5 L sirove vode, odnosno rastvora komercijalne huminske kiseline, neposredno pre ozonizacije. Primenjivane doze ozona iznosile su 0,4, 0,7, 1,0 i 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, a maseni odnos O<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je bio 1:1. Perokson proces je ispitivan prema opisanoj proceduri za ozonizaciju (*poglavlje 5.1.1.2.*), u vodi bez korekcije pH vrednosti (pH 7-7,5).

### 5.1.1.5. TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces

Za katalizovan Perokson proces (TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) primenjivan je, kao i kod procesa TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>, polikristalni TiO<sub>2</sub> (*Aeroxide®P25*). Pripremana je suspenzija (1,5 L) sirove vode, odnosno rastvora komercijalne huminske kiseline, vodonik-peroksida i katalizatora (u koncentraciji od 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L) nakon čega je u reakcionu kolonu uveden ozon. Primenjivane doze ozona iznosile su 0,4, 0,7, 1,0 i 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, a maseni odnos O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je bio 1:1. TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces

vršen je u istoj staklenoj koloni kao i ozonizacija (*poglavlje 5.1.1.2.*), u vodi bez korekcije pH vrednosti (pH 7,5). Nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa, u cilju uklanjanja čestica  $\text{TiO}_2$  vršena je filtracija vode preko celulozno nitratnog membranskog filtera (0,45  $\mu\text{m}$ ).

## **5.1.2. Ispitivanje efekata odabranih AOPs-a i koagulacije na sadržaj POM u vodi**

### **5.1.2.1. Koagulacija i flokulacija**

Primenom standardnog *JAR testa*, ispitana je efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije i flokulacije, na pH 7. Serija *jar test* eksperimenata izvedena je na aparaturi *FC6S Velp scientifica* na sobnoj temperaturi (23°C). Kao koagulant je korišćen 4% rastvor gvožđe(III)-hlorida pri dozama od 50,0; 100; 150 i 200 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$ , a kao flokulant Magnaflok LT26 u koncentraciji od 0,2 mg/L.

U čaše od 1 L odmereno je po 0,6 L ispitivane podzemne vode, odnosno rastvora komercijalne huminske kiseline i doziran je koagulant. Koagulacija je izvršena uz brzo mešanje od 120 o/min u toku 2 min, nakon čega je doziran flokulant i vršena je flokulacija pri sporom mešanju od 30 o/min u toku 30 minuta. Po završetku mešanja vršeno je bistrenje tokom 60 minuta, nakon čega je odvajan supernatant. Voda je dalje filtrirana kroz celulozno nitratni membranski filter (0,45  $\mu\text{m}$ ) u cilju uklanjanja zaostalih koloida i čestičnih materija.

*Efekti procesa koagulacije na sadržaj POM u vodi ispitivani su kao pojedinačan proces i u kombinaciji sa oksidacionim predtretmanom, primenom odabranih unapređenih procesa oksidacije (ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ ).*

Ispitivanje uticaja predozonizacije na efikasnost koagulacije i flokulacije sa  $\text{FeCl}_3$  vršeno je samo u slučaju prirodnog matriksa, primenom različitih doza ozona u predozonizaciji (0,4, 0,7, 1,0 i 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ) i koagulanta (50,0; 100; 150 i 200 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$ ). Ozonizacija je vršena bez predhodne korekcije pH vrednosti vode (pH 7-7,5).

Ispitivanje uticaja primene  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije vršeno je primenom različitih doza ozona od 0,4, 0,7, 1,0 i 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ; 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ , u kombinaciji sa 50,0; 100; 150 i 200 mg/L koagulanta  $\text{FeCl}_3$ .  $\text{TiO}_2$ -katalizovana ozonizacija je vršena bez korekcije pH vrednosti vode (pH 7-7,5).

Nakon obrade vode kombinovanim procesima ozonizacije, odnosno  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije i koagulacije, voda je dalje filtrirana kroz celulozno nitratni membranski filter (0,45  $\mu\text{m}$ ) u cilju uklanjanja zaostalih koloida i čestičnih materija.

## **5.2. TEHNIKA RADA**

### **5.2.1. Određivanje sadržaja prirodnih organskih materija**

Sadržaj POM u sirovoj vodi i rastvoru komercijalne huminske kiseline, pre i nakon procesa navedenih u *polavlju 5.1.* određivan je merenjem sledećih parametara: rastvoreni organskih ugljenik (DOC),  $\text{UV}_{254}$  apsorbancija, specifična UV apsorbancija (SUVA), potencijal

formiranja trihalometana (PFTHM), potencijal formiranja halosirćetnih kiselina (PFHAA), potencijal formiranja haloacetonitrila (PFHAN), potencijal formiranja hlorpikrina (PFPCP) i potencijal formiranja haloketona (PFHK). Navedeni parametri praćeni su i nakon karakterizacije POM frakcionisanjem.

**Određivanje sadržaja DOC.** Sadržaj rastvorenog organskog ugljenika (DOC) određivan je nakon filtracije vode kroz 0,45 µm membranski filter, na aparatu Elementar LiquiTOCII. Metoda podrazumeva oksidaciju uzorka na 850 °C.

**Merenje UV apsorbancije na 254 nm.** Sadržaj organskih materija koje apsorbuju UV zraćenje na 254 nm određivan je merenjem UV apsorbancije na 254 nm u kiveti od 1 cm na UV spektrofotometru PG Instruments Ltd T80+ UV/VIS, prema standardnoj metodi (APHA, 1998).

**Određivanje specifične UV apsorbancije.** Vrednost specifične UV apsorbancije (SUVA) računata je na osnovu vrednosti  $UV_{254}$  i DOC, prema izrazu:

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

### 5.2.2. Karakterizacija prirodnih organskih materija frakcionisanjem

Određivanje osobina i sastava POM sirove podzemne vode vršeno je primenom frakcionisanja na kolonama sa ispunom od XAD smola prema metodi datoj u *Goslan i sar.* (2002). Primenjivane su smole Supelite XAD-8, *Supelco* (makroporozni metilmetakrilat kopolimer) i Amberlite XAD-4, *Fluka* (stabilan kopolimer od polistirena i divinilbenzena).

Pre upotrebe, smole XAD-8 i XAD-4 su pripremane primenom *Soxletove* ekstrakcije sa različitim rastvaračima.

XAD-8 smola je nakon otvaranja ostavljena da stoji u 0,1 N NaOH tokom 24h. Nakon toga vršene su ekstrakcije acetonom tokom 24h i heksanom tokom 24h. Smola je nakon *Soxletove* ekstrakcije 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 XAD-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, 1998).

XAD-4 smola je pripremana primenom *Soxletove* ekstrakcije sa metanolom tokom 24 h, acetonitrilom tokom 24 h i dietil-etrom tokom 24 h. XAD-4 smola je čuvana u metanolu, pripremana za procedure frakcionisanja POM ispiranjem sa dejonizovanom vodom, i regenerisana prema istoj procedure kao i XAD-8 smola.

Na slici 14 je dat šematski prikaz procedure frakcionisanja. 2 L vode je nakon filtracije (0,45 µm filter) i zakišeljavanja na pH 2 (ccHCl), propušteno kroz staklenu kolonu dužine 85 cm i prećnika 2 cm, sa ispunom od 60 mL XAD-8 smole, brzinom od 5 mL/min. Eluiranje adsorbovanih materija sa XAD-8 smole vršeno je sa 250 ml 0,1 M NaOH, nakon čega je eluat zakišeljjen do pH 1 (ccHCl), ostavljen da se istaloži, i nakon 24 sata centrifugiran. Supernatant predstavlja frakcija fulvinske kiseline (FAF). Dobijeni talog nakon centrifugiranja rastvoren je u 100 ml 0,1 M NaOH (HAF- frakcija huminske kiseline). Voda je nakon propuštanja kroz XAD -8 smolu propuššana kroz kolonu sa ispunom od 60 mL XAD-4 smole. Eluiranjem XAD-4 smole sa

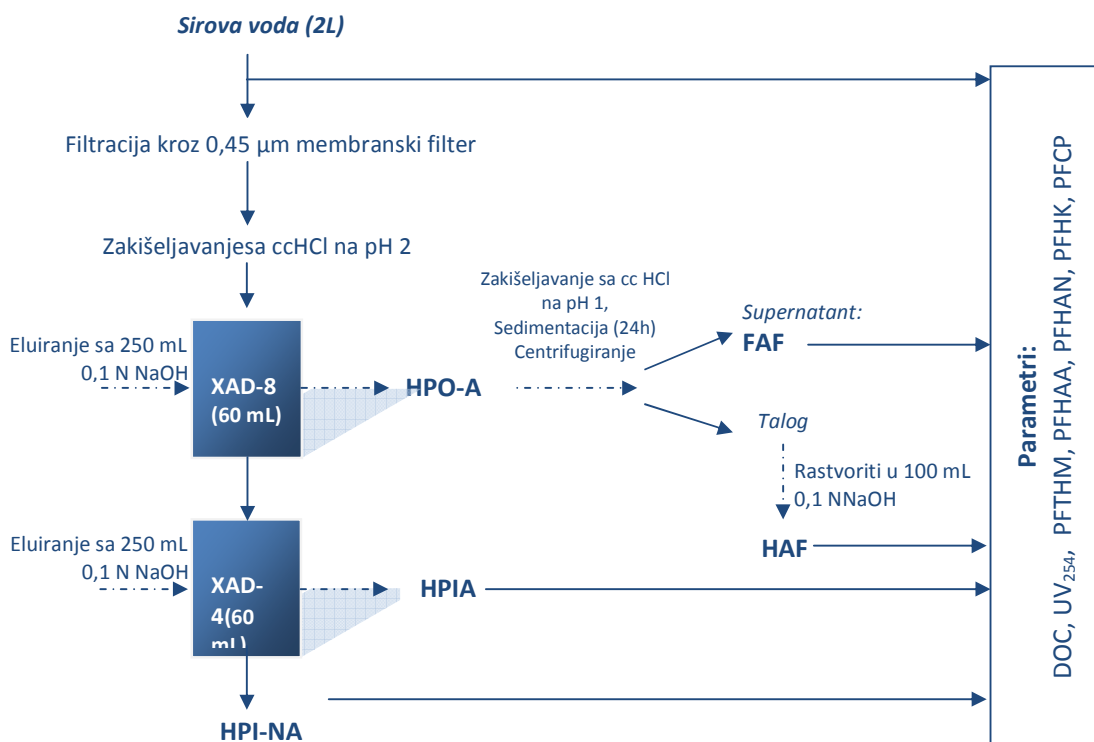
250 ml 0,1N NaOH dobijena je hidrofилна kiselа frakcija (HPI-A). Frakcija koja zaostaje nakon propuštanja vode kroz smole je ne-kiselа hidrofилна frakcija (HPI-NA).

U svakoj izolovanoj frakciji POM određivan je sadržaj DOC, vrednost  $UV_{254}$ , kao i potencijal formiranja trihalometana, haloacetonitrila, haloacetonitrila, haloacetonitrila i hlорpikrina.

Karakterizacija prirodnih organskih materija prisutnih u podzemnoj vodi vršena je pre i nakon primene procesa:

- ozonizacije (3 mg  $O_3$ /mg DOC, pH 6-10);
- $TiO_2$ -katalizovane ozonizacije (3 mg  $O_3$ /mg DOC; 1,0 mg  $TiO_2$ /L, pH 6-10);
- Perokson procesa (3 mg  $O_3$ /mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ , pH 7-7,5) i
- $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (3 mg  $O_3$ /mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; 1,0 mg  $TiO_2$ /L pH 7-7,5)
- Koagulacije sa 200 mg  $FeCl_3$ /L.

U slučaju rastvora komercijalne huminske kiseline, karakterizacija POM vršena je nakon oksidacionih tretmana (a-d).



Slika 14. Šematski prikaz procedure frakcionisanja POM



### 5.2.3. Određivanje potencijala formiranja dezinfekcionih nusprodukata

**Potencijal formiranja dezinfekcionih nusprodukata hlora** (trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, haloketona i hlorpikrina) je određivan prema standardnoj metodi za određivanje potencijala formiranja trihalometana (PFTHM), u hlorisanim uzorcima nakon 7 dana od dodavanja hlora (APHA, 1998). Reakcija POM sa hlorom je zaustavljena primenom 10% rastvora natrijum-sulfita. pH vrednost u hlorisanim uzorcima održavana je na pH  $7\pm 0,2$  primenom fosfatnog pufera, a rezidual hlora nakon 7 dana iznosio je od 3-5 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ .

**Trihalometani** (hloroform, HL; bromdihlormetan, BDHM; dibromhlormetan, DBHM i bromoform, BR) su određivani u skladu sa standardnim metodama (EPA metode 5030B i 8260B). Analiza THM je vršena pomoću "Purge and Trap" sistema za pripremu uzoraka (Tekmar 3000), koji je direktno kuplovan sa gasnim hromatografom (Agilent Technologies 7890A) sa masenim detektorom (Agilent Technologies 5975C). Uslovi Purge and Trap sistema bili su sledeći: vreme barbotiranja gasa He iznosilo je 11 min, temperatura desorpcije  $250^\circ\text{C}$ , vreme desorpcije 2 min., temperatura odgorevanja trapa  $270^\circ\text{C}$  u trajanju od 3 min. Primenjen je trap Tenax charcoal. Uslovi hromatografisanja: početna temperatura kolone iznosila je  $35^\circ\text{C}$  koja je zadržana 10 minuta. Nakon toga temperatura raste brzinom od  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  do  $80^\circ\text{C}$ , gde je zadržana 1,75 minuta. Temperatura injektora iznosila je  $110^\circ\text{C}$ , a temperatura detektora  $280^\circ\text{C}$ , uz primenu kolone DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ). Za analizu THM je injektovano je 5 mL uzorka u "Purge and Trap" sistem uz dodatak internog standard fluorobenzena u koncentraciji od 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Detekcioni limit metode (MDL) (na osnovu 7 merenja) za analizirane trihalometane pri koncentraciji od 0,5  $\mu\text{g}/\text{L}$  određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi: za hloroform 0,45  $\mu\text{g}/\text{L}$ , za bromdihlormetan 0,07  $\mu\text{g}/\text{L}$ , dibromhlormetan 0,12  $\mu\text{g}/\text{L}$  i bromoform 0,15  $\mu\text{g}/\text{L}$ , redom. Tačnost (*recovery*, %) i preciznost (relativna standardna devijacija, %) analize trihalometana određene su spajkovanjem ultračiste dejonizovane vode standardom trihalometana u koncentracijama od 1 i 15  $\mu\text{g}/\text{L}$ , snimanjem 6 serija uzoraka u duplikatu. Recovery za koncentracioni nivo od 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  za HL, BDHM, DBHM i BR iznosio je 118, 93, 117 i 78%, redom, a preciznost 4,4, 2,8, 6,9 i 14,7%, redom. Recovery za koncentracioni nivo od 15  $\mu\text{g}/\text{L}$  za HL, BDHM, DBHM i BR iznosio je 105, 106, 99 i 101%, redom, a preciznost 5,7; 4,7; 5,7 i 7,6%, redom.

**Halosirćetne kiseline** (monohlorsirćetna kiselina, PFMCAA; monobromsirćetna kiselina, PFMBAA; dihlorsirćetna kiselina, PFDCAA; trihlorsirćetna kiselina, PFTCAA, bromhlorsirćetna kiselina, PFBCAA i dibromsirćetna kiselina, PFDBAA) su analizirane u skladu sa EPA metodom 552.2. Priprema uzoraka obuhvatala je metilovanje sa 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u metanolu, nakon čega je vršena tečno-tečna ekstrakcija sa MTBE (metil-tercbutiletar). Analiza je vršena gasnom hromatografijom na aparatu Agilent Technologies 6890N sa  $\mu\text{ECD}$  detektorom, uz primenu kolone DB-608 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) (USEPA, 1995). Uslovi hromatografisanja: početna temperatura kolone od  $40^\circ\text{C}$  držana je u toku 10 minuta, a zatim povećana na  $60^\circ\text{C}$  brzinom od  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  i zadržana 23 minuta. Temperatura injektora iznosila je  $250^\circ\text{C}$ , a temperatura detektora  $290^\circ\text{C}$ . Kao interni standard upotrebljen je 1,2,3-trihlorpropan u MTBE, u koncentraciji 25  $\mu\text{g}/\text{L}$ . MDL (na osnovu 7 merenja) za analizirane halosirćetne kiseline pri koncentraciji od 0,5  $\mu\text{g}/\text{L}$  određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi: za monohlorsirćetnu kiselinu 0,33  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; za monobromsirćetnu kiselinu 0,13  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; za dihlorsirćetnu kiselinu 0,56  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; za trihlorsirćetnu kiselinu 0,04  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; za bromhlorsirćetnu kiselinu 0,25  $\mu\text{g}/\text{L}$  i za dibromhlorsirćetnu kiselinu 0,05  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

**Haloacetonitrili** (trihloracetonitril, TCAN; dihloracetonitril, DCAN; bromhloracetonitril, BCAN i dibromacetonitril, DBAN), **haloketoni** (1,1-dihlor-2-propanon, 1,1-DCP i 1,1,1-trihlor-2-propanon, 1,1,1-TCP) i **hlorpikrin** (CP) su ekstrahovani iz vodenih uzoraka primenom tečno-tečne ekstrakcije metil-tercbutiletrom, u skladu sa EPA metodom 551.1. Analiza je vršena gasnom



hromatografijom na aparatu Agilent 6890N sa  $\mu$ ECD detektorom, uz primenu kolone DB-608 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). Početna temperatura iznosila je 40°C koja je zadržana 5 minuta. Nakon toga temperatura raste brzinom od 10°C/min (8 min), a zatim brzinom od 20°C/min do 100°C (5 min) i brzinom od 50°C/min do 150°C. Temperatura injektora iznosila je 250 °C, a temperatura detektora 300°C. Kao interni standard upotrebljen je 4-bromfluorobenzen u koncentraciji od 4  $\mu$ g/mL. MDL (na osnovu 7 merenja) za analizirane haloacetonitrile pri koncentraciji od 0,5  $\mu$ g/L određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi: za TCAN 0,14  $\mu$ g/L, za DCAN 0,10  $\mu$ g/L, za BCAN 0,10  $\mu$ g/L i za DBAN 0,10  $\mu$ g/L. MDL (na osnovu 7 merenja) za analizirane haloketone i hlorpikrin pri koncentraciji od 0,5  $\mu$ g/L određen je prema standardnoj metodi (APHA, 1998) i iznosi po 0,10  $\mu$ g/L za 1,1-DCP, 1,1,1-TCP i CP.

#### 5.2.4. Određivanje koncentracije ozona u vodi i aktivnog hlora u rastvoru hipohlorita

Transferovana **koncentracija ozona** u vodi računata je na osnovu razlike u sadržaju ozona u ulaznom i izlaznom gasu, pri normalnim uslovima temperature i pritiska (273 K i 101,2 kPa) na osnovu rezultata jodometrijske titracije (APHA, 1995).

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

gde su:

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

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

$m_{\text{izl}}$ - 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).

$V_{\text{vode}}$ - zapremina vode

Određivanje **sadržaja aktivnog hlora** u koncentrovanom rastvoru natrijum-hipohlorita vršeno je prema standardnoj proceduri jodometrijskom metodom (APHA, 1998). Od koncentrovanog rastvora (70-95 mg  $\text{Cl}_2$ /ml) pravi se odgovarajuća razblaženja i dozirana u ispitivanu vodu.

#### 5.2.5. Određivanje ostalih hemijskih parametara

**Mutnoća** je određivana nefelometrijski, prema standardnom formazin polimeru (Škunca-Milosavljević i sar., 1990), na instrumentu Hanna model HI 93703.

**pH vrednost** je određivana na instrumentu WTW InoLab pH.

**Elektroprovodljivost** vode merena je pomoću terenskog konduktometra Hanna model HI 933000.

**Alkalitet** vode (p- i m- alkalitet) je određen volumetrijski prema standardnoj metodi (APHA, 1998).

Koncentracija **bromidnih jona** u vodi određivana je primenom jonske hromatografije na aparatu DIONEX ICS 3000, prema USEPA metodama 300.1, 317 i 326 (USEPA, 1997, 2000b, 2002), pri sledećim uslovima:

kolone:	Ion Pac AS18 Analytical (4x250 mm) Ion Pac AG 18 Guard (4x250 mm)
eluent:	20-40 mM KOH
izvor eluenta:	ICS-3000 sa CR-ATC
protok:	1,0 ml/min
temperatura:	300C
zapremina:	75 $\mu$ l
detekcija:	konduktometrijski supresor, ASRS ULTRA, 4 mm Auto Suppression Recycle Mode
pritisak:	2500 psi
vreme analize:	30 min

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1. SADRŽAJ I KARAKTERISTIKE POM U PRIRODNOM I SINTETIČKOM MATRIKSU

U tabeli 9 prikazane su karakteristike sirove podzemne vode (prirodni matriks sa teritorije srednjeg Banata, iz dva vodonosna sloja, sa dubine od 40 do 80 m i 100 do 150 m) i vodenog rastvora komercijalne huminske kiseline (HA), kao model supstance POM (sintetički matriks).

**Tabela 9.** Karakteristike sirove podzemne vode i vodenog rastvora komercijalne huminske kiseline

Parametar	Jedinica mere	Srednja vrednost ± sd	Broj merenja
<i>Sirova podzemna voda (prirodni matriks)</i>			
pH	-	7,48±0,10	10
Mutnoća	NTU	0,52±0,03	10
Električna provodljivost	µS/cm	1202±16	10
Ukupni alkalitet	mg CaCO <sub>3</sub> /L	745±12	10
DOC	mg/L	9,92±0,87	10
DBOC	mg/L	2,50±0,24	5
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,469±0,02	10
SUVA	m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup>	4,73±0,66	10
PFTHM	µg/L	438±88,2	10
PFHAA	µg/L	339±68,9	10
PFHK	µg/L	46,9±5,08	7
PFHAN	µg/L	3,65±2,11	7
PFCP	µg/L	<MDL	7
Arsen	µg/L	51,7±16,4	10
Bromidi	mg/L	0,06±0,01	5
<i>Rastvor komercijalne HA (sintetički matriks)</i>			
pH	-	6,81±0,10	7
DOC	mg/L	11,2±0,37	7
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	1,17±0,07	7
SUVA	m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup>	10,1±0,83	7
PFTHM	µg/L	3646±41,3	7
PFHAA	µg/L	559±20,5	7
PFHK	µg/L	<MDL	7
PFHAN	µg/L	7,98±1,35	7
PFCP	µg/L	<MDL	7

MDL – granica detekcije metode

Na osnovu visokih vrednosti za DOC i UV apsorbanciju na 254 nm sirove vode, utvrđeno je da voda sadrži visoke koncentracije prirodnih organskih materija. Pri bliskim vrednostima rastvorenog organskog ugljenika za ispitivane matrikse (9,92±0,87 mg/L za sirovu vodu, odnosno 11,2±0,37 mg/L za komercijalnu HA), poređenje vrednosti UV<sub>254</sub> i SUVA ukazuje na različitost integralnih struktura prirodnih organskih materija sintetičkog rastvora i sirove vode, kao i različitost funkcionalnih grupa i njihovu zastupljenost. SUVA vrednost, kao surogat mera aromatičnog ugljenika u strukturi POM (*Croue i sar., 2000*), ukazuje na veći sadržaj huminskih materija, sa kondenzovanim aromatičnim prstenovima u strukturi sintetičkog matriksa u poređenju

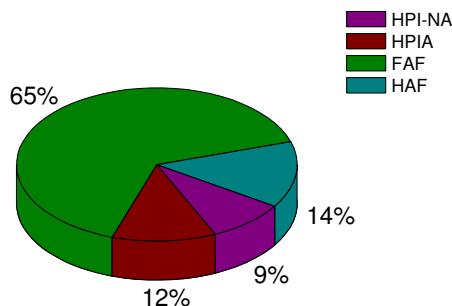
prirodnim matriksom (SUVA vrednost vodenog rastvora komercijalne HA iznosila je  $10,1 \pm 0,83 \text{ m}^{-1} \text{ Lmg}^{-1}$ , a podzemne vode  $4,73 \pm 0,66 \text{ m}^{-1} \text{ Lmg}^{-1}$ ).

Ovo potvrđuju i rezultati dobijeni frakcionisanjem rastvorenih organskih materija prisutnih u sirovoj podzemnoj vodi (tabela 10 i slika 15). Najzastupljenije su materije hidrofobnog karaktera (frakcija huminskih kiselina, HAF i frakcija fulvinskih kiselina, FAF), koje čine 79% od ukupne vrednosti DOC, uz dominaciju FAF od 65% (1,43 mg DOC/L sadrži HAF, odnosno 6,63 mg DOC/L FAF). Hidrofilna frakcija, podeljena na hidrofilnu kiselu frakciju (HPIA) i hidrofilnu nekiselu frakciju (HPI-NA) čini 12% i 9% ukupne vrednosti DOC, redom. Distribucija  $UV_{254}$  apsorbujućih jedinjenja po frakcijama, kao i izračunate SUVA vrednosti, takođe ukazuju da su aromatična jedinjenja primarno zastupljena u hidrofobnoj frakciji (tabela 10). U slučaju sintetičkog matriksa, imajući u vidu da se radi o rastvoru komercijalne huminske kiseline, nije vršeno frakcionisanje.

Veliki broj autora je ukazao da prirodne organske materije visoke hidrofobnosti imaju značajan uticaj na formiranje sporednih oksidacionih nusproizvoda u tretmanu vode (*Sharp i sar., 2006; Ates i sar., 2007; Chen i sar., 2008; Zhang i sar., 2009a,b; Lu i sar., 2009*). U skladu sa tim, pri približno istom sadržaju DOC ispitivanih matriksa (~10 mg/L), veći stepen hidrofobnosti rastvora komercijalne HA, kao model supstance POM, u poređenju sa prirodnim matriksom, rezultovao je i većim sadržajem prekursora najzastupljenijih dezinfekcionih nusprodukata, trihalometana i halosirćetnih kiselina (tabela 9). Pri približno istom sadržaju DOC ispitivanih matriksa vrednost za PFTHM sirove podzemne vode iznosi  $438 \pm 88,2 \text{ } \mu\text{g/L}$ , odnosno za rastvor komercijalne HA  $3646 \pm 41,3 \text{ } \mu\text{g/L}$ . Dobijene vrednosti za PFTHM rastvora komercijalne HA su u skladu sa rezultatima koje su u svojoj studiji dobili *Mosteo i sar. (2009)*.

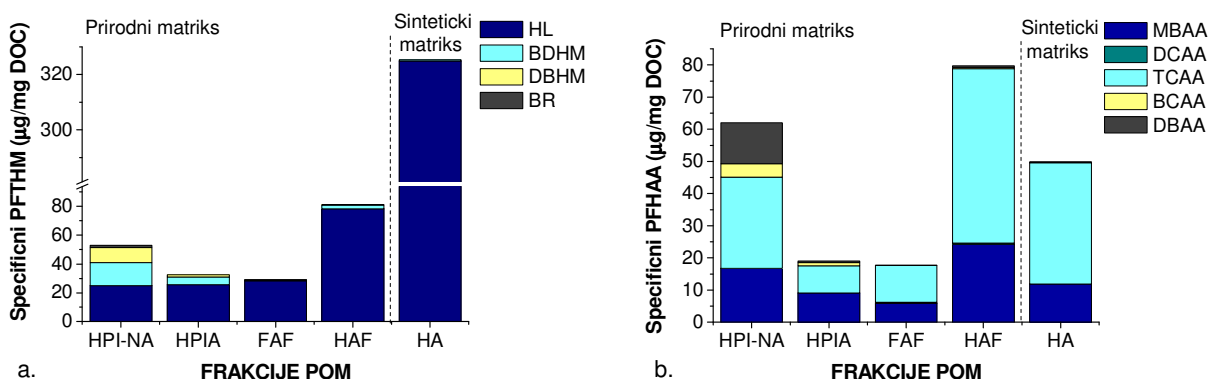
**Tabela 10.** Distribucija DOC,  $UV_{254}$  i SUVA u prirodnom matriksu

Prirodni matriks	Parametri		
	DOC (mg/l)	$UV_{254}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	SUVA ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{Lmg}^{-1}\text{C}$ )
HAF	1,43	0,099	6,92
FAF	6,63	0,356	5,37
HPI-NA	0,88	0,010	1,14
HPIA	1,27	0,030	2,36

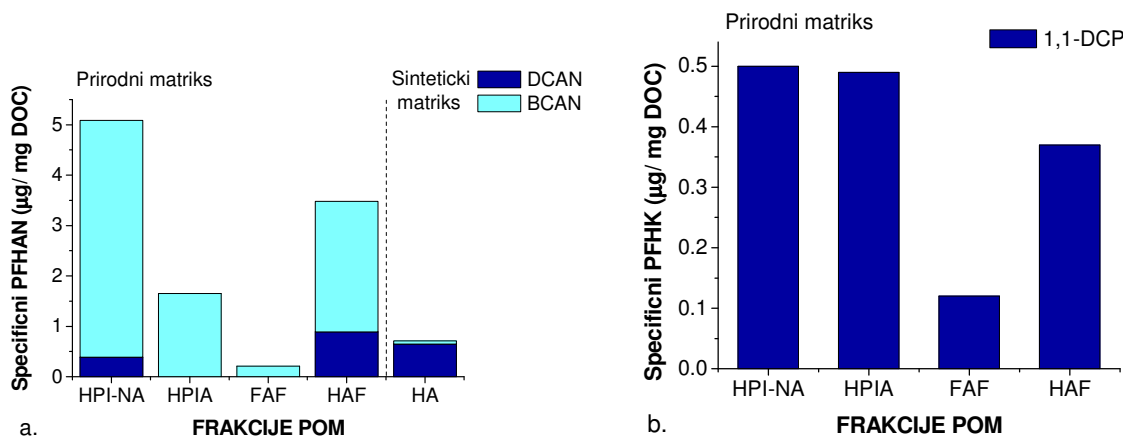


**Slika 15.** Distribucija frakcija DOC u prirodnom matriksu (sirova voda)

Na slikama 16 i 17 i u tabelama P-1 i P-2 u Prilogu prikazana je raspodela prekursora dezinfekcionih nusprodukata hlora po jediničnoj masi DOC svake frakcije (specifični PFDBP). Ovakav način predstavljanja rezultata omogućuje normalizovanje rezultata, odn. pruža mogućnost poređenja reaktivnosti organskog ugljenika svake od izolovanih frakcija POM ispitivanih matriksa.



**Slika 16.** Distribucija prekursora trihalometana (a) i halosirćetnih kiselina (b) u frakcijama POM prirodnog i sintetičkog matriksa



**Slika 17.** Distribucija prekursora haloacetonitrila (a) i haloaketonona (b) u frakcijama POM prirodnog i sintetičkog matriksa

Iz rezultata predstavljenih na slici 16a može se uočiti da sve četiri izolovane frakcije POM iz podzemne vode doprinose formiranju THM u reakciji sa hlorom. Najveći sadržaj prekursora trihalometana sadrži hidrofobna frakcija (81,3 µg/mg DOC sadrži HAF, a 28,9 µg/mg DOC FAF), dok hidrofilna frakcija daje 53,0 µg/mg DOC (HPI-NA) i 32,5 µg/mg DOC (HPIA). Zhan i sar. (2009b) su takođe ukazali da huminska kiselina ima veću reaktivnost prema hloru u poređenju sa fulvinskom kiselinom.

Rezultati predstavljeni na slici 16a ukazuju na to da se iz sve četiri frakcije POM nakon hlorisanja dominantno formira hloroform (25,0-78,3  $\mu\text{g HL/mg DOC}$ ). Hlorisanje hidrofobnih frakcija POM (HAF i FAF) gotovo da ne daje bromovane THM (0,66-2,64  $\mu\text{g BDHM/mg DOC}$ , 0,05-0,31  $\mu\text{g DBHM/mg DOC}$ , dok se bromoform i ne formira). Nasuprot tome, veće vrednosti potencijala formiranja bromovanih THM nastaju nakon hlorisanja hidrofilnih frakcija POM, HPI-A i HPI-NA (5,39-16  $\mu\text{g BDHM/mg DOC}$ , 1,54-10,4  $\mu\text{g DBHM/mg DOC}$ , dok se bromoform formira samo hlorisanjem HPI-NA i iznosi 1,61  $\mu\text{g BR/mg DOC}$ ), u poređenju sa hidrofobnim frakcijama. Formiranje bromovanih THM hlorisanjem hidrofilnih frakcija POM posledica je njihove visoke reaktivnosti sa HOBr, koja nastaje u reakciji bromidnih jona prisutnih u vodi ( $0,06 \pm 0,01 \mu\text{g/L}$ ) sa hlorom. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima *Hua i Reckhow (2007)* i *Chowdhury i sar. (2009)*.

Poređenje prirodnog sa sintetičkim matriksom na osnovu specifičnog PFTHM, koji za rastvor komercijalne HA iznosi 325  $\mu\text{g/mg DOC}$ , odnosno za sirovu vodu 196  $\mu\text{g/mg DOC}$ , takođe ukazuje da model supstance POM ima veći sadržaj aktivnih aromatičnih struktura (aromatična jedinjenja supstituisana kiseonikom i azotnim funkcionalnim grupama, kao što su fenoli i aromatični amini) koja su podložna napadu hlora (*Ates i sar., 2007*). Pri tome je najzastupljenija vrsta koja nastaje hlorisanjem rastvora komercijalne HA hloroform (325  $\mu\text{g/mg DOC}$ ), dok se BDHM javlja u znatno nižoj koncentraciji (0,348  $\mu\text{g/mg DOC}$ ).

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da za ispitivane matrikse frakcije hidrofobnog tipa imaju najveći sadržaj prekursora THM, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Sharp i sar., 2006; Ates i sar., 2007; Chen i sar., 2008; Zhang i sar., 2009a,b; Lu i sar., 2009*).

Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa, kao model supstance POM u poređenju sa prirodnim matriksom rezultovao je i većim sadržajem prekursorskog materijala halosirćetnih kiselina. PFHAA iznosi  $339 \pm 68,9 \mu\text{g/L}$  za sirovu vodu, odnosno  $559 \pm 20,5 \mu\text{g/L}$  za rastvor komercijalne HA. Najzastupljenije vrste koje se formiraju hlorisanjem ispitivanih matriksa jesu trihlorsirćetna kiselina (TCAA) ( $214 \pm 11,7 \mu\text{g/L}$  za prirodni matriks i  $422 \pm 21,5 \mu\text{g/L}$  za sintetički matriks) i monobromsirćetna kiselina (MBAA) ( $97,7 \pm 7,73 \mu\text{g/L}$  za prirodni matriks i  $133 \pm 13,6 \mu\text{g/L}$  za sintetički matriks). *Liang i Singer (2003)* su takođe ukazali da je TCAA najzastupljenija vrsta HAA u vodama sa velikom SUVA vrednosti, odnosno sa POM visoke aromatičnosti. Prekursori bromhlorsirćetne kiseline (BCAA) i dibromhlorsirćetne kiselina (DBAA) su zastupljeni u značajno manjoj meri i u sirovoj vodi čine oko 4%, odnosno u sintetičkom matriksu oko 1% ukupno formiranih HAA. Prekursori dihlorsirćetne kiseline (DCAA) su detektovani samo u prirodnom matriksu u koncentraciji od  $13,3 \pm 4,51 \mu\text{g/L}$ . Prekursori monohlorsirćetne kiseline (MCAA) nisu detektovani u ispitivanim matriksima.

Na osnovu rezultata fracionisanja POM može se uočiti da sve četiri izolovane frakcije sadrže prekursore halosirćetnih kiselina (slika 16b). Najveći saržaj prekursorskog materijala halosirćetnih kiselina potiče od hidrofobne frakcije i iznosi 99,2  $\mu\text{g/mg DOC}$  u poređenju sa hidrofilnom (83,2  $\mu\text{g/mg DOC}$ ). Pri tom, 81,8  $\mu\text{g PFHAA/mg DOC}$  sadrži HAF, 17,4  $\mu\text{g PFHAA/mg DOC}$  sadrži FAF, dok hidrofilna frakcija daje 62,1  $\mu\text{g PFHAA/mg DOC}$  (HPI-NA) i 21,1  $\mu\text{g PFHAA/mg DOC}$  (HPIA). Prekursori hlorovanih vrsta HAA (TCAA) zastupljeni su najvećim delom u hidrofobnoj frakciji (64% od ukupnog specifičnog PFHAA), dok su prekursori bromovanih vrsta zastupljeniji u hidrofilnoj frakciji.

Kao i u slučaju prirodnog i u sintetičkom matriksu su najzastupljeniji prekursori TCAA (37,7  $\mu\text{g/mg DOC}$ ) i MBAA (11,9  $\mu\text{g/mg DOC}$ ), dok prekursori BCAA i DBAA čine svega oko 1% od ukupnog specifičnog PFHAA.

Prekursori haloacetonitrila i haloketona u ispitivanoj vodi zastupljeni su u znatno manjoj meri nego što je to slučaj sa prekursorima trihalometana i halosirćetnih kiselina. Sadržaj

prekursora haloacetonitrila u prirodnom matriksu iznosi  $3,65 \pm 2,11$   $\mu\text{g/L}$ , a u sintetičkom matriksu  $7,98 \pm 1,35$   $\mu\text{g/L}$ . Prekursori haloketona su zastupljeni samo u strukturi POM sirove vode, pri čemu PFHK iznosi  $46,9 \pm 5,08$   $\mu\text{g/L}$ . Prekursori hlorpikrina (CP) nisu detektovani u ispitivanim matriksima. Prema autorima *Na i Olson (2007)* sadržaj prekursora HAN i CP se može do određenog stepena dovesti u vezu sa sadržajem rastvorenog organskog azota, odnosno sadržajem aminokiselina kao osnovnih konstituenata organskih azotnih jedinjenja u izvoristima vode za piće. U ispitivanim matriksima od prekursora haloacetonitrila zastupljeni su prekursori dibromacetonitrila (DCAN) ( $1,11$   $\mu\text{g/L}$  u sirovoj vodi i  $7,24$   $\mu\text{g/L}$  u sintetičkom matriksu) i bromhloracetonitrila (BCAN) ( $2,53$   $\mu\text{g/L}$  u sirovoj vodi i  $0,74$   $\mu\text{g/L}$  u sintetičkom matriksu).

Rezultati frakcionisanja POM sirove vode ukazuju da veći saržaj prekursorskog materijala haloacetonitrila potiče od hidrofilne frakcije ( $6,74$   $\mu\text{g/mg DOC}$ ) u poređenju sa hidrofobnom ( $3,69$   $\mu\text{g/mg DOC}$ ) (slika 17a i tabela P-3 u Prilogu). Pri tom,  $5,09$   $\mu\text{g/mg DOC}$  sadrži HPI-NA,  $1,65$   $\mu\text{g/mg DOC}$  sadrži HPIA frakcija, dok hidrofobna frakcija daje  $3,48$   $\mu\text{g/mg DOC}$  (HAF) i  $0,21$   $\mu\text{g/mg DOC}$  (FAF). Poređenjem matriksa, može se uočiti niži sadržaj prekursorskog materijala haloacetonitrila sintetičkog matriksa ( $0,71$   $\mu\text{g/mg DOC}$ ) koji je potpuno hidrofoban u odnosu na hidrofobnu frakciju prirodnog matriksa.

*Lee i sar. (2007)* i *Zhang i sar. (2009)* su takođe ukazali da su i hidrofilna i hidrofobna azotna jedinjenja prekursori haloacetonitrila. Međutim, uticaj azotnih jedinjenja i odnosa ugljenik/azot na formiranje haloacetonitrila još uvek nije u potpunosti razjašnjen. *Ates i sar. (2007)* su zabeležili da frakcija huminske kiseline vodi formiranju većeg sadržaja HAN u poređenju sa fulvinskom, što je u skladu sa dobijenim rezultatima. (*Zhang i sar., 2009*).

Hidrofilna jedinjenja su dominantni prekursorski materijal HK i čine 67% od ukupnog specifičnog PFHK. Sadržaj prekursorskog materijala hidrofilne frakcije iznosi  $0,99$   $\mu\text{g/mg DOC}$ , a hidrofobne  $0,49$   $\mu\text{g/mg DOC}$ , pri čemu su zastupljeni jedino prekursori 1,1-DCP (slika 17b i tabela P-4 u Prilogu).

Karakterizacija POM frakcionisanjem je ukazala da u strukturi prirodnih organskih materija prirodnog matriksa preovlađuje hidrofobna frakcija, prvenstveno frakcija fulvinske kiseline. Hidrofoban materijal ujedno predstavlja osnovni prekursorski materijal trihalometana i halosirćetnih kiselina za ispitivane matrikse (sirovu podzemnu vodu, kao prirodni matriks i rastvor komercijalne huminske kiseline, kao sintetički matriks). Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa rezultovao je i većim sadržajem prekursorskog materijala THM i HAA, usled toga što je u sintetičkom matriksu HAF (koja sadrži najreaktivnije prekursore THM) dominantna frakcija u poređenju sa prirodnim matriksom, gde preovlađuje FAF. Najveći sadržaj prekursora haloacetonitrila i haloketona, kao znatno manje istraženih DBP, zastupljen je u hidrofilnoj frakciji, prvenstveno HPI-NA, dok prekursori hlorpikrina nisu detektovani. Najreaktivnije prekursore hlorovanih vrsta THM, HAA i HAN sadrži hidrofobna frakcija POM, dok je veći sadržaj bromovanih vrsta THM, HAA i HAN zastupljen u hidrofilnoj frakciji.

Poznavanje strukture prirodnih organskih materija, odnosno raspodele pojedinih frakcija POM, pruža veoma korisnu informaciju za odabir odgovarajućih tretmana tokom pripreme vode za piće, kao i za vođenje tehnologija u pravcu ciljanog uklanjanja prekursorskog materijala dezinfekcionih nusprodukata.



## 6.2. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI FENTON PROCESA NA PROMENU SADRŽAJA POM U VODI

Jedan od unapređenih procesa oksidacije koji je pronašao svoju primenu i u procesu pripreme vode za piće, za tretman voda bogatih prirodnim organskim materijama jeste proces sa Fentonovim reagensom. Stoga je Fenton proces jedan od odabranih AOPs-a za laboratorijska istraživanja, pri čemu je ispitana njegova efikasnost na promenu sadržaja POM i prekursora specifičnih dezinfekcionih nusprodukata hlora (trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, haloketona i hlorpikrina) u prirodnom i sintetičkom matriksu.

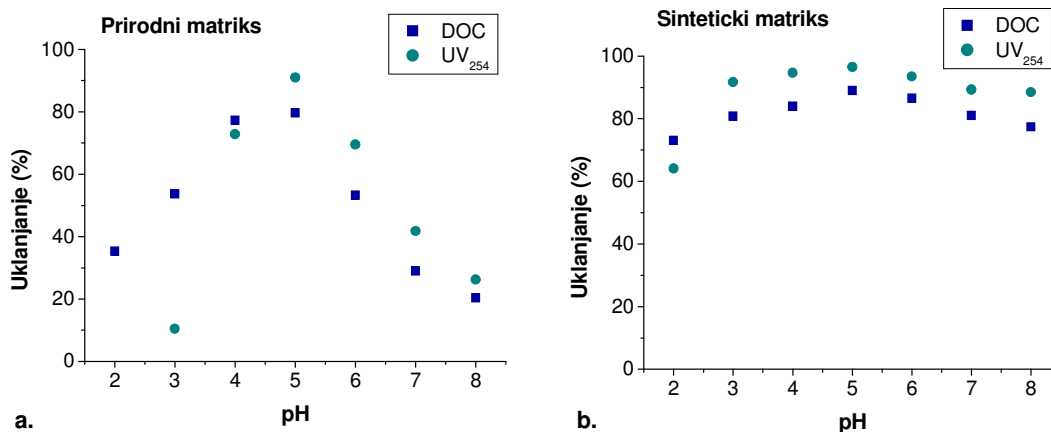
Imajući u vidu da efikasnost Fenton procesa zavisi od velikog broja parametara, kao što su pH vrednost sredine, brzina mešanja, reakciono vreme, početna koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i njihov molarni odnos, ispitivan je uticaj ovih parametara, sa posebnim akcentom na početnu koncentraciju  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na uklanjanje POM koji potiču iz različitih izvora (prirodni i sintetički matriks).

### 6.2.1. Određivanje optimalne pH vrednosti

Predhodnim istraživanjima je utvrđeno da je pH vrednost jedan od ključnih faktora koji utiče na efikasnost i mehanizam uklanjanja POM Fenton procesom (Goslan i sar., 2006; Murray i Parsons, 2004). Da bi se ispitao uticaj pH vrednosti na efikasnost Fenton procesa, eksperimenti su izvedeni u opsegu pH od 2-8, primenom 0,10 mM [ $\text{Fe}^{2+}$ ] i 0,50 mM [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ], pri brzini mešanja od 30 o/min i reakcionom vremenu od 15 min. Predhodnim ispitivanjima primene Fenton procesa autora Murray i Parsons (2004) za uklanjanje POM iz vode sličnih karakteristika kao što su i ispitivani matriksi, utvrđeno je da nakon 15 min. Fentonove reakcije ne dolazi do daljeg uklanjanja POM. Takođe je utvrđeno da promena brzine mešanja nema značajnijeg uticaja na promenu sadržaja POM (Goslan i sar., 2006; Murray i Parsons, 2004). Stoga su ovi reakcioni uslovi ispitivani u cilju određivanja optimalne pH vrednosti Fenton procesa, za uklanjanje POM iz ispitivanih matriksa.

Promene u ukupnom sadržaju POM u ispitivanim matriksima nakon tretmana, određene na osnovu parametara DOC i  $\text{UV}_{254}$  (slika 18), ukazuju da je najveća efikasnost procesa postignuta na pH 5. Na pH 5 primenom Fenton procesa postignuto je smanjenje od 80% DOC i 93%  $\text{UV}_{254}$  za prirodni matriks, odn. 89% DOC i 97%  $\text{UV}_{254}$  za sintetički matriks. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima, gde je utvrđeno da Fenton proces ima maksimalnu katalitičku aktivnost između pH 3 i 6 (Goslan i sar., 2006; Murray i Parsons, 2004; Park i Yoon, 2007).

Pri pH vrednostima višim od 5 efikasnost Fenton procesa u uklanjanju POM je smanjena, što se može objasniti precipitacijom  $\text{Fe}^{3+}$  u vidu gvožđe hidroksida, čime dolazi do gubitka  $\text{Fe}^{2+}$  kao katalizatora i inhibiranja katalitičkih reakcija  $\text{Fe}^{2+}$  sa oksidantima.

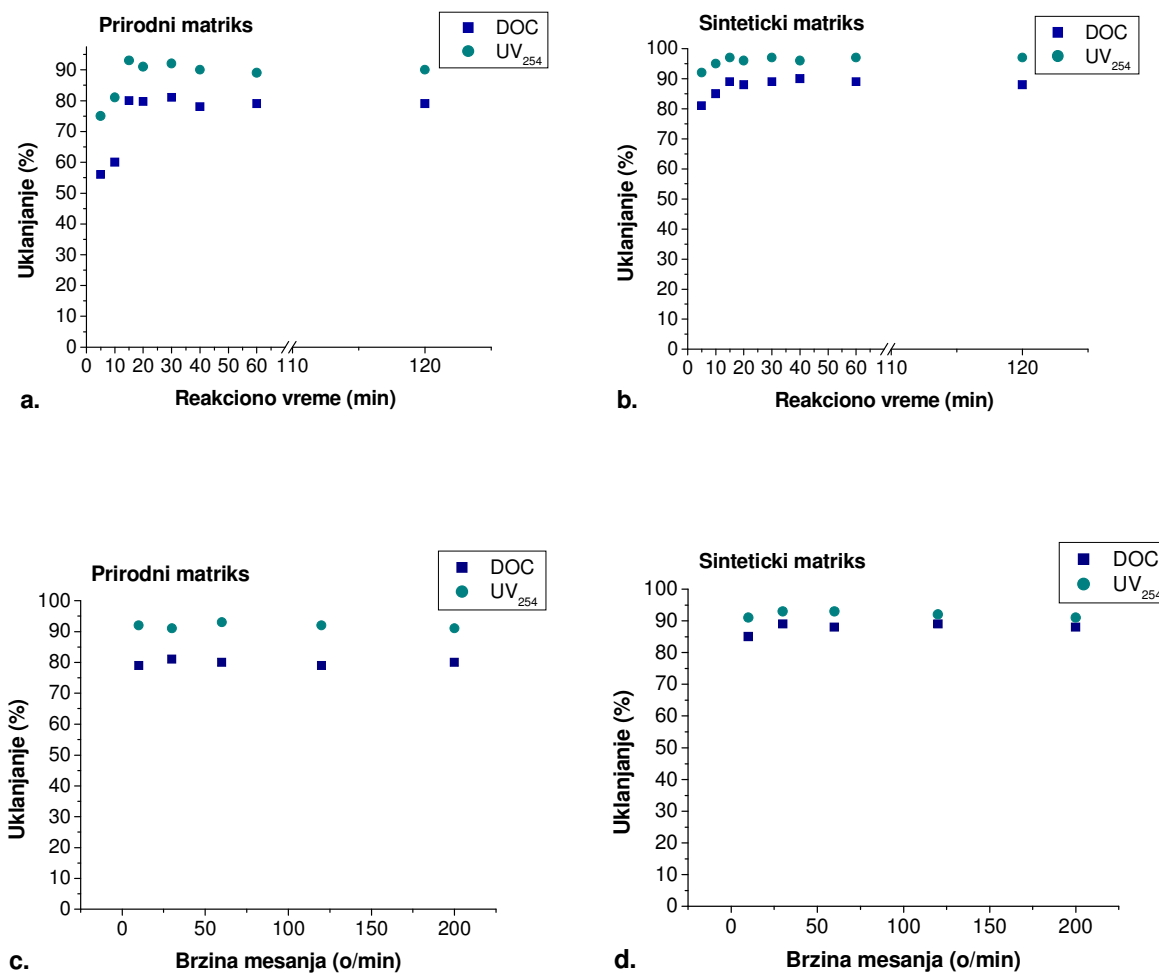


**Slika 18.** Efekat pH vrednosti sredine na performanse Fenton procesa (primenom 0,10 mM  $[Fe^{2+}]$  i 0,50 mM  $[H_2O_2]$ ) za prirodni (a) i sintetički matriks (b)

S druge strane, pri niskim pH vrednostima usled minimalne dekompozicije  $H_2O_2$ , Fenton proces ima malu efikasnost (Pulgarin i Kiwi, 1996; Kwon i sar., 1999; Wu i sar., 2010). Međutim, oblici krive na kojima je prikazana promena sadržaja POM ispitivanih matriksa ukazuju na ravnomernije uklanjanje DOC i  $UV_{254}$  iz rastvora komercijalne HA (73-89% DOC i 64-97%  $UV_{254}$  smanjenja) pri ispitivanim pH vrednostima u poređenju sa sirovom vodom. To se može objasniti različitim udelom određenih frakcija POM u sirovoj vodi i rastvoru komercijalne HA, što ukazuje na veći stepen uklanjanja frakcije huminske kiseline, pri svim ispitivanim reakcionim uslovima, u poređenju sa prirodnim matriksom, gde je zastupljena smeša hidrofobnih i hidrofilnih struktura POM.

### 6.2.2. Efekat brzine mešanja i reakcionog vremena na efikasnost Fenton procesa

Ispitivanje uticaja reakcionog vremena od 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 i 120 min. i brzine mešanja od 10, 30, 60, 120 i 200 ob/min. na efikasnost uklanjanja POM Fenton procesom, vršeno je pri definisanoj optimalnoj pH vrednosti za oba ispitivana matriksa (pH 5) (poglavlje 6.2.1.), primenom 0,1 mM  $[Fe^{2+}]$  i 0,5 mM  $[H_2O_2]$  (slika 19). U zavisnosti od primenjene brzine mešanja i reakcionog vremena, za prirodni matriks je postignuto od 56-80% DOC i od 75-93%  $UV_{254}$  smanjenja, dok je za sintetički matriks postignuto od 81-89% DOC i od 92-97%  $UV_{254}$  smanjenja. Ispitivanjem je utvrđeno da nakon 15 min. reakcionog vremena za ispitivane matrikse nema dalje redukcije DOC i  $UV_{254}$  vrednosti.



**Slika 19.** Efekat reakcionog vremena i brzine mešanja na performanse Fenton procesa (primenom 0,10 mM  $[Fe^{2+}]$  i 0,50 mM  $[H_2O_2]$  na pH 5) za prirodni (a,c) i sintetički matiks (b,d)

Stoga su na osnovu dobijenih rezultata definisani optimalni reakcioni uslovi za prirodni i sintetički matiks: pH 5, brzina mešanja od 30 ob/min i reakciono vreme od 15 min. Pri datim uslovima, za sirovu vodu postignuto je smanjenje od 80% DOC i 93% UV<sub>254</sub>, a za rastvor komercijalne HA 89% DOC i 97% UV<sub>254</sub>. Pri definisanim optimalnim reakcionim uslovima dalje je ispitivan uticaj početne koncentracije  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  na efikasnost Fenton procesa.

### 6.2.3. Efekat početne koncentracije $[Fe^{2+}]$ i $[H_2O_2]$ na efikasnost Fenton procesa

#### 6.3.2.1. Efekat početne koncentracije $[Fe^{2+}]$ i $[H_2O_2]$ na sadržaj DOC i $UV_{254}$

Efekat početne koncentracije  $Fe^{2+}$  na sadržaj POM ispitivan je primenom 0,10, 0,25 i 0,50 mM  $Fe^{2+}$ . Koncentracija  $H_2O_2$  je varirana u opsegu koncentracija od 0,50 do 10 mM, da bi se postigli odgovarajući molarni odnosi  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  od 1:5, 1:10 i 1:20.

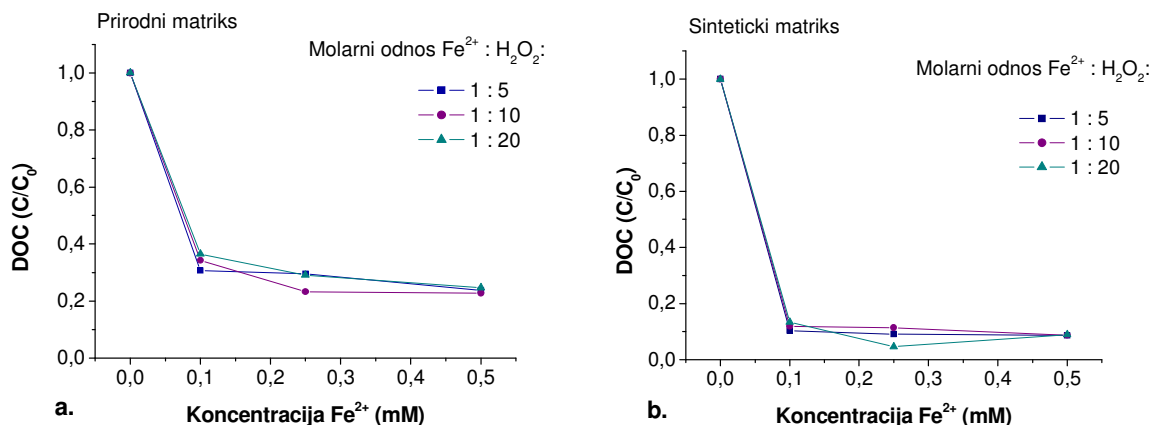
U tabeli 11 i na slikama 20 i 21 prikazana je promena sadržaja POM prirodnog i sintetičkog matriksa u zavisnosti od primenjenog molarnog odnosa  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  i početne koncentracije  $Fe^{2+}$ . Za prirodni matriks postignuto je smanjenje sadržaja 80-82% DOC, a za sintetički matriks 91-95%. Dobijeni rezultati ukazuju da je efikasnije uklanjanje ukupnih organskih materija, na osnovu sadržaja DOC, postignuto pri nižim dozama  $H_2O_2$ . Tako je povećanje početne koncentracije 0,10-0,50 mM  $Fe^{2+}$ , pri najnižem molarnom odnosu  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  od 1:5, rezultovalo povećanjem efikasnosti smanjenja sadržaja DOC, koji nakon procesa iznosi 2,23-3,05 mg/L za prirodni matriks, odn. 1,00-1,20 mg/L za sintetički matriks.

Dobijeni rezultati se mogu objasniti uticajem početne koncentracije gvožđa na generisanje hidroksil radikala, pri čemu prema autorima *Watts i Teel (2005)* povećanje početne koncentracije  $Fe^{2+}$  ubrzava generisanje  $\cdot OH$  radikala, što unapređuje brzinu oksidacije organskog supstrata (*Watts i Teel, 2005*). Ovo međutim, nije slučaj kada se pri određenoj konc.  $Fe^{2+}$  povećava doza  $H_2O_2$ . Pri tom, efikasnije uklanjanje ukupnih organskih materija, na osnovu sadržaja DOC, postignuto je pri nižim dozama  $H_2O_2$ , odnosno koagulacionim korakom Fenton procesa.

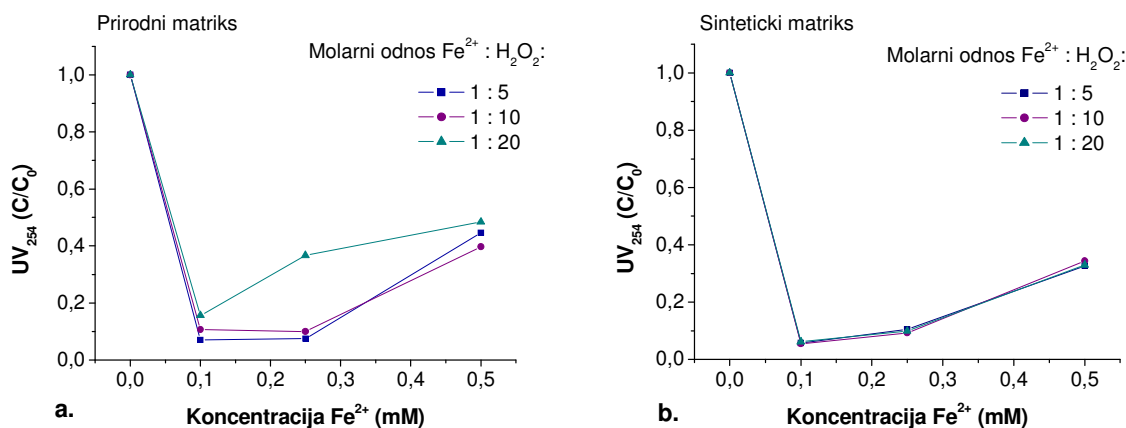
**Tabela 11.** Efekat doze  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{2+}:H_2O_2$  molarnog odnosa na uklanjanje DOC prirodnog i sintetičkog matriksa Fenton procesom (pH 5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)

Konc. $Fe^{2+}$ (mM)	Molarni odnos $Fe^{2+}:H_2O_2$	Prirodni matriks		Sintetički matriks	
		DOC (mg/l)	$UV_{254}$ ( $cm^{-1}$ )	DOC (mg/l)	$UV_{254}$ ( $cm^{-1}$ )
0	-	9,92	0,469	11,6	1,168
0,10	1 : 5	3,05	0,033	1,20	0,067
	1 : 10	3,41	0,050	1,38	0,064
	1 : 20	3,62	0,073	1,55	0,072
0,25	1 : 5	2,94	0,035	1,06	0,123
	1 : 10	2,31	0,047	1,32	0,108
	1 : 20	2,89	0,172	0,54	0,116
0,50	1 : 5	2,36	0,209	1,00	0,382
	1 : 10	2,26	0,186	1,02	0,402
	1 : 20	2,45	0,227	1,04	0,386

Dobijeni rezultati, na osnovu promene sadržaja DOC, ukazuju da se Fenton proces primenjen na sirovu podzemnu vodu pokazao kao manje efikasan u odnosu na rastvor komercijalne HA, što se može pripisati samoj prirodi POM (npr. razlika u strukturi), kao i uticaju matriksa, odnosno prisustvu hidrogenkarbonata i karbonata u prirodnom matriksu (tabela 9) koji deluju kao skavendžeri hidroksil radikala smanjujući efikasnost procesa.



**Slika 20.** Efekat doze  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{2+}:H_2O_2$  molarne količine na uklanjanje DOC prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) Fenton procesom (pH 5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)



**Slika 21.** Efekat doze  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{2+}:H_2O_2$  molarne količine na uklanjanje  $UV_{254}$  prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) Fenton procesom (pH 5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)

Za razliku od uočenih promena DOC vrednosti u zavisnosti od primenjene doze  $Fe^{2+}$  i molarne količine  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ , dobijene vrednosti  $UV_{254}$  apsorpcije ukazuju da povećanje doze  $Fe^{2+}$ , kao ni doze  $H_2O_2$  ne rezultuje većim stepenom uklanjanja  $UV_{254}$  apsorbujućih komponenti

prisutnih u vodi. Najveći stepen smanjenja vrednosti  $UV_{254}$  od 93% postignut je primenom 0,10 mM  $Fe^{2+}$ , pri molarnom odnosu  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  od 1:5 za oba ispitivana matriksa. Sa povećanjem početne doze gvožđa i vodonik-peroksida uočeno je blago povećanje vrednosti  $UV_{254}$  do  $0,227\text{ cm}^{-1}$  u slučaju prirodnog matriksa, odn. do  $0,402\text{ cm}^{-1}$  u slučaju sintetičkog matriksa.

Dobijeni rezultati su donekle očekivani obzirom da vodonik-peroksid u većoj meri apsorbuje zračenje na 254 nm nego huminska kiselina, čime pravi pozitivne interferencije prilikom merenja (Wang i sar., 2000). Stoga se može pretpostaviti da je uzrok porasta  $UV_{254}$  vrednosti sa porastom doze  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ , mali rezidual vodonik peroksida koji zaostaje u vodi nakon tretmana usled njegove nepotpune dekompozicije pri većim molarnim odnosima  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ .

### 6.2.3.2. Efekat početne koncentracije [ $Fe^{2+}$ ] i [ $H_2O_2$ ] na sadržaj prekursorskog materijala dezinfekcionih nusprodukata hlorisanja

Pored praćenja efikasnosti uklanjanja prirodnih organskih materija iz vode primenom Fenton procesa, na osnovu opštih parametara DOC i  $UV_{254}$ , praćeno je i uklanjanje prekursorskog materijala dezinfekcionih nusprodukata hlora (trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, haloketona i hlorpikrina) u zavisnosti od primenjene početne koncentracije  $Fe^{2+}$  (0,10, 0,25 i 0,50 mM) i molarnog odnosa  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$  (1:5, 1:10 i 1:20).

Na slici 22 i u tabeli 12 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja Fenton procesa na uklanjanje prekursora trihalometana (THM) iz sirove vode i rastvora komercijalne HA, u zavisnosti od primenjene doze  $Fe^{2+}$  i molarnog odnosa  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ .

**Tabela 12.** Uticaj doze  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{2+}:H_2O_2$  molarnog odnosa na uklanjanje prekursora THM prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu Fenton procesom (pH 5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)

Konc. $Fe^{2+}$ (mM)	Molarni odnos $Fe^{2+}:H_2O_2$	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )
0	-	376	56,2	5,09	<PQL	438	3642	3,90	<MDL	<MDL	3646
0,10	1 : 5	131	60,3	10,9	10,6	213	33,4	1,47	<MDL	<MDL	35,0
	1 : 10	30,6	5,78	2,24	3,33	41,9	26,7	0,87	<MDL	<MDL	27,7
	1 : 20	16,9	3,26	0,66	0,49	21,3	38,8	0,46	<MDL	<MDL	39,3
0,25	1 : 5	71,6	56,1	27,5	13,5	169	20,8	1,57	<MDL	<MDL	22,6
	1 : 10	6,87	1,91	1,14	2,52	12,4	44,2	0,43	<MDL	<MDL	44,6
	1 : 20	6,34	1,13	0,26	<MDL	7,73	2,08	0,20	<MDL	<MDL	2,36
0,50	1 : 5	76,7	49,4	19,6	12,1	154	22,2	0,44	<MDL	<MDL	22,7
	1 : 10	37,8	37,0	22,4	16,0	113	24,2	0,65	<MDL	<MDL	25,0
	1 : 20	3,06	0,53	0,15	<MDL	3,74	1,26	0,18	<MDL	<MDL	1,44

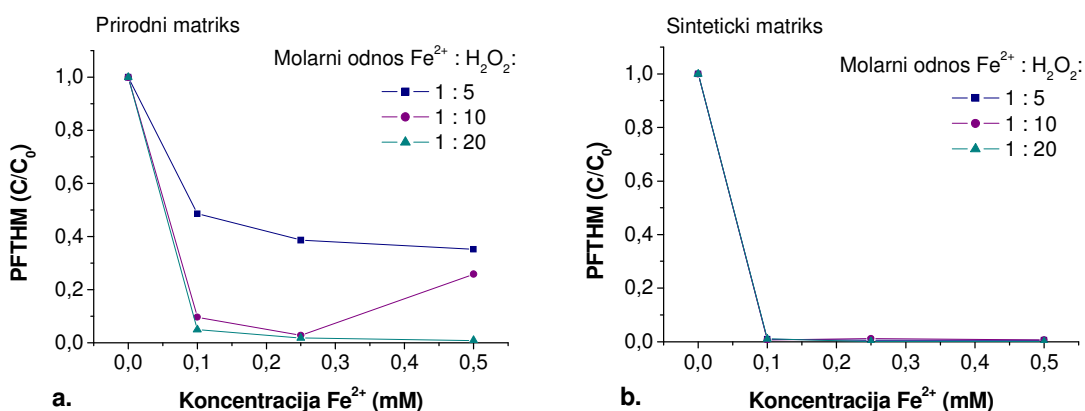
MDL – granica detekcije metode

PQL – granica kvantitacije metode

U slučaju prirodnog matriksa, uklanjanje prekursora THM iz vode značajno raste sa povećanjem početne koncentracije 0,10-0,50 mM  $Fe^{2+}$  i molarnog odnosa  $Fe^{2+}$  sa  $H_2O_2$  od 1:5-

1:20 (70-99%). Najbolji rezultati postignuti su pri najvećem molarnom odnosu  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:20 (95-99%), pri čemu povećanje početne doze  $\text{Fe}^{2+}$  sa 0,25 na 0,50 mM nije dalje doprinelo smanjenju sadržaja prekursora THM. Ovako izrazite promene u ukupnom sadržaju prekursora THM, posledica su smanjivanja sadržaja prekursora hloroforma, koji je u prekursorskom materijalu THM najzastupljeniji (86% ukupnog PFTHM). Sadržaj hloroforma nakon tretmana opada za 373  $\mu\text{g/L}$ , pri najvećoj primenjenoj dozi  $\text{Fe}^{2+}$  od 0,50 mM i najvećem molarnom odnosu  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:20 (tabela 12 i slika 22a).

U slučaju rastvora komercijalne HA pri svim primenjenim dozama  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  postignuto je uklanjanje prekursorskog materijala THM za 99%. Ovo je posledica smanjivanja sadržaja prekursora hloroforma sa 3642  $\mu\text{g/L}$  na svega 1,44  $\mu\text{g/L}$  nakon oksidacionog tretmana (tabela 12 i slika 22b). Efikasno uklanjanje prekursora THM je zabeleženo i od strane autora *Murray i Parsons (2004)*, gde je pri optimalnim uslovima Fenton procesa postignuto preko 93% uklanjanja PFTHM.



**Slika 22.** Efekat doze  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  molarnog odnosa na uklanjanje prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) Fenton procesom ( $\text{pH}$  5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)

Na slici 23 i u tabeli 13 prikazani su rezultati uticaja Fenton procesa na uklanjanje prekursora halosirćetnih kiselina (HAA) iz sirove vode i rastvora komercijalne HA, u zavisnosti od primenjene doze  $\text{Fe}^{2+}$  i molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . U zavisnosti od primenjene početne doze gvožđa i vodonik-peroksida, postignuto je 37-92% smanjenja PFHAA u slučaju prirodnog matriksa, odn. 94-99% za sintetički matriks.

Za razliku od prirodnog matriksa, povećanje početne doze  $\text{Fe}^{2+}$ , pri istim molarnim odnosima sa  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dovodi do transformacije POM sintetičkog matriksa u smeru smanjenja prekursora halosirćetnih kiselina. Povećanje molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pri svim dozama  $\text{Fe}^{2+}$ , rezultovalo je povećanjem stepena uklanjanja prekursorskog materijala ukupnih HAA. Pri tome, povećanje doze  $\text{Fe}^{2+}$  sa 0,25 mM nije doprinelo daljem uklanjanju prekursora HAA.

Najbolji rezultati za ispitivane matrikse, postignuti su primenom molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:20 i početne koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  od 0,25 mM (smanjenje vrednosti PFHAA za 92% za prirodni matriks, odn. 99% za sintetički matriks). Promene u ukupnom sadržaju prekursora HAA su posledica efikasnog smanjivanja sadržaja prekursora TCAA i MBAA, koji su u ispitivanim matriksima najviše zastupljeni.

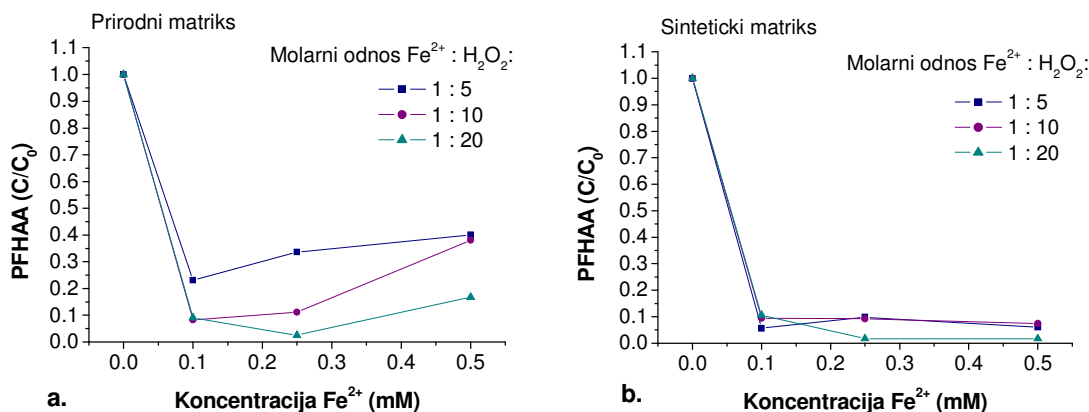


Dobijeni rezultati ukazuju da se primenom Fenton procesa može postići efikasno uklanjanje visokomolekularnih hidrofobnih struktura, za koje se smatra da su glavni prekursori kako THM tako i HAA. Sa povećanjem molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  raste i efikasnost procesa u pogledu smanjenja sadržaja prekursora THM i HAA, što se može pripisati maksimalnoj produkciji  $\cdot\text{OH}$  koja raste sa povećanjem doze  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Ciotti i sar. (2009)* su takođe ukazali da sa povećanjem molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  raste i efikasnost produkcije hidroksil radikala. Pri tome, trend promene sadržaja DOC i prekursora THM i HAA u zavisnosti od primenjene doze  $\text{Fe}^{2+}$  i molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  ukazuje da nije sav rezidualni rastvoreni organski ugljenik koji je zaostao nakon Fenton procesa prekursorski materijal ovih DBP.

**Tabela 13.** Efekat doze  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  molarnog odnosa na uklanjanje prekursora HAA prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu Fenton procesom (pH 5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)

Konc. $\text{Fe}^{2+}$ (mM)	Molarni odnos $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
		PFMCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g/L}$ )
0	-	<MDL	97,7	13,3	214	10,1	3,19	339	<MDL	133	<MDL	422	1,42	1,94	559
0,10	1 : 5	<MDL	29,6	4,96	28,3	10,2	5,39	78,4	<MDL	19,1	<MDL	8,87	1,43	1,87	31,3
	1 : 10	3,72	7,53	<MDL	10,1	4,80	5,72	28,2	<MDL	33,2	<MDL	16,0	1,58	1,87	52,6
	1 : 20	<MDL	7,56	<MDL	13,8	2,72	2,98	30,7	<MDL	39,5	<MDL	16,2	1,41	1,91	59,0
0,25	1 : 5	4,23	52,2	<MDL	27,0	22,5	8,10	114	<MDL	30,8	<MDL	11,5	2,28	1,93	54,5
	1 : 10	5,74	8,53	<MDL	15,6	4,07	3,97	37,9	<MDL	30,2	<MDL	18,1	1,48	1,89	51,7
	1 : 20	<MDL	1,73	<MDL	2,77	1,28	2,85	8,63	<MDL	2,29	<MDL	4,09	1,42	1,92	9,72
0,50	1 : 5	<MDL	51,9	12,8	22,4	29,4	19,2	136	<MDL	23,4	<MDL	6,77	1,62	1,87	33,6
	1 : 10	<MDL	55,0	<MDL	35,9	25,2	12,6	129	<MDL	28,2	<MDL	9,33	2,08	1,92	41,6
	1 : 20	<MDL	12,2	<MDL	11,2	4,30	8,61	57,1	<MDL	2,90	<MDL	3,07	1,46	1,88	9,31

MDL – granica detekcije metode



**Slika 23.** Efekat doze  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  molarnog odnosa na uklanjanje prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriku (b) Fenton procesom (pH 5, reakciono vreme 15 min., brzina mešanja 30 o/min)

Sadržaj prekursora haloacetonitrila, hlorpikrina i haloketona u sirovoj vodi, kao i nakon Fenton procesa (tabele 14 i 15) je znatno niži od sadržaja prekursora THM i HAA (tabele 12 i 13), što je u skladu i sa literaturnim podacima (*Simpson i Hayes, 1998; Kim i sar., 2002; Baytak i sar., 2008*).

Sadržaj prekursora HAN se tokom Fenton procesa nije značajnije promenio u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Vrednosti za PFHAN prirodnog matriksa pri određenim uslovima tretmana (0,25-0,50 mM Fe<sup>2+</sup> i molarnim odnosima Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:5-1:20) bile su nešto veće u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Najbolji rezultat u pogledu smanjenja sadržaja prekursora HAN sirove vode od 61% postignut je pri najnižoj dozi Fe<sup>2+</sup> od 0,10 mM i molarnom odnosu sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:10.

U slučaju sintetičkog matriksa PFHAN se povećao samo u slučaju najniže primenjene doze Fe<sup>2+</sup> od 0,10 mM i molarnog odnosa sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:5 (tabela 14). Najveći stepen smanjenja sadržaja prekursora HAN (96%) postignut je primenom doze od 0,50 mM Fe<sup>2+</sup> i molarnog odnosa Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:20, što je posledica smanjenja sadržaja prekursora DCAN. Poređenje rezultata prirodnog i sintetičkog matriksa ukazuje na razlike u strukturi POM ispitivanih matriksa i složen mehanizam oksidacije Fentonovim reagensom.

**Tabela 14.** Efekat doze Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molarnog odnosa na uklanjanje prekursora HAN prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu Fenton procesom

Konc. Fe <sup>2+</sup> (mM)	Molarni odnos Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Prirodni matrik					Sintetički matriks				
		PFTCAN (µg/L)	PFDCAN (µg/L)	PFBCAN (µg/L)	PFDBAN (µg/L)	PFHAN (µg/L)	PFTCAN (µg/L)	PFDCAN (µg/L)	PFBCAN (µg/L)	PFDBAN (µg/L)	PFHAN (µg/L)
0	-	<MDL	1,11	2,54	<MDL	3,65	<MDL	7,24	0,74	<MDL	7,98
0,10	1 : 5	<MDL	0,21	2,02	<MDL	2,23	<MDL	28,8	5,27	<MDL	34,1
	1 : 10	<MDL	0,80	0,61	<MDL	1,41	<MDL	<MDL	4,09	<MDL	4,17
	1 : 20	<MDL	1,38	0,39	<MDL	1,77	<MDL	<MDL	4,39	<MDL	4,39
0,25	1 : 5	<MDL	0,40	2,87	2,44	3,27	<MDL	<MDL	1,44	2,44	1,44
	1 : 10	<MDL	3,32	0,86	<MDL	4,18	<MDL	<MDL	3,01	<MDL	3,01
	1 : 20	<MDL	3,18	0,46	<MDL	3,64	<MDL	<MDL	0,30	<MDL	0,30
0,50	1 : 5	<MDL	3,83	0,78	0,31	4,92	<MDL	<MDL	1,34	0,31	1,65
	1 : 10	<MDL	4,43	0,35	<MDL	4,78	<MDL	<MDL	2,01	<MDL	2,01
	1 : 20	<MDL	3,00	0,11	<MDL	3,11	<MDL	<MDL	0,33	<MDL	0,33

MDL – granica detekcije metode

Prekursori hlorpikrina (CP) u strukturi POM prirodnog i sintetičkog matriksa nisu detektovani. Međutim, u pojedinim fazama oksidacionog tretmana Fenton procesa (primenom 0,25 i 0,50 mM Fe<sup>2+</sup>, pri molarnom odnosu Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:5), transformacija organskog materijala rezultovala je formiranjem novih struktura koje su prekursori CP, u koncentracijama nižim od PQL vrednosti (0,40 µg/L) (tabela 15).

Sadržaj prekursora haloketona (HK) se u slučaju prirodnog matriksa tokom Fenton procesa smanjuje, pri čemu dolazi do njihovog potpunog uklanjanja već pri najnižoj primenjenoj dozi Fe<sup>2+</sup> od 0,10 mM i molarnom odnosu sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:20. To je posledica potpunog uklanjanja prekursora 1,1-dihlor-2-propanona i 1,1,1-trihlorpropanona. U slučaju sintetičkog matriksa dolazi

do oksidacije organskog supstrata i formiranja novih struktura koje u reakciji sa hlorom pogoduju nastanku 1,1-DCP, čiji se sadržaj povećava do 1,57 µg/L (tabela 15).

Imajući u vidu da mehanizam formiranja azotnih DBP, kao što su HAN i CP, još uvek nije u potpunosti razjašnjen, može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica oksidacije i transformacije organskog materijala u smeru povećanja sadržaja hidrofilnih organskih jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže azot i podložna su napadu hlora. Osim toga, dobijeni rezultati mogu biti i posledica povećanja sadržaja organskih vrsta niskih molekulskih masa i hidrofilnih karakteristika, za koje je utvrđeno da perzistiraju tokom tretmana vode, a čine prekursore azotnih DBP (Hu i sar., 2010).

**Tabela 15.** Efekat doze Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molarnog odnosa na uklanjanje prekursora CP i HK u prirodnom i sintetičkom matriksu Fenton procesom

Konc. Fe <sup>2+</sup> (mM)	Molarni odnos Fe <sup>2+</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
		PFDCP (µg/L)	PFTCP (µg/L)	PFHK (µg/L)	PFPCP (µg/L)	PFDCP (µg/L)	PFTCP (µg/L)	PFHK (µg/L)	PFPCP (µg/L)
0	-	46,4	0,57	47,0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,10	1 : 5	3,13	0,37	3,50	<MDL	1,57	<MDL	1,57	0,53
	1 : 10	0,34	0,20	0,54	<MDL	0,88	<MDL	0,88	<MDL
	1 : 20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<PQL	<MDL	<PQL	<MDL
0,25	1 : 5	4,13	3,60	7,73	<PQL	0,99	<MDL	0,99	<MDL
	1 : 10	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,76	<MDL	0,76	<MDL
	1 : 20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,50	1 : 5	<MDL	0,35	0,35	<PQL	0,25	<MDL	0,25	<PQL
	1 : 10	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,39	<MDL	0,39	<PQL
	1 : 20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

MDL – granica detekcije metode

PQL – granica kvantitacije metode

Dobijeni rezultati ukazuju da je optimizovanjem reakcionih uslova (pH 5, brzina mešanja 30 o/min i reakciono vreme 15 min.) i koncentracije reagenasa (početna koncentracija Fe<sup>2+</sup> i molarni odnos Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) postignuto je smanjenje sadržaja DOC za 82% i 95% za prirodni i sintetički matriks, redom, kao i smanjenje sadržaja prekursora THM i HAA za oko 99%. Pri tome, za uklanjanje ukupnih organskim materija, na osnovu sadržaja DOC, koagulacioni korak Fenton procesa je efikasniji (primenom 0,10 mM Fe<sup>2+</sup> i molarnog odnosa sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:5), dok se oksidacija radikalskim lančanim mehanizmima primenom većih molarnih odnosa Fe<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:20 pokazala kao efikasnija za uklanjanje prekursorskog materijala koji vodi formiranju najzastupljenijih oksidacionih nusproizvoda hlora, THM i HAA. Efikasnije smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija u slučaju sintetičkog matriksa može se pripisati razlikama u mehanizmu oksidacije POM, kao i uticaju samog matriksa, odnosno prisustvu hidrogenkarbonata i karbonata u prirodnom matriksu koji deluju kao skavendžeri hidroksil radikala smanjujući efikasnost procesa za prirodni uzorak. Imajući u vidu izuzetno visok stepen uklanjanja kako ukupnih organskih materija, na osnovu sadržaja DOC, tako i prekursorskog materijala THM i HAA ispitivanih matriksa, može se pretpostaviti da je hidrofobna frakcija POM uklonjena tokom Fenton procesa i da rezidualni DOC čine organske materije hidrofilnog karaktera. Šta više, fluktacije i blago povećanje sadržaja prekursora HAN, CP i HK tokom Fenton procesa u odnosu na netretiranu vodu takođe ukazuju na transformaciju hidrofobnog organskog supstrata u smeru povećanja hidrofilnih struktura, kao prekursora azotnih DBP.

### 6.3. ISPITIVANJE UTICAJA OZONIZACIJE I $\text{TiO}_2$ -KATALIZOVANE OZONIZACIJE NA SADRŽAJ I STRUKTURU POM

Proces ozonizacije je jedan od najviše primenjivanih oksidacionih predtretmana u toku pripreme vode za piće. Pored primene samog ozona, novije tehnologije danas podrazumevaju i čestu primenu metalnih katalizatora u kombinaciji sa ozonom, od kojih je jedan od najprestižnijih i najviše ispitanih  $\text{TiO}_2$ . Pored toga, ozon se može kombinovati i sa drugim oksidantima, kao što je npr. vodonik-peroksid (perokson proces). Sve ove tehnologije se primenjuju u cilju ubrzavanja dekompozicije ozona u slobodne radikale, prvenstveno hidroksil radikale, za koje je poznato da su jače oksidacione vrste nego što je to sam ozon.

Kada se govori o ozonizaciji i  $\text{TiO}_2$ -katalizovanoj ozonizaciji ( $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ ), pored doze ozona i katalizatora, pH vrednost je jedan od ključnih faktora koji utiče na brzinu dekompozicije ozona, kao i na mehanizam oksidacije koji će se odigravati na površini katalizatora. Potrebno je naglasiti da je oskudna literatura koja se odnosi na reaktivnost POM sa hlorom nakon procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u kiseloj i baznoj sredini, kao i literatura koja se odnosi na formiranje visoko prioriternih dezinfekcionih nusproizvoda (HAN, CP i HK) tokom navedenih procesa. Stoga su sprovedena ispitivanja uticaja pH sredine (pH 6-10), doze ozona (0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC) i doze katalizatora (1,0-10 mg  $\text{TiO}_2$ /L) na sadržaj i strukturu prirodnih organskih materija.

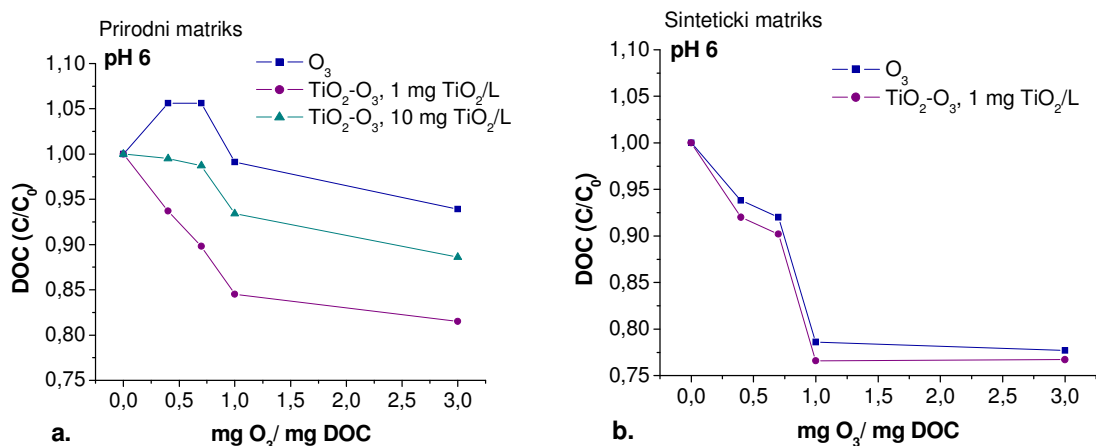
#### 6.3.1. Uticaj procesa ozonizacije i $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ na sadržaj i strukturu POM

Ispitivanje uticaja procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije na sadržaj i strukturu POM sirove vode i rastvora komercijalne HA vršeno je u vodi bez korekcije pH (7-7,5), kao i u kiseloj (pH 6) i baznoj (pH 10) sredini. Promena sadržaja POM, na osnovu vrednosti DOC,  $\text{UV}_{254}$  i SUVA, tokom ozonizaciji i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  prikazana je u tabeli 16.

**Primenom procesa ozonizacije u kiseloj sredini (pH 6)** je za prirodni matriks postignuto smanjenje sadržaja DOC (za 6%) samo pri najvišoj primenjenoj dozi ozona od 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC (slika 24a). Primenom nižih doza ozona (0,4 i 0,7 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC) uočeno je blago povećanje vrednosti DOC nakon ozonizacije (za 6%), verovatno kao posledica oksidacije dela POM, koje nisu bile okarakterisane inicijalnom vrednošću DOC, što je u skladu sa zapažanjima drugih autora (*Agbaba i sar.*, 2004; *Singer i sar.*, 2003). Za sintetički matriks uočeno je smanjenje sadržaja DOC pri svim primenjenim dozama ozona, gde sa porastom doze ozona od 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC raste i efikasnost smanjenja sadržaja DOC 6-22% (slika 24b). Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima *Koehling i sar.* (1996) i *Chiang i sar.* (2002), koji su takođe ukazali da se ozonizacijom sadržaj DOC ne menja u značajnijoj meri (do ~ 10%) usled toga što se ne odigrava veći stepen mineralizacije organskih materija.

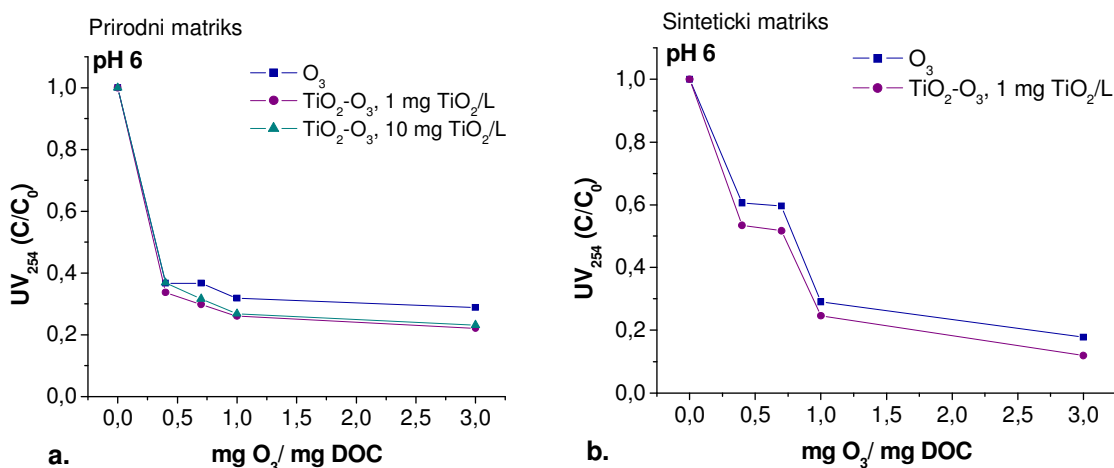
**Tabela 16.** Ispitivanje uticaja pH vrednosti, doze ozona i TiO<sub>2</sub> na sadržaj DOC i UV<sub>254</sub> prirodnog i sintetičkog matriksa

pH sredine	Doza katalizatora (mg TiO <sub>2</sub> /L)	Doza ozona (mgO <sub>3</sub> /mg DOC)	Prirodni matriks			Sintetički matriks		
			DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup> )	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup> )
pH 7- 7,5	0	0	9,85	0,493	5,01	11,2	0,991	8,89
pH 6	0	0,4	10,4	0,317	3,05	10,5	0,601	5,72
		0,7	10,4	0,254	2,44	10,3	0,591	5,73
		1,0	9,76	0,197	2,02	8,80	0,288	3,27
		3,0	9,25	0,189	2,04	8,70	0,176	2,02
	1,0	0,4	9,23	0,156	1,69	10,3	0,529	5,13
		0,7	8,85	0,137	1,55	10,1	0,512	5,07
		1,0	8,32	0,118	1,42	8,58	0,244	2,84
		3,0	8,03	0,009	1,12	8,59	0,118	1,37
	10	0,4	9,80	0,182	1,86	-	-	-
		0,7	9,72	0,156	1,60	-	-	-
		1,0	9,20	0,132	1,43	-	-	-
		3,0	8,73	0,120	1,37	-	-	-
pH 7- 7,5	0	0,4	8,91	0,311	3,49	9,31	0,581	6,23
		0,7	8,44	0,249	2,95	7,72	0,369	4,79
		1,0	7,67	0,187	2,43	6,31	0,285	4,52
		3,0	7,36	0,155	2,11	5,80	0,119	2,05
	1,0	0,4	9,58	0,284	2,95	10,1	0,644	6,38
		0,7	8,61	0,218	2,53	10,2	0,403	3,95
		1,0	7,69	0,147	1,91	9,01	0,197	2,19
		3,0	6,87	0,122	1,78	7,41	0,098	1,32
	10	0,4	9,56	0,277	2,90	-	-	-
		0,7	9,49	0,218	2,30	-	-	-
		1,0	8,20	0,154	1,88	-	-	-
		3,0	8,59	0,124	1,44	-	-	-
pH 10	0	0,4	8,82	0,314	3,56	8,52	0,535	6,29
		0,7	8,33	0,287	3,44	8,10	0,494	6,09
		1,0	7,88	0,221	2,80	7,92	0,254	3,22
		3,0	7,53	0,165	2,19	6,91	0,110	1,59
	1,0	0,4	9,22	0,251	2,72	10,4	0,572	5,50
		0,7	9,05	0,201	2,22	10,3	0,540	5,24
		1,0	8,76	0,162	1,85	9,60	0,233	2,43
		3,0	8,43	0,150	1,78	8,21	0,092	1,12
	10	0,4	9,43	0,263	2,79	-	-	-
		0,7	9,25	0,238	2,57	-	-	-
		1,0	8,98	0,201	2,24	-	-	-
		3,0	8,63	0,173	2,00	-	-	-



**Slika 24.** Promena sadržaja DOC prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 6

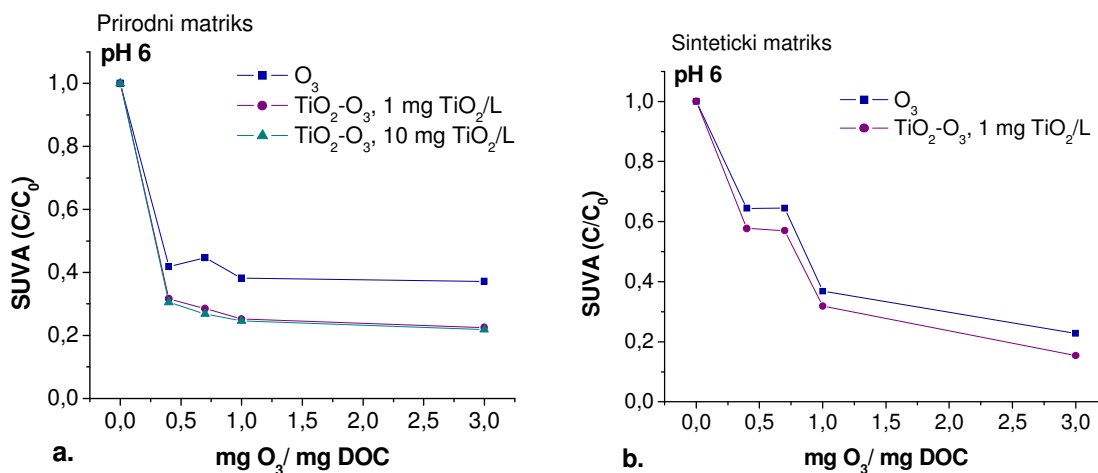
Oksidacija hidrofobnih molekula u ispitivanim matriksima rezultovala je i smanjenjem vrednosti UV apsorbancije (36-62% za prirodni, odnosno 39-82% za sintetički matriks, u zavisnosti od primenjene doze ozona) (slika 25). Maksimalno smanjenje UV<sub>254</sub> postignuto je pri dozi ozona od 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Na smanjenje UV<sub>254</sub> vrednosti i dekolORIZACIJU vode su ukazali i autori Gul (2002), These i Reemtsma (2005) i Lee i sar. (2005).



**Slika 25.** Promena vrednosti UV<sub>254</sub> prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 6

SUVA vrednost se tokom procesa ozonizacije smanjuje sa porastom doze ozona i iznosi oko 2 m<sup>-1</sup>Lmg<sup>-1</sup> za ispitivane matrikse, pri dozi od 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC (slika 26). Prema klasifikaciji POM na osnovu SUVA vrednosti, koju su definisali autori Edzwald i Tobiason (1999), može se pretpostaviti da nakon ozonizacije na pH 6 u strukturi POM ispitivanih matriksa

preovlađuje smeša hidrofobnih i hidrofilnih POM, odnosno prisustvo jedinjenja različitih molekularnih masa u strukturi organskih materija. Miao i Tao (2008) su takođe ukazali da su proizvodi oksidacije visokomolekularne huminske kiseline jedinjenja kao što su aldehidi, ketoni i fenoli, koji se dalje oksiduju do kiselina i estara. Ova niža jedinjenja sa karbonilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama ne apsorbuju UV zračenje na 254 nm, čime se objašnjava smanjenje  $UV_{254}$  vrednosti nakon ozonizacije.



**Slika 26.** Promena vrednosti SUVA prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i  $TiO_2-O_3$  na pH 6

Katalizovanje procesa ozonizacije primenom  $TiO_2$  rezultovalo je većim stepenom smanjenja ukupnih organskih materija ispitivanih matriksa u poređenju sa samom ozonizacijom (na osnovu DOC,  $UV_{254}$  i SUVA). Smanjenje vrednosti DOC (do 18%) i  $UV_{254}$  (do 82%), pri svim primenjenim dozama ozona (0,4-3,0 mg  $O_3$ /mg DOC), postignuto je primenom doze katalizatora od 1,0 mg  $TiO_2$ /L. Povećanje doze katalizatora na 10 mg  $TiO_2$ /L nije rezultovao daljim smanjenjem navedenih parametara (do 11% i 76% za DOC i  $UV_{254}$ , redom). Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica kompeticije između molekula POM i ozona za vezivanje za aktivna mesta na površini katalizatora, što vodi neproduktivnoj dekompoziciji ozona i smanjenju efikasnosti procesa.

U cilju poređenja sa prirodnim matriksom,  $TiO_2-O_3$  proces je primenjen na sintetički matriks komercijalne HA pri samo jednoj dozi katalizatora (od 1,0 mg/L, koja se u slučaju prirodnog matriksa pokazala kao efikasnija). I u slučaju sintetičkog matriksa, katalizovanje procesa ozonizacije rezultovalo je većim stepenom smanjenja organskih materija u poređenju sa nekatalizovanom ozonizacijom (do 23% DOC i 88%  $UV_{254}$  smanjenja). Poredeći ozonizaciju i  $TiO_2-O_3$  proces u pogledu uklanjanja POM, za prirodni matriks se može uočiti značajna razlika, odn. značajno unapređenje procesa ozonizacije uvođenjem katalizatora u dozi od 1,0 mg/L, dok se u slučaju sintetičkog matriksa javlja isti trend smanjenja sadržaja DOC za oba procesa, uz blago unapređivanje procesa ozonizacije dodatkom katalizatora.

Prilikom tumačenja dobijenih rezultata i poređenja efikasnosti procesa ozonizacije i  $TiO_2-O_3$ , od velike je važnosti razumevanje reakcionih mehanizama koji se odigravaju u vodenim



rastvorima u kiseloj sredini. Pri tom je potrebno naglasiti da se u slučaju nekatalizovane ozonizacije u kiseloj sredini oksidacija POM odigrava najvećim delom molekulskim ozonom, jer je formiranje radikalskih vrsta iz ozona pri ovim uslovima sredine zanemarljivo (*Beltran i sar., 2002; Yang i sar., 2007; Rosal i sar., 2010*). Sa druge strane, mehanizam  $\text{TiO}_2$  katalizovane ozonizacije POM u kiseloj sredini ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ ) može se tumačiti karakteristikama heterogene katalitičke površine kao i strukturom POM. U kiseloj sredini tokom katalitičke ozonizacije dolazi do koordinativnog vezivanja ozona kao elektron donora za kiselna mesta na katalizatoru ( $\text{Ti}^{4+}$ ). Dekompozicijom ozona na mestima Lewis-ove kiseline na metalu formiraju se  $\text{O}^{\cdot-}$  radikali na površini koji su mnogo reaktivniji u poređenju sa ozonom i vrše oksidaciju organskih molekula indirektnim mehanizmom preko  $\text{O}^{\cdot-}$  radikala (*Gracia i sar., 2000; Yang i sar., 2007; Rosal i sar., 2008; Mortazavi i sar., 2010*).

Na veći stepen oksidacije POM u prisustvu katalizatora ukazuje i izračunata SUVA vrednost koja nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa za ispitivane matrikse iznosi  $< 2 \text{ m}^{-1}\text{Lmg}^{-1}$ , što se može pripisati prisustvu slobodnih radikalskih vrsta, kao jačih oksidanata u poređenju sa ozonom. Klasifikacija POM na osnovu SUVA vrednosti ukazuje da se oksidacijom hidrofobnih struktura POM nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  formiraju jedinjenja hidrofилnog karaktera (*Edzwald i Tobiason, 1999*). Slična zapažanja su zabeležena i od strane autora *Gracia i sar. (2000), Treguer i sar. (2009), Mortazavi i sar. (2010)*.

U cilju detaljnijeg ispitivanja uticaja procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ , ne samo na sadržaj, već i na strukturu POM, izvršena je karakterizacija POM frakcionisanjem primenom XAD smola, pri čemu je odabrana doza od  $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$  usled toga što ona pokazala kao najefikasnija u pogledu smanjenja vrednosti DOC i  $\text{UV}_{254}$  za ispitivane matrikse i doza katalizatora od  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ . U tabeli 17 prikazana je distribucija rastvorenog organskog ugljenika u hidrofobnoj i hidrofилnoj frakciji POM nakon procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u kiseloj sredini ( $\text{pH } 6$ ).

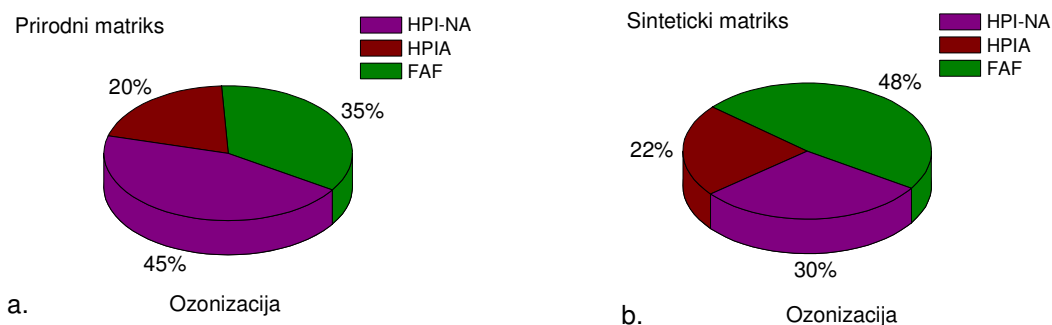
**Tabela 17.** Distribucija DOC nakon ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na  $\text{pH } 6$

Frakcije	DOC (mg/L)	
	Prirodni matriks	Sintetički matriks
<i>Ozonizacija<sup>a</sup></i>		
HAF	-	-
FAF	3,33	4,29
HPIN-A	4,28	2,61
HPIA	1,90	1,96
<i>TiO<sub>2</sub> - katalizovana ozonizacija<sup>b</sup></i>		
HAF	-	-
FAF	2,40	1,03
HPIN-A	4,48	6,36
HPIA	1,12	1,18
<sup>a</sup> $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}; \text{pH } 6$		
<sup>b</sup> $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}; 1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}; \text{pH } 6$		

Na slici 27 prikazana je distribucija DOC u uzorcima prirodnog i sintetičkog matriksa nakon ozonizacije, primenom  $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ . Nakon ozonizacije, u oba ispitivana matriksa uočava se odsustvo HAF frakcije, pri čemu za prirodni matriks distribucija frakcija iznosi 35% FAF, 45% HPI-NA i 20% HPIA, odnosno za sintetički matriks 48% FAF, 30% HPI-NA i 22% HPIA. Poređenjem dobijenih rezultata sa sirovom vodom i rastvorom komercijalne HA, može se uočiti da je tokom ozonizacije došlo do oksidacije hidrofobne frakcije i povećanja udela hidrofилne

frakcije. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Swietlik i sar. (2004)* i *Zhang i sar. (2008)*.

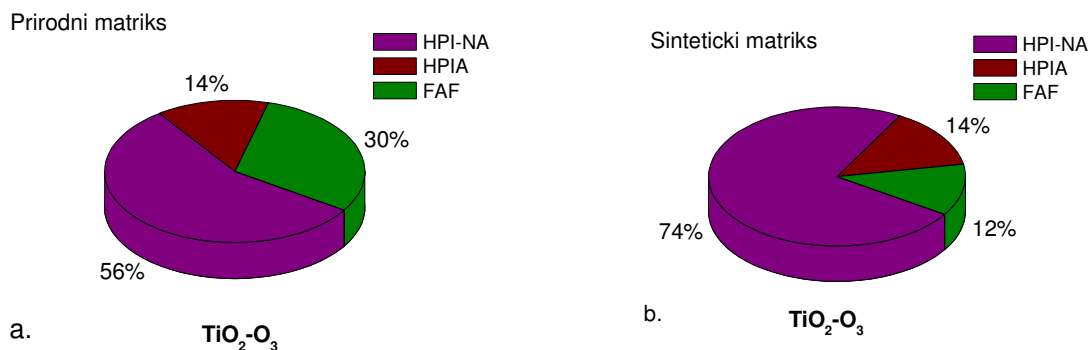
U slučaju prirodnog matriksa frakcija huminske kiseline je u potpunosti oksidovana, a frakcija fulvinske kiseline delimično do hidrofilnih struktura. I u slučaju komercijalne HA, jedan deo huminske kiseline se oksidovao do fulvinske kiseline, a veći deo je oksidovan do hidrofilnih jedinjenja. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturom koja fulvinske kiseline karakteriše kao oksidacione produkte huminskih kiselina (*Steinberg, 2003*).



**Slika 27.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon procesa ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) na pH 6

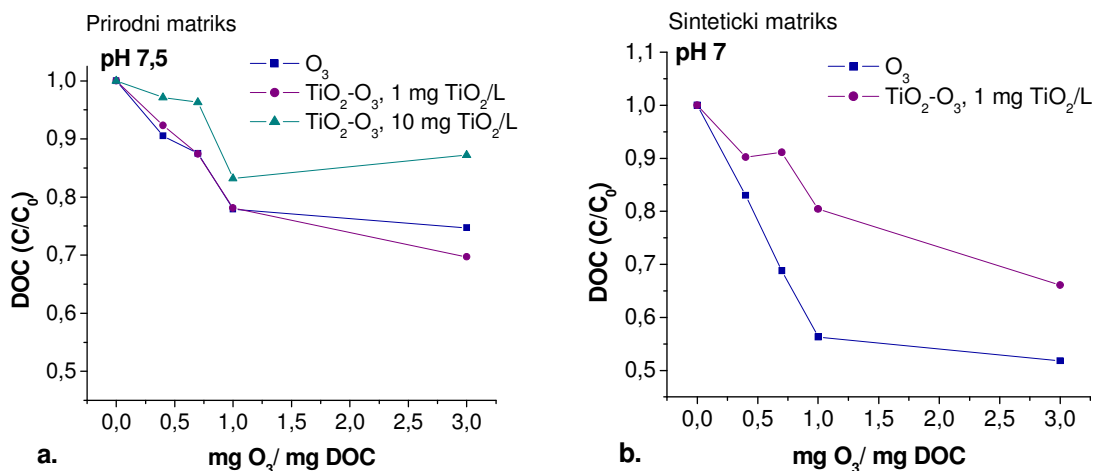
Rezultati frakcionisanja POM ukazuju da se potpuna oksidacija frakcije fulvinske kiseline do hidrofilnih struktura teže odigrava, u poređenju sa oksidacijom huminske kiseline. Dominantna frakcija koja se formira nakon oksidacije POM ozonom jeste HPI-NA, što prema autorima *Aiken i sar. (1992)* i *Goslan i sar. (2002)* ukazuje na prisustvo polifunkcionalnih organskih kiselina i alifatičnih kiselina koje sadrže do 5 ugljenikovih atoma, kao proizvoda oksidacije POM ozonom. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Kim i Yu (2007)*, koji su takođe ukazali da se oksidacionim tretmanom ozonom huminska frakcija, odnosno fenolna frakcija mnogo više redukuje i uklanja u poređenju sa ne-huminskom frakcijom i frakcijom karboksilnih kiselina.

Na slici 28 prikazana je distribucija DOC u uzorcima prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-katalizovane ozonizacije, primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L (pH 6). Nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa frakcija huminske kiseline je u potpunosti oksidovana, a distribucija frakcija za prirodni matriks iznosi 30% FAF i 70% hidrofilnih struktura (56% HPI-NA i 14% HPIA). Udeo hidrofilne frakcije je u slučaju sintetičkog matriksa povećan u većem stepenu u odnosu na prirodni i iznosi 88% (74% HPI-NA i 14% HPIA). Veći stepen oksidacije hidrofobne frakcije POM ispitivanih matriksa i povećanje udela hidrofilne frakcije zabeležen je tokom TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> u poređenju sa ozonizacijom, što je verovatno posledica oksidacije POM ozonom i hidroksil radikalima generisanim iz ozona, u prisustvu katalizatora.

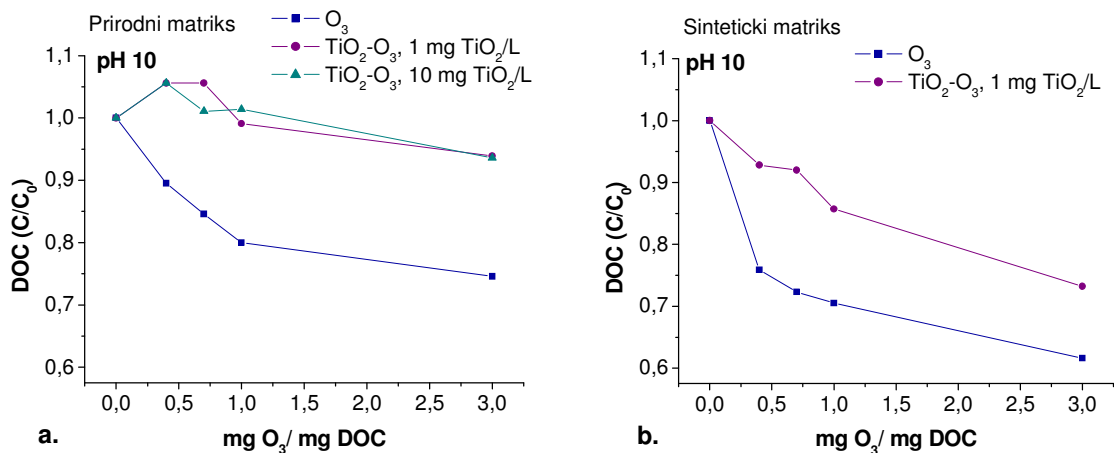


**Slika 8** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 6

**Primena procesa ozonizacije u slabo baznoj i baznoj sredini (pH 7-10)** rezultovala je većim stepenom smanjenja sadržaja DOC i  $\text{UV}_{254}$  u prirodnom i sintetičkom matriksu odnosu na primenu ozonizacije u vodi na pH 6 (slike 29-32, tabela 16). Zapaženo je da nema razlike u promeni vrednosti DOC i  $\text{UV}_{254}$  primenom procesa ozonizacije u baznoj sredini (pH 7-7,5 i 10). U slučaju prirodnog matriksa postignuto je smanjenje sadržaja DOC 10-25%, u zavisnosti od primenjene doze ozona. Za razliku od prirodnog matriksa, za sintetički matriks je uočen veći stepen smanjenja sadržaja DOC na pH 7 (17-48%) u odnosu na pH 10 (24-38%). Pri tome, efikasnost smanjenja sadržaja POM, na osnovu DOC i  $\text{UV}_{254}$ , povećava se sa porastom početne doze ozona  $0,4\text{-}3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ .

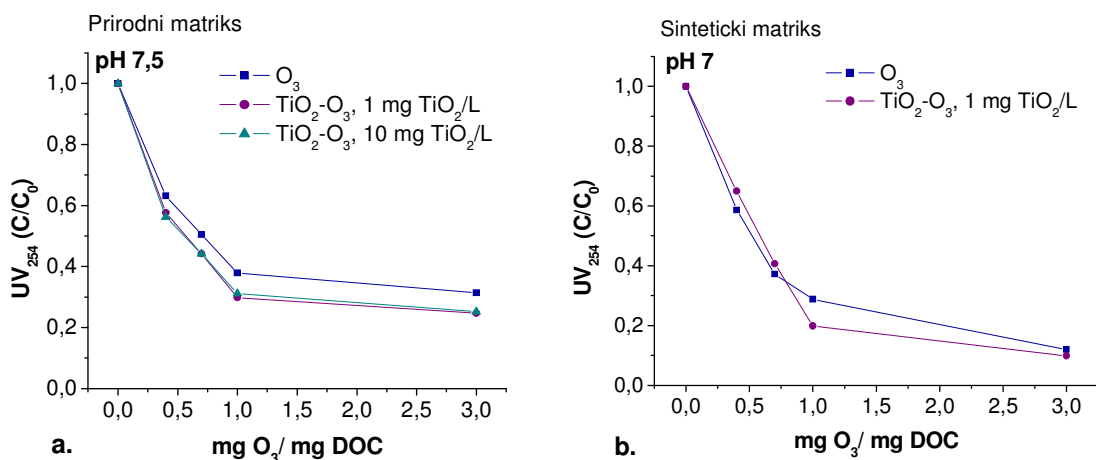


**Slika 29.** Promena sadržaja DOC prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$

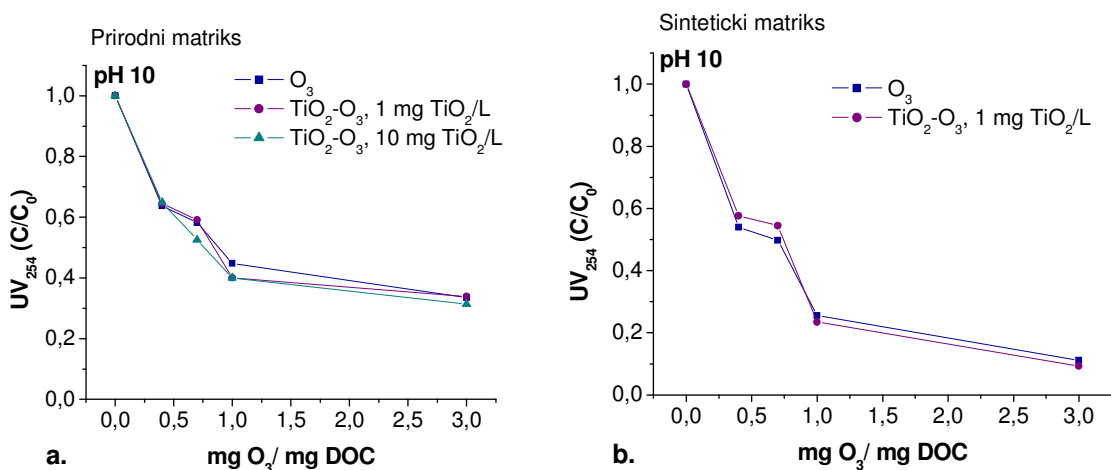


**Slika 30.** Promena sadržaja DOC prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  na pH 10

Poređenje efikasnosti procesa ozonizacije u uklanjanju POM ispitivanih matriksa ukazuje na veći stepen oksidacije POM u slučaju rastvora komercijalne HA u poređenju sa prirodnim matriksom, u kome je dominantna frakcija fulvinske kiseline. Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica lakše oksidabilnosti huminske kiseline, kao i uticaja prirodnog matriksa, gde su prisutni karbonatni i hidrogenkarbonatni joni koji mogu delovati kao „hvatači“ slobodnih radikala i znatno umanjiti efikasnost procesa ozonizacije.

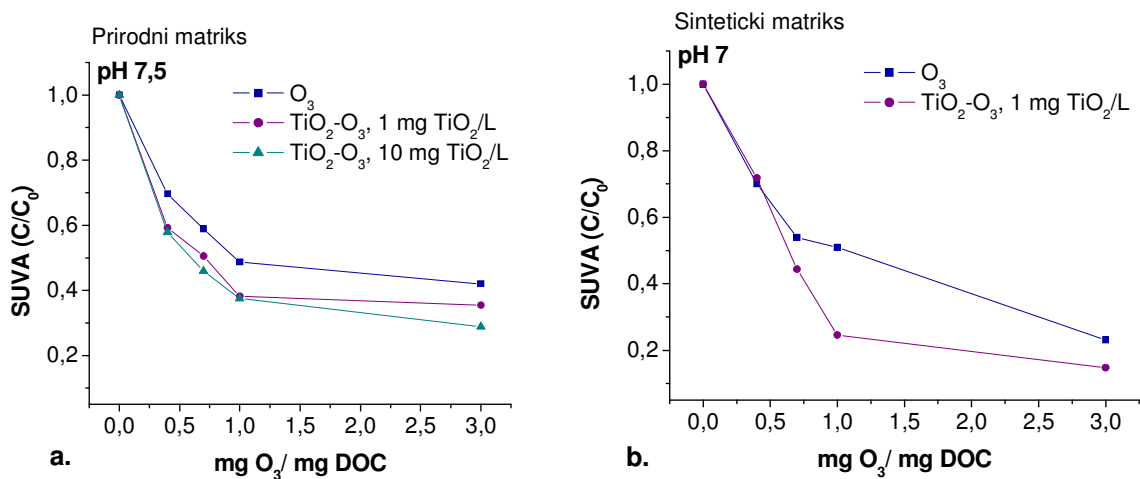


**Slika 31.** Promena vrednosti  $\text{UV}_{254}$  prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa

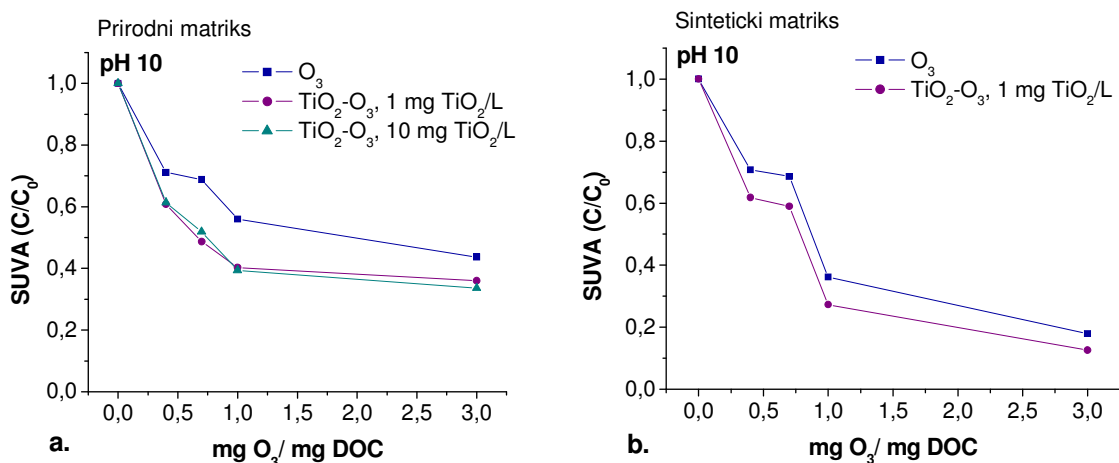


**Slika 32.** Promena vrednosti  $UV_{254}$  prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i  $TiO_2-O_3$  na pH 10

Oksidacija hidrofobnih molekula ispitivanih matriksa u baznoj sredini (pH 7-7,5 i 10) rezultovala je i smanjenjem vrednosti  $UV_{254}$  (36-69% smanjenja za prirodni, odnosno 41-89% za sintetički matriks, u zavisnosti od primenjene doze ozona) (slike 31 i 32). SUVA vrednost nakon procesa ozonizacije u baznoj sredini, kao i na pH 6, iznosi oko  $2 \text{ m}^{-1}\text{Lmg}^{-1}$  za ispitivane matrikse (slike 33 i 34), što ukazuje na prisustvo jedinjenja različitih molekulskih masa u strukturi organskih materija nakon ozonizacije (Edzwald i Tobiasson, 1999).



**Slika 33.** Promena vrednosti SUVA prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i  $TiO_2-O_3$  procesa



**Slika 34.** Promena vrednosti SUVA prirodnog matriksa (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 10

Za razliku od TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa u kiseloj sredini na pH 6, katalizovanje procesa ozonizacije primenom TiO<sub>2</sub> u vodi bez korekcije pH rezultovalo je nešto većim smanjenjem sadržaja DOC prirodnog matriksa, u poređenju sa ozonizacijom, samo u slučaju najveće primenjene doze ozona od 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L (30%). U slučaju sintetičkog matriksa, sadržaj DOC nije smanjen primenom TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa na pH7, u većem stepenu u poređenju sa ozonizacijom, čijom je primenom postignuto od 10-34% smanjenja sadržaja DOC.

Katalizovanje procesa ozonizacije primenom TiO<sub>2</sub> na pH 10, nije rezultovalo većim smanjenjem sadržaja DOC ispitivanih matriksa, u poređenju sa ozonizacijom. Šta više, u slučaju prirodnog matriksa vrednost DOC se povećala u odnosu na sirovu vodu, primenom doza ozona od 0,4-0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L, što se može objasniti formiranjem novih struktura usled oksidacije POM, koje nisu bile okarakterisane inicijalnom vrednosti DOC. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Tubić (2010)*.

Sa druge strane, ono što se za katalitičku ozonizaciju generalno može uočiti jeste da primena veće doze katalizatora (10 mg TiO<sub>2</sub>/L) nije imala pozitivan efekat na smanjenje sadržaja POM pri svim ispitivanim pH u poređenju sa ozonizacijom. Uzrok tome može biti kompeticija između molekula POM i ozona za vezivanje za aktivna mesta na površini katalizatora, što vodi neproduktivnoj dekompoziciji ozona i smanjenju efikasnosti procesa.

Za razliku od promene sadržaja DOC, spektrofotometrijska analiza je ukazala da katalizovanje procesa ozonizacije primenom TiO<sub>2</sub> u baznoj sredini rezultuje nešto većim stepenom smanjenja vrednosti UV<sub>254</sub> (do 75% u slučaju prirodnog, odnosno do 91% u slučaju sintetičkog matriksa primenom 3 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L) u poređenju sa ozonizacijom. Pri tom, povećanje doze katalizatora sa 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L na 10 mg TiO<sub>2</sub>/L ne vodi daljem smanjenju vrednosti UV<sub>254</sub>. Dobijeni rezultati se mogu objasniti oksidativnim cepanjem dvostrukih veza POM ispitivanih matriksa i formiranjem manjih molekula koji u svojoj strukturi sadrže karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe (koje ne apsorbuju zračenje u ovom delu spektra). Do sličnih zaključaka su došli i autori *De Laat i sar. (1991)*, *Chiang i sar. (2002)*, *Treguer i sar. (2009)*.

U slučaju nekatalizovane ozonizacije u vodi bez korekcije pH i na pH 10, oksidacija POM se odigrava selektivnim reakcijama molekulskog ozona sa specifičnim funkcionalnim grupama (dvostruke veze, nukleofilna mesta u molekulima) i slobodnim radikalima generisanim iz ozona (*Beltran i sar., 2002; Yang i sar., 2007; Rosal i sar., 2010*). Razlika se ogleda jedino u brzini dekompozicije molekulskog ozona u hidroksil radikale, koja je veća na pH 10 u poređenju sa vodom bez korekcije pH (7-7,5). Mehanizam  $\text{TiO}_2$  katalizovane ozonizacije POM u slabo baznoj sredini ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ ) može se tumačiti karakteristikama heterogene katalitičke površine, kao i strukturom POM, čije su funkcionalne grupe pri ovim uslovima deprotonovane. U slabo baznoj sredini koordinativno vezivanje ozona kao elektron donora, za kisela mesta na katalizatoru ( $\text{Ti}^{4+}$ ) što rezultuje dekompozicijom ozona je otežano usled prisustva  $\text{OH}^-$  jona, kao jače monovalentne baze u poređenju sa ozonom. Utvrđeno je da prisustvo  $\text{OH}^-$  jona može dovesti do nepovratnog vezivanja za aktivna mesta na katalizatoru, što vodi čak i blokiranju katalizatora (*Kasprzyk-Hordern i sar., 2003; Yang i sar., 2007; Mortazavi i sar., 2010*). Međutim, izračunata SUVA vrednost, koja nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa za ispitivane matrikse iznosi  $< 2 \text{ m}^{-1}\text{Lmg}^{-1}$ , ukazuje na veći stepen oksidacije visokomolekularnih hidrofobnih organskih materija primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u poređenju sa ozonizacijom. Dobijeni rezultati ukazuju da je tokom katalizovanog procesa usled kompeticije između ozona,  $\text{OH}^-$  jona i deprotonovanih molekula POM za slobodna kisela mesta na katalizatoru jedan deo molekula ozona uspeo da se veže za  $\text{Ti}^{4+}$  i podlegne dekompoziciji u radikalske vrste. Sa druge strane, usled prisustva funkcionalnih grupa POM koje su pri ovim uslovima pH deprotonovane, moguće je i simultano vezivanje POM i ozona za katalizator, oksidacija POM i desorpcija oksidacionih produkata. Autori *Mortazavi i sar. (2010), Gracia i sar. (1999) i Chen i sar. (2009)* su takođe ukazali na unapređivanje efikasnosti procesa ozonizacije, u pogledu smanjivanja sadržaja POM, uvođenjem  $\text{TiO}_2$  kao katalizatora u baznoj sredini.

Iako su na osnovu SUVA vrednosti preliminarno okarakterisane strukture organskih materija koje se formiraju ozonizacijom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom u vodi bez korekcije pH (7-7,5) i na pH 10, izvršena je karakterizacija organskih materija primenom XAD smole u cilju boljeg razumevanja ponašanja hidrofobnih struktura sirove vode i rastvora komercijalne HA tokom oksidacionog tretmana u baznoj sredini. Primenom doza od 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC u kombinaciji sa 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L postignuto najefikasnije smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija, te su iz tog razloga ove doze odabrane za karakterizaciju POM. U tabelama 18 i 19 prikazana je distribucija DOC nakon ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa, na pH 7-10.

**Tabela 18.** Distribucija DOC nakon ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u vodi bez korekcije pH (7-7,5)

Frakcije	DOC (mg/L)	
	Prirodni matriks	Sintetički matriks
<i>Ozonizacija<sup>a</sup></i>		
HAF	-	-
FAF	2,33	0,53
HPIN-A	3,53	4,20
HPIA	1,65	0,81
<i>TiO<sub>2</sub> - katalizovana ozonizacija<sup>b</sup></i>		
HAF	-	-
FAF	1,96	3,53
HPIN-A	3,22	2,30
HPIA	1,82	1,96
<sup>a</sup> 3,0 mg $\text{O}_3$ /mg DOC; pH 7-7,5 <sup>b</sup> 3,0 mg $\text{O}_3$ /mg DOC; 1,0 mg $\text{TiO}_2$ /L; pH 7-7,5		

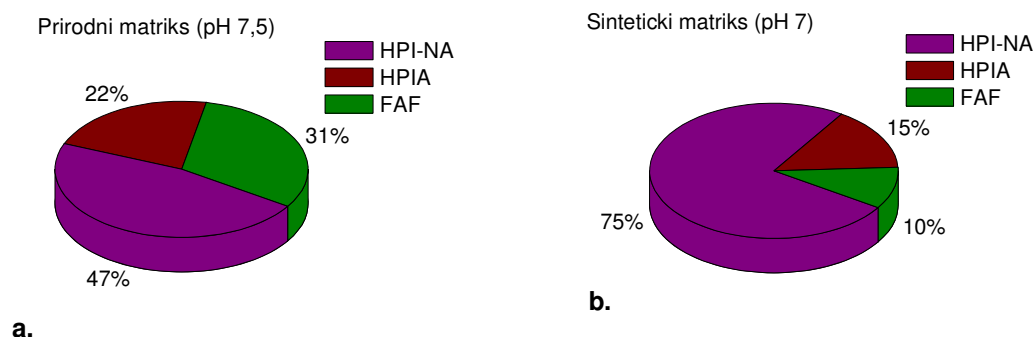


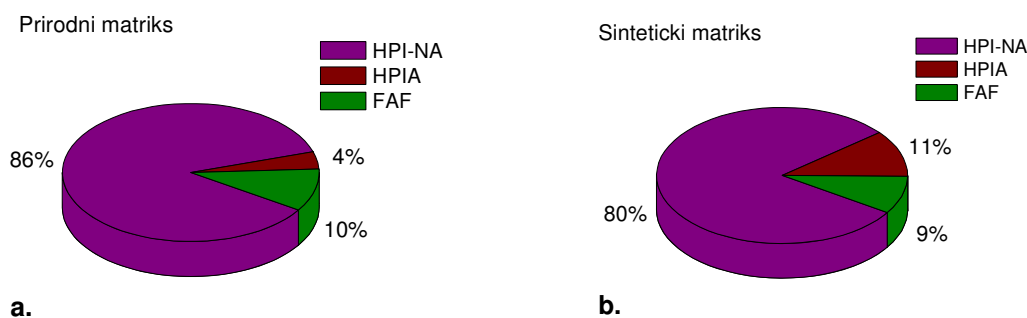
**Tabela 19.** Distribucija DOC nakon ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa na pH 10

Frakcije	DOC (mg/L)	
	Prirodni matriks	Sintetički matriks
<i>Ozonizacija<sup>a</sup></i>		
HPIN-A	6,54	4,90
HPIA	0,31	0,86
HAF	-	-
FAF	0,76	2,84
<i>TiO<sub>2</sub> - katalizovana ozonizacija<sup>b</sup></i>		
HPIN-A	5,49	2,67
HPIA	0,79	1,61
HAF	-	-
FAF	0,60	4,02
<sup>a</sup> 3,0 mg O <sub>3</sub> /mg DOC; pH 10		
<sup>b</sup> 3,0 mg O <sub>3</sub> /mg DOC; 1,0 mg TiO <sub>2</sub> /L; pH 10		

Na slikama 35 i 36 prikazana je distribucija DOC u uzorcima prirodnog i sintetičkog matriksa nakon ozonizacije u slabo baznoj i baznoj sredini (pH 7-7,5 i 10), primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Kao i nakon primene ozonizacije u kiseljoj sredini, može se uočiti da je tokom ozonizacije u baznoj sredini došlo do oksidacije hidrofobne frakcije i povećanja udela hidrofilne frakcije. U slučaju prirodnog matriksa, ozonizacija na pH 10 rezultovala je većim stepenom oksidacije FAF frakcije, čiji sadržaj u ozoniranoj vodi iznosi 10%, u odnosu na ozonizaciju u vodi bez korekcije pH (31% FAF). Sadržaj hidrofilne frakcije se povećao u odnosu na sirovu vodu i iznosi 47% za HPI-NA i 22% za HPIA u vodi ozoniranoj bez korekcije pH, odn. 86% za HPI-NA i 4% za HPIA u vodi ozoniranoj na pH 10. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Swietlik i sar. (2004)* i *Zhang i sar. (2008)*.

U slučaju sintetičkog matriksa, pH vrednost nije uticala na promenu distribucije hidrofobne i hidrofilne frakcije u vodi ozoniranoj bez korekcije pH i na pH 10. Nakon ozonizacije u baznoj sredini udeo FAF iznosi 10%, dok je udeo HPI-NA frakcije nešto veći u vodi ozoniranoj na pH 10 (80%), u odnosu na sadržaj u ozoniranoj vodi na pH 7 (75%).

**Slika 35.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon procesa ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC)

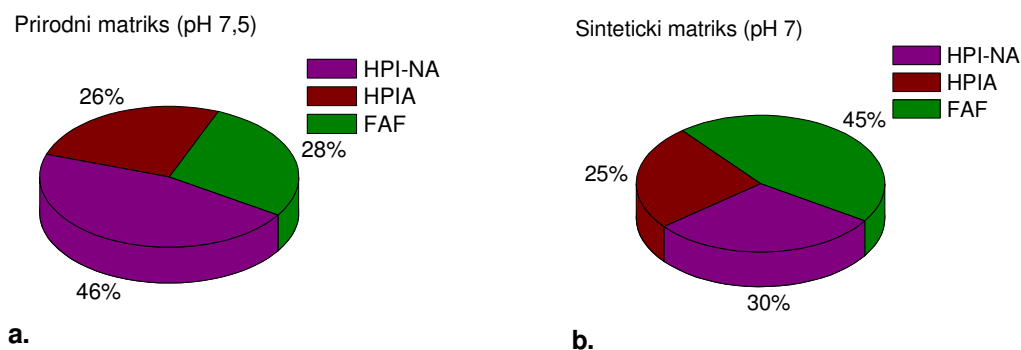


**Slika 36.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon procesa ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) na pH 10

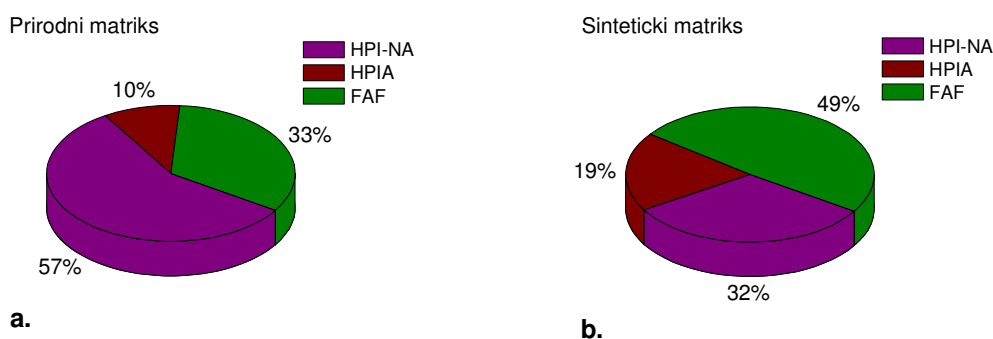
Dobijeni rezultati ukazuju da se potpuna oksidacija frakcije fulvinske kiseline do hidrofilnih struktura teže odigrava, u poređenju sa oksidacijom huminske kiseline. Dominantna frakcija koja se formira nakon ozonizacije POM u baznoj sredini, jeste HPI-NA, što prema autorima *Aiken i sar. (1992)* i *Goslan i sar. (2002)* ukazuje na prisustvo polifunkcionalnih organskih kiselina i alifatičnih kiselina koje sadrže do 5 ugljenikovih atoma, kao proizvoda oksidacije POM ozonom. Autori *Kim i Yu (2007)* su takođe ukazali da se oksidacionim tretmanom ozonom huminska frakcija, odnosno fenolna frakcija mnogo više redukuje i uklanja u poređenju sa ne-huminskom frakcijom i frakcijom karboksilnih kiselina.

Na slikama 37 i 38 prikazana je distribucija DOC u uzorcima prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-katalizovane ozonizacije u slabo baznoj i baznoj sredini (pH 7,5 i 10), primenom 3 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L. pH vrednost nije značajnije uticala na promenu distribucije hidrofobne i hidrofilne frakcije u vodi nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa u slabo baznoj sredini, pri čemu je sadržaj FAF frakcije za prirodni matriks iznosio 28% (pH 7,5), odn. 33% (pH 10), a dominantna frakcija POM koja se formira jeste HPI-NA (46 i 57% za pH 7,5 i 10, redom). U slučaju sintetičkog matriksa, približno je jednaka distribucija hidrofobne i hidrofilne frakcije u vodi nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (pH 7 i 10), uz dominaciju FAF frakcije (~50%).

Poređenje uticaja ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na strukturu POM u baznoj sredini ukazuje da se ozonizacijom, bez prisustva katalizatora, u većoj meri formiraju hidrofilna jedinjenja u poređenju sa TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesom (90% u ozoniranoj vodi, odn. 68% u vodi nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>, u zavisnosti od matriksa). Može se pretpostaviti da je katalizator usled prisustva velike količine OH<sup>-</sup> jona jednim delom blokiran, što je verovatno uzorak manjeg stepena oksidacije hidrofobne frakcije do hidrofilnih jedinjenja TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesom u poređenju sa ozonizacijom.



**Slika 37.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ )



**Slika 38.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 10

Na osnovu dobijenih rezultata može se izvesti zaključak da primena  $\text{TiO}_2$  u kiseloj sredini unapređuje stepen oksidacije POM u poređenju sa konvencionalnom ozonizacijom. Najefikasnije smanjenje sadržaja DOC u kiseloj sredini (pH 6) od 18% za prirodni i 23% za sintetički matriks postignuto je primenom  $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$  i  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ . Tome je u najvećoj meri doprinela potpuna oksidacija frakcije huminske kiseline hidroksil radikalima generisanim iz ozona u prisustvu katalizatora i povećanje udela hidrofilne frakcije POM do 70% za prirodni i 88% za sintetički matriks. Ozonizacija u slabo baznoj i baznoj sredini (pH 7-7,5 i pH 10) unapredila je smanjenje sadržaja POM u odnosu na ozonizaciju u kiseloj sredini (pH 6). Maksimalno smanjenje sadržaja DOC od 25% za prirodni matriks i 48% DOC za sintetički matriks postignuto je pri dozi od  $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ . Kada je u pitanju smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija, primena  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u slabo baznoj i baznoj sredini, nije rezultovala značajnijim smanjenjem njihovog sadržaja, u poređenju sa ozonizacijom. Najveći stepen oksidacije frakcije huminke kiseline i povećanje udela hidrofilnih struktura do 90% za ispitivane matrikse postignuto je ozonizacijom u baznoj sredini (pH 10), što se može objasniti mehanizmom oksidacije POM hidroksil radikalima generisanim iz ozona u baznoj sredini.

### 6.3.2. Uticaj procesa ozonizacije i $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ na sadržaj i strukturu prekursora dezinfekcionih nusprodukata hlora

#### 6.3.2.1. Uticaj procesa ozonizacije i $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ na sadržaj i strukturu prekursora trihalometana

Ispitivanje uticaja procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije na sadržaj i strukturu prekursora THM sirove vode i rastvora komercijalne HA vršeno je u vodi bez korekcije pH (7,5), kao i u kiseljoj (pH 6) i baznoj (pH 10) sredini (tabela 20).

Primenom procesa ozonizacije u kiseljoj sredini (pH 6) sa 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC, za prirodni matriks je postignuto smanjenje vrednosti PFTHM sa 373  $\mu\text{g/L}$  na 175  $\mu\text{g/L}$ , mereno kao PFTHM (do 53%) (slika 38a). Sadržaj prekursorskog materijal THM koji potiče iz rastvora komercijalne HA smanjuje se u značajnijoj meri (78-99%, slika 38b) u poređenju sa prekursorima THM iz prirodnog matriksa, što se može pripisati strukturnim karakteristikama POM ispitivanih matriksa, odn. većem stepenu oksidacije huminske kiseline u poređenju sa fulvinskom, koja je dominantna frakcija prirodnog matriksa. Pri tome, i u slučaju prirodnog i za sintetički matriks, sa porastom doze ozona 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC vrednost PFTHM se smanjivala. Slična zapažanja su zabeležena od strane autora *Teksoy i sar. (2008)*.

Promene u ukupnom sadržaju prekursora THM, posledica su smanjivanja sadržaja prekursora hloroforma (za 199  $\mu\text{g/L}$  u slučaju prirodnog, odnosno za 3608  $\mu\text{g/L}$  u slučaju sintetičkog matriksa) i BDHM (za 6,90  $\mu\text{g/L}$  u slučaju prirodnog, odnosno za 2,92  $\mu\text{g/L}$  u slučaju sintetičkog matriksa) u odnosu na sirovu vodu i netretiran rastvor HA. Sadržaj prekursora DBHM prirodnog matriksa se povećava sa 4,10  $\mu\text{g/L}$  na 6,10  $\mu\text{g/L}$  nakon oksidacionog tretmana.

Primenom  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije u kiseljoj sredini (pH 6) postignuto je efikasnije smanjenja sadržaja prekursora THM (do 80%, primenom 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L) u poređenju sa ozonizacijom. Dobijeni rezultati su posledica većeg stepena oksidacije hidrofobne frakcije POM molekulskim ozonom i hidroksil radikalima generisanim iz ozona primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u odnosu na ozonizaciju. Smanjenje PFTHM za prirodni matriks posledica je smanjenja sadržaja prekursora hloroforma za 284  $\mu\text{g/L}$  (86%) i BDHM za 17,8  $\mu\text{g/L}$  (46%), dok se sadržaj prekursora DBHM povećao sa 3,90  $\mu\text{g/L}$  na 7,40  $\mu\text{g/L}$  u odnosu sirovu vodu. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima (*Chen i sar., 2009; Liang i Singer, 2003*).

Povećanje doze katalizatora tokom  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije na 10 mg  $\text{TiO}_2$ /L uslovalo je povećanje sadržaja prekursorskog materijala THM (PFTHM iznosi do 270  $\mu\text{g/L}$  u zavisnosti od primenjene doze ozona) u odnosu na njihov sadržaj u ozoniranoj vodi. Dobijeni rezultati mogu biti posledica povećane produkcije hidroksil radikala usled čega se oksidacija POM odvijala u smeru povećanja sadržaja hidrofilnih niskomolekularnih jedinjenja, za koje je poznato da predstavljaju prekursore THM.

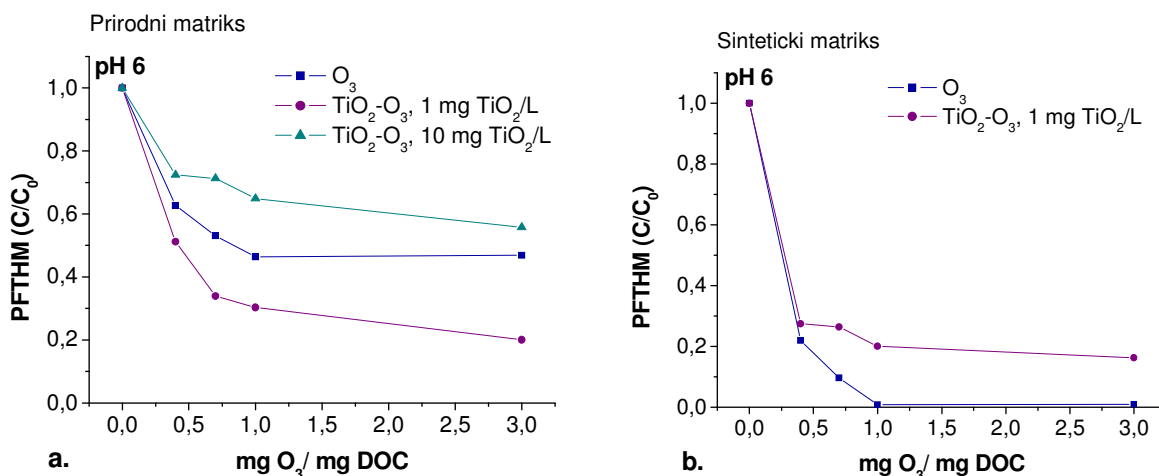
Kada je u pitanju sintetički matriks,  $\text{TiO}_2$ -katalizovana ozonizacija se pokazala kao manje efikasan proces za smanjenje sadržaja prekursora THM (73-84% PFTHM u zavisnosti od primenjene doze ozona) u odnosu na ozonizaciju. To može biti posledica većeg stepena oksidacije huminske kiseline usled povećanja produkcije slobodnih radikala uvođenjem katalizatora, pri čemu veći sadržaj hidrofilnih struktura predstavlja novi prekursorski materijal THM.

**Tabela 20.** Ispitivanje uticaja pH vrednosti, doze ozona i TiO<sub>2</sub> na sadržaj prekursora trihalometana prisutnih u prirodnom matriksu i sintetičkom matriksu

pH	Doza katalizatora (mg TiO <sub>2</sub> /L)	Doza ozona (mgO <sub>3</sub> /mg DOC)	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
			PFHL (µg/L)	PFBDHM (µg/L)	PFDBHM (µg/L)	PFBR (µg/L)	PFTHM (µg/L)	PFHL (µg/L)	PFBDHM (µg/L)	PFDBHM (µg/L)	PFBR (µg/L)	PFTHM (µg/L)
pH 7-7,5	0	0	333	39,0	4,10	<PQL	373	3642	3,90	<MDL	<MDL	3646
pH 6	0	0,4	165	51,9	15,8	<PQL	234	793	3,95	<MDL	<MDL	797
		0,7	142	42,1	12,9	<PQL	198	348	2,62	<MDL	<MDL	351
		1,0	131	33,2	8,60	<PQL	173	27,8	0,70	<MDL	<MDL	28,5
		3,0	137	32,1	6,10	<PQL	175	33,6	0,98	<MDL	<MDL	34,6
	1	0,4	117	51,0	22,4	<PQL	191	990	7,82	<MDL	<MDL	998
		0,7	77,6	36,0	12,3	<PQL	127	956	7,74	<MDL	<MDL	964
		1,0	72,8	29,2	10,5	<PQL	113	720	8,22	<MDL	<MDL	728
		3,0	45,6	21,2	7,40	<PQL	74,6	567	22,3	<MDL	<MDL	589
	10	0,4	207	50,8	11,6	<PQL	270	-	-	-	-	-
		0,7	224	35,2	6,30	<PQL	266	-	-	-	-	-
		1,0	208	29,3	5,00	<PQL	242	-	-	-	-	-
		3,0	166	27,3	14,3	<PQL	208	-	-	-	-	-
pH 7-7,5	0	0,4	181	56,9	21,0	1,20	260	205	6,74	<MDL	<MDL	212
		0,7	166	57,8	21,0	1,10	246	75,1	3,68	<MDL	<MDL	78,8
		1,0	125	51,3	21,8	1,50	200	77,5	4,54	<MDL	<MDL	82,0
		3,0	123	50,0	20,7	1,20	194	69,4	3,46	<MDL	<MDL	72,9
	1	0,4	213	42,3	9,60	0,30	265	1109	5,86	<MDL	<MDL	1115
		0,7	205	43,0	10,1	0,30	259	888	3,69	<MDL	<MDL	892
		1,0	189	39,1	9,70	0,30	239	543	3,92	<MDL	<MDL	547
		3,0	153	37,6	8,60	0,30	199	302	7,64	<MDL	<MDL	310
	10	0,4	209	50,4	12,1	0,40	272	-	-	-	-	-
		0,7	234	51,4	12,7	0,40	299	-	-	-	-	-
		1,0	176	47,2	13,5	0,50	237	-	-	-	-	-
		3,0	168	47,2	13,0	0,40	229	-	-	-	-	-
pH 10	0	0,4	112	33,7	10,1	0,50	156	110	1,02	<MDL	<MDL	111
		0,7	57,3	24,0	10,0	0,60	91,9	70,6	1,51	<MDL	<MDL	72,1
		1,0	55,3	24,3	10,2	0,60	90,4	33,8	0,73	<MDL	<MDL	34,5
		3,0	57,8	30,0	14,1	0,80	103	30,0	0,54	<MDL	<MDL	30,5
	1	0,4	70,3	37,8	14,7	0,90	124	1093	4,20	<MDL	<MDL	1097
		0,7	24,7	13,3	9,50	2,80	50,3	981	4,52	<MDL	<MDL	986
		1,0	18,1	7,52	5,30	1,30	32,3	461	5,12	<MDL	<MDL	466
		3,0	13,7	5,10	4,01	1,01	23,8	218	5,42	<MDL	<MDL	223
	10	0,4	162	38,0	9,50	0,30	210	-	-	-	-	-
		0,7	151	38,6	11,2	0,40	201	-	-	-	-	-
		1,0	154	40,9	11,3	0,40	206	-	-	-	-	-
		3,0	133	31,9	8,20	0,30	174	-	-	-	-	-

MDL – granica detekcije metode

PQL – granica kvantitacije metode



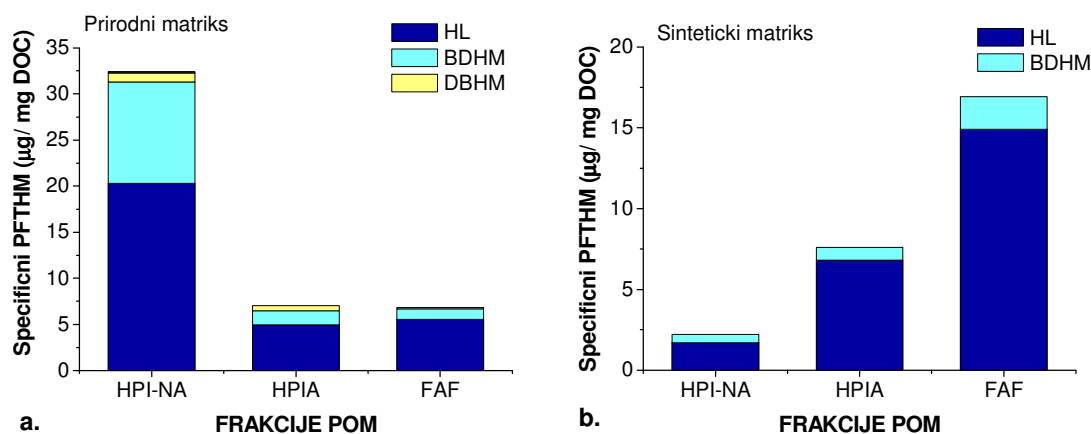
**Slika 39.** Promena sadržaja prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 6

U cilju detaljnijeg ispitivanja uticaja procesa ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>, ne samo na sadržaj, već i na strukturu prekursora THM, izvršena je karakterizacija POM frakcionisanjem, pri čemu je odabrana doza od 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC usled toga što ona pokazala kao najefikasnija u pogledu smanjenja vrednosti PFTHM i doza katalizatora od 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L.

Distribucija prekursora THM nakon ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa u kiseljoj sredini (pH 6) prikazana je na slikama 40 i 41. Smanjenje sadržaja hidrofobne frakcije POM ispitivanih matriksa primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>, uslovlili su i smanjenje specifičnog PFTHM svih frakcija POM prirodnog matriksa i u ozoniranoj vodi iznose: 6,81 µg/mg DOC za FAF, 32,4 µg/mg DOC za HPI-NA i 7,02 µg/mg DOC za HPI-A. Pri tom se može uočiti da hidrofилна frakcija (naročito HPI-NA) ima najveći specifični PFTHM (39,4 µg/mg DOC), što je verovatno posledica najveće zastupljenosti jedinjenja sa polarnim i kiselim funkcionalnim grupama (karbonilne i karboksilne) u ovoj frakciji, za koje je utvrđeno da su prekursori THM (*De Lat i sar.*, 1991; *Kleiser i Frimel*, 2000; *Hwang et al.*, 2001; *Treguer i sar.*, 2009). Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Singer (1999)* i *Chiang i sar. (2009)*.

Hidrofилна frakcija ima i veći sadržaj bromovanih vrsta THM, BDHM i DBHM (za 12,9 µg/mg DOC) u poređenju sa hidrofobnom frakcijom POM. Formiranje bromovanih THM hlorisanjem hidrofилnih frakcija POM posledica je njihove visoke reaktivnosti sa HOBr, koja nastaje u reakciji bromidnih jona prisutnih u vodi (tabela 9) sa hlorom. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Liang i Singer (2003)*, *Hua i Reckhow (2007)* i *Chen i sar. (2009)*.

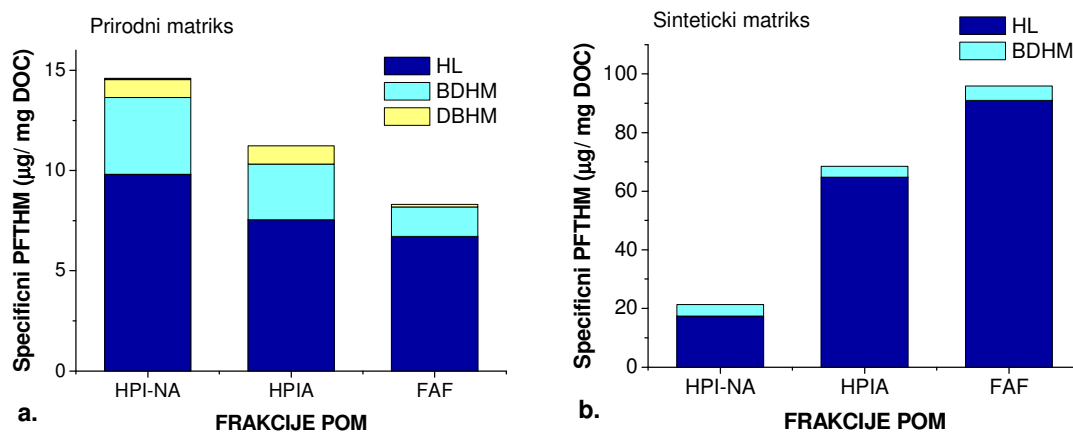
U slučaju sintetičkog matriksa, u ozoniranoj vodi na pH 6 zabeležena je jednaka distribucija hidrofobne i hidrofилne frakcije (~50%) (*poglavlje 6.3.1.*). Pri tome, najreaktivniji prekursori THM zastupljeni su u FAF frakciji (16,9 µg/mg DOC) u odnosu na hidrofилnu frakciju (2,22 µg/mg DOC za HPINA i 7,60 µg/mg DOC za HPIA).



**Slika 40.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ) na pH 6

U slučaju prirodnog matriksa, nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa, kao i nakon ozonizacije, zabeleženo je smanjenje vrednosti specifičnog PFTHM svih frakcija POM u poređenju sa sirovom vodom, pri čemu iznose  $8,32 \text{ } \mu\text{g PFTHM}/\text{mg DOC}$  za FAF i  $25,8 \text{ } \mu\text{g PFTHM}/\text{mg DOC}$  za hidrofilnu frakciju. Poredeći oksidacione tretmane primenom ozona i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa može se uočiti smanjenje specifičnog PFTHM hidrofilne frakcije za  $13,6 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  nakon katalizovanog procesa.

Za sintetički matriks, specifični PFTHM je veći nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u poređenju sa ozonizacijom i iznosi  $95,9 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  za FAF,  $21,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  za HPI-NA i  $68,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  za HPIA. Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica povećanja sadržaja polarnih i kiselih funkcionalnih grupa koje se formiraju u većem stepenu usled oksidacije tokom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa. Autori Zhang i sar.(2008) su takođe uočili povećanje sadržaja karbonilnih jedinjenja (aldehida i ketona) i karboksilnih kiselina nakon katalizovane ozonizacije.



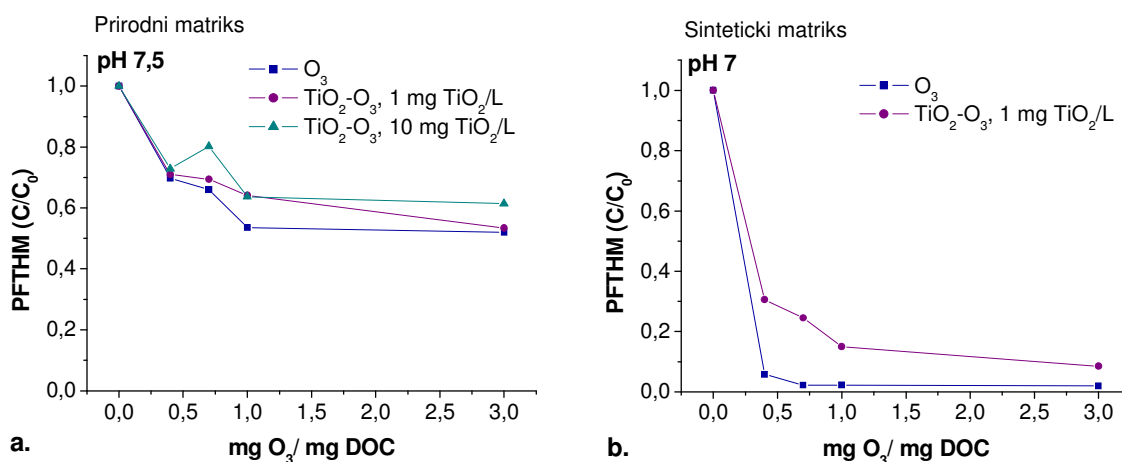
**Slika 41.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 6



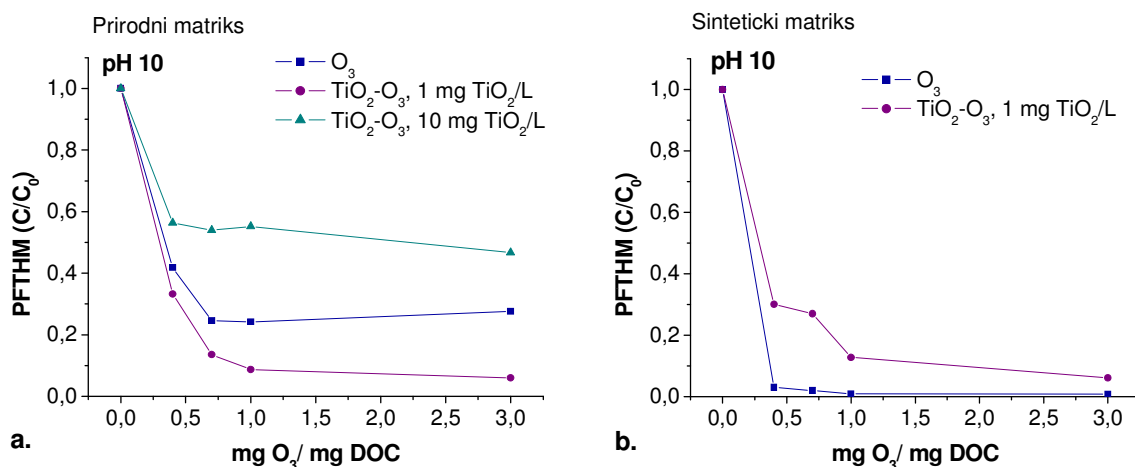
**Primenom procesa ozonizacije u slabo baznoj i baznoj sredini (pH 7-7,5 i pH 10)** postignuto je efikasnije smanjenje sadržaja prekursora THM ispitivanih matriksa u poređenju sa ozonizacijom u kiseloj sredini (pH 6). Porast pH vrednosti sredine na kojoj je vršena ozonizacija, kao i porast doze ozona (0,4-3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) imaju pozitivan uticaj na poboljšanje uklanjanja prekursora THM (slike 42a i 43a). Ozonizacijom na pH 7,5 postignuto je 48% smanjenja PFTHM (sa 373 µg/L na 194 µg/L), a na pH 10 PFTHM je smanjen za 75% (sa 373 µg/L na 100 µg/L). Smanjenje sadržaja prekursora THM tokom ozonizacije posledica je oksidacije POM, koja se u baznoj sredini odigrava selektivnim reakcijama molekuskog ozona i slobodnih radikala generisanih iz ozona (Beltran i sar., 2002; Yang i sar., 2007; Rosal i sar., 2010).

Sadržaj prekursorskog materijala THM iz sintetičkog matriksa je ozonizacijom u baznoj sredini, pri svim primenjenim dozama ozona (0,4-3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC), smanjen u značajnijoj meri (do 98%) u poređenju sa prekursorima THM prirodnog matriksa. Dobijeni rezultati se mogu pripisati strukturnim karakteristikama POM ispitivanih matriksa, odn. većem stepenu oksidacije huminske kiseline u poređenju sa fulvinskom.

Promene u ukupnom sadržaju prekursora THM nakon ozonizacije posledica su smanjenja sadržaja prekursora hloroforma (za 207 µg/L u slučaju prirodnog, odnosno za 3612 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa). Sadržaj prekursora bromovanih trihalometana prirodnog matriksa se povećava nakon ozonizacije u odnosu na sirovu vodu za 29,9 µg/L, što je verovatno posledica povećanja sadržaja hidrofilnih struktura nakon ozonizacije, koje su reaktivnije sa bromidnim jonima.



**Slika 42.** Promena sadržaja prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa



**Slika 43.** Promena sadržaja prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matiks (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 10

Katalizovanje procesa ozonizacije titan-dioksidom, u vodi prirodnog matiksa bez korekcije pH, nije rezultovalo daljim smanjenjem sadržaja prekursora THM u poređenju sa ozonizacijom (do 47%), što je u skladu sa literaturom (Mosteo i sar., 2009). Međutim, iako uvođenje katalizatora u proces ozonizacije nije rezultovao smanjenjem saržaja prekursora THM u odnosu na ozonizaciju, TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces produkuje manje bromovanih vrsta THM (PFBDHM i PFDBHM iznose 37,6 i 8,60 µg/L, redom, dok je PFBR <PQL) u poređenju sa ozonizacijom. To može biti posledica sorpcije bromidnih jona (čiji sadržaj u sirovoj vodi iznosi 0,06±0,01 mg/L, tabela 9) za kiselina mesta na površini katalizatora (Kasprzyk-Hordern i sar., 2003).

Porast pH vrednosti sredine imao je pozitivan uticaj na smanjenje sadržaja prekursora THM. Tako je primenom TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u kombinaciji sa 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L) na pH 10 postignuto smanjenje sadržaja prekursora THM za 306 µg/L, odn. za 94%. Može se pretpostaviti da je simultanom hemisorpcijom ozona i POM došlo do oksidacije organskih materija na površini katalizatora, kao i oksidacije POM radikalnim vrstama prisutnim u rastvoru, što je rezultovalo efikasnim smanjenjem sadržaja prekursorskog materijala THM (Kasprzyk-Hordern i sar., 2003; Mortazavi i sar., 2010). Porast doze katalizatora na 10 mg TiO<sub>2</sub>/L nije imao pozitivan uticaj ni na smanjenje sadržaja prekursora THM pri svim ispitivanim pH u poređenju sa ozonizacijom.

Pored toga što može poboljšati efikasnost procesa ozonizacije u uklanjanju prekursora THM, utvrđeno je i da TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces na pH 10, kao i u vodi bez korekcije pH produkuje manje bromovanih vrsta THM (10,1 µg/L) u poređenju sa ozonizacijom (44,9 µg/L na pH 10), što može biti posledica sorpcije bromidnih jona, kao Lewis-ovih baza, za kiselina mesta na površini katalizatora (Kasprzyk-Hordern i sar., 2003).

U slučaju sintetičkog matiksa, nisu uočene značajnije razlike u pogledu smanjenja sadržaja prekursora THM primenom ozonizacije u baznoj sredini (do 98%) u odnosu na TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces (do 94%).

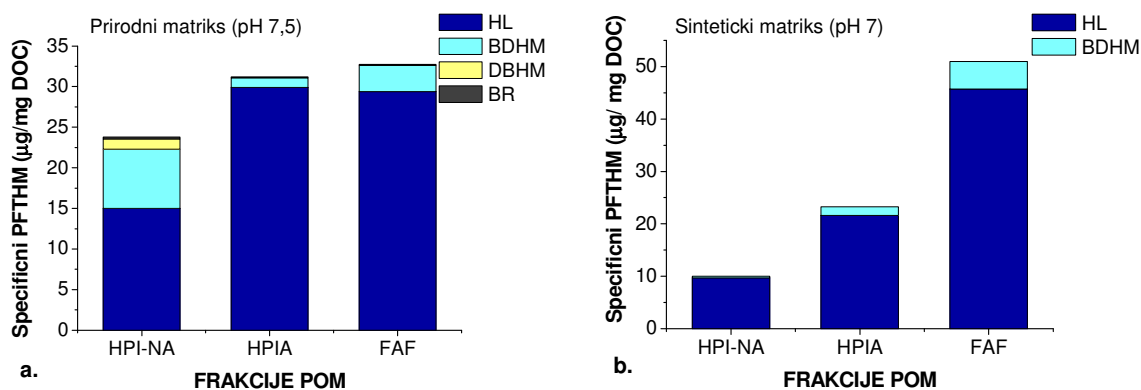
Detaljnija karakterizacija prekursorskog materijala THM izvršena je pri dozi ozona 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, usled toga što ona pokazala kao najefikasnija u pogledu smanjenja vrednosti

PFTHM, i dozi katalizatora od 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L, a rezultati su prikazani na slikama 44-47 i u tabelama P-5 i P-6 u Prilogu.

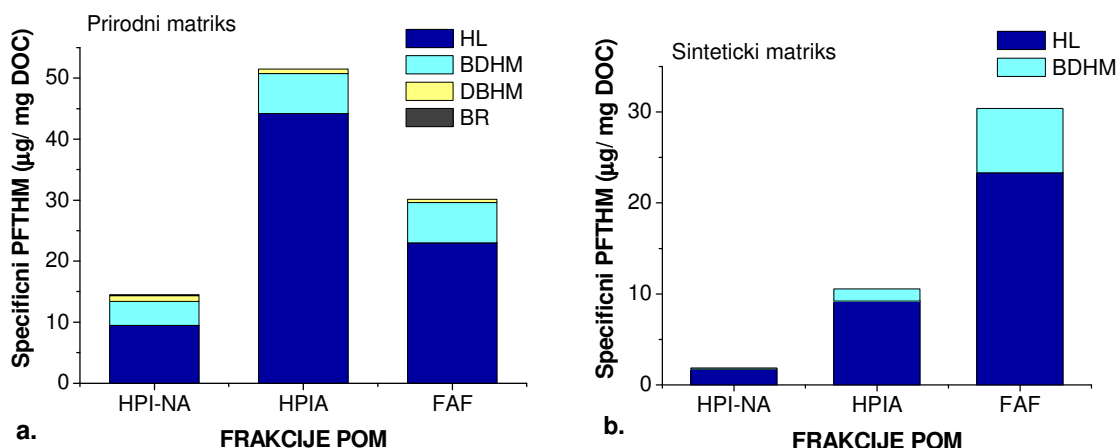
Kao što je navedeno u *poglavlju 6.3.1.* ozonizacijom i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesom u baznoj sredini dolazi do potpune oksidacije frakcije huminske kiseline, pri čemu su u najvećoj meri zastupljena hidrofилна jedinjenja u strukturi POM ispitivanih matriksa.

U slučaju prirodnog matriksa, primena oksidacionog tretmana u vodi bez korekcije pH rezultovala je smanjenjem specifičnog PFTHM hidrofobne frakcije (sa 110 µg/mg DOC u sirovoj vodi na 32,7 µg/mg DOC za FAF u ozoniranoj vodi) i hidrofилne frakcije (sa 85,5 µg/mg DOC u sirovoj vodi na 51 µg/mg DOC u ozoniranoj vodi) (slika 44a). Porast pH vrednosti sredine na kojoj je vršena ozonizacija rezultovao je još većim smanjenjem specifičnog PFTHM u ozoniranoj vodi, koji je za hidrofobnu frakciju iznosio 31,0 µg/mg DOC, odn. za hidrofилnu frakciju 66,0 µg/mg DOC (slika 45a). Dobijeni rezultati ukazuju da hidrofилна frakcija POM, naročito HPI-NA, sadrži najreaktivnije prekursore THM, što je verovatno posledica najveće zastupljenosti jedinjenja sa polarnim i kiselim funkcionalnim grupama (karbonilne i karboksilne), za koje je utvrđeno da su prekursori THM. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Hwang i sar. (2001)*, *Chiang i sar. (2009)* i *Treguer i sar. (2009)*. Veći sadržaj bromovanih vrsta THM: BDHM, DBHM i BR, koji se formiraju ozonizacijom u baznoj sredini zastupljen je u hidrofилnoj frakciji (10,1-12,3 µg/mg DOC) u odnosu na hidrofobnu (3,34-7,11 µg/mg DOC).

U slučaju sintetičkog matriksa, najveći sadržaj prekursorskog materijala THM nakon ozonizacije u baznoj sredini je, za razliku od prirodnog matriksa, zastupljen u hidrofobnoj frakciji (30,4-51,1 µg/mg DOC) u odnosu na hidrofилnu (12,5-33,4 µg/mg DOC) (slike 44b i 45b). Pri tome, niže vrednosti specifičnog PFTHM dobijene su u frakcijama ozonirane vode na pH 10.

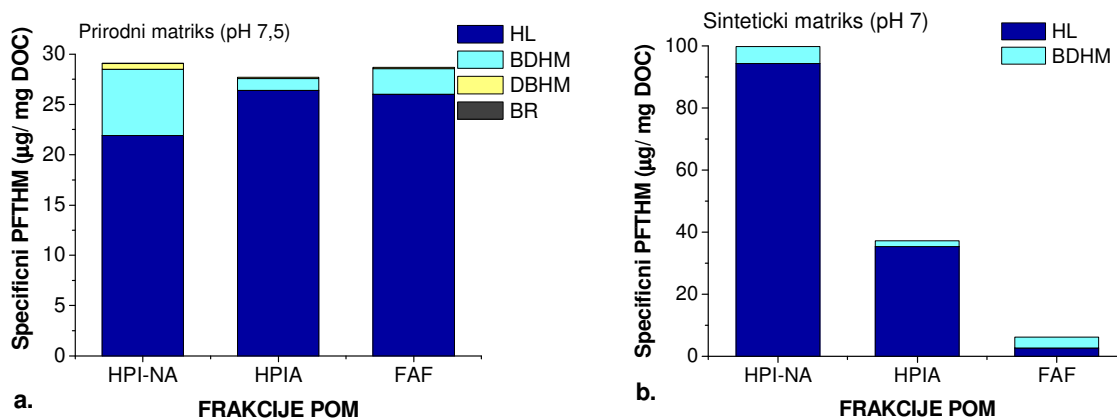


**Slika 44.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC)



**Slika 45.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg  $O_3$ /mg DOC) na pH 10

Primena  $TiO_2-O_3$  procesa, u baznoj sredini rezultovala je smanjenjem specifičnog PFTHM prirodnog matriksa u svim frakcijama POM u poređenju sa sirovom vodom, koji za hidrofobnu frakciju, odn. FAF iznosi 3,01-28,7  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, a za hidrofilnu 20,3-56,8  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC (slike 46a i 47a). Niže vrednosti specifičnog PFTHM dobijene su u vodi nakon katalitičke ozonizacije na pH 10.

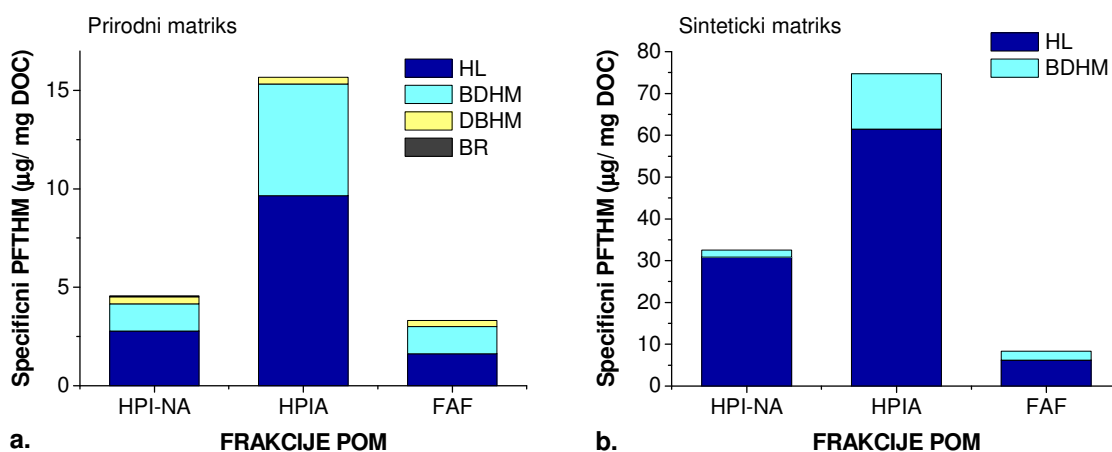


**Slika 46.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $TiO_2-O_3$  procesa (3,0 mg  $O_3$ /mg DOC; 1,0 mg  $TiO_2$ /L)

Poredeći oksidacione tretmane u vodi bez korekcije pH (7-7,5) može se uočiti da nema razlike u specifičnim PFTHM u frakcijama ozonirane vode i frakcijama vode nakon  $TiO_2-O_3$  procesa, dok je na pH 10 zapaženo da se  $TiO_2-O_3$  procesom prekursori THM uklanjaju u većem

stepenu u poređenju sa ozonizacijom, te su i specifični PFTHM u uzorcima nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa manji.

I u slučaju sintetičkog matriksa, nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini reaktivnije prekursore THM sadrži hidrofilna frakcija, pri čemu je povećanje pH procesa rezultovalo smanjenjem specifičnog PFTHM, koji iznosi  $107 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  (pH 7) i  $137 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  (pH 10). Pri tome je specifični PFTHM hidrofobne frakcije znatno niži u odnosu na hidrofilnu i iznosi  $6,20\text{-}8,36 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  (slike 46b i 47b). Poredeći efikasnost oksidacionih tretmana u uklanjanju POM sintetičkog matriksa, može se uočiti smanjenje specifičnog PFTHM frakcije FAF, a povećanje specifičnog PFTHM hidrofilne frakcije nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u odnosu na ozonizaciju.



**Slika 47.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 10

Iako se u literati mogu pronaći podaci o efikasnijem uklanjanju prekursora THM ozonizacijom u kiseljoj sredini, usled mehanizma oksidacije POM molekulskim ozonom, rezultati dobijeni tokom istraživanja ukazuju suprotno. Naime, porast pH sredine (sa 6 na 7-7,5 i 10) na kojoj je vršena ozonizacija, kao i porast doze ozona  $0,4\text{-}3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$  imali su pozitivan uticaj na poboljšanje efikasnosti ozonizacije u uklanjanju prekursora THM prirodnog matriksa (48-75%). To može biti posledica strukture POM, odn. većeg sadržaja fulvinske kiseline u hidrofobnoj frakciji POM podzemne vode u odnosu na huminsku. U slučaju sintetičkog matriksa pri svim ispitivanim uslovima postignuto oko 98% smanjenja PFTHM.

Primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u kiseljoj sredini, postignuto je efikasnije smanjenje sadržaja prekursora THM koji potiču iz prirodnog matriksa (do 80%) u poređenju sa ozonizacijom (do 53%).  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces u baznoj sredini takođe može unaprediti uklanjanje prekursora THM samo na pH 10 (do 94%), dok u vodi bez korekcije pH nije zapažena značajnija razlika između ozonizacije i katalizovane ozonizacije. Kao najefikasnija se pokazala doza ozona od  $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$  u kombinaciji sa  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ . Pored toga što može unaprediti proces ozonizacije,  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u baznoj sredini produkuje i manje bromovanih vrsta THM u odnosu na ozonizaciju. Frakcionisanjem POM je utvrđeno da je primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa postignuto smanjenje vrednosti specifičnog PFTHM svih frakcija u odnosu na sirovu vodu, pri čemu najreaktivnije prekursore THM sadrži hidrofilna frakcija, prvenstveno HPI-NA.

### 6.3.2.2. Uticaj procesa ozonizacije i $TiO_2-O_3$ na sadržaj i strukturu prekursora halosirćetnih kiselina

Ispitivanje uticaja procesa ozonizacije i  $TiO_2$ -atalizovane ozonizacije na sadržaj i strukturu prekursora HAA prisutnih u sirovoj vodi i rastvoru komercijalne HA, vršeno je u vodi bez korekcije pH (7-7,5), kao i u kiseljoj (pH 6) i baznoj (pH 10) sredini (tabela 21).

**Tabela 21.** Ispitivanje uticaja pH vrednosti, doze ozona i  $TiO_2$  na sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

pH	Doza katalizatora (mg $TiO_2$ /L)	Doza ozona (mg $O_3$ /mg DOC)	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
			PFMCAA (µg/L)	PFMBAA (µg/L)	PFDCAA (µg/L)	PFTCAA (µg/L)	PFBCAA (µg/L)	PFDBAA (µg/L)	PFHAA (µg/L)	PFMCAA (µg/L)	PFMBAA (µg/L)	PFDCAA (µg/L)	PFTCAA (µg/L)	PFBCAA (µg/L)	PFDBAA (µg/L)	PFHAA (µg/L)
pH 7-7,5	0	0	<MDL	107	<MDL	191	11,9	0,50	309	<MDL	133	<MDL	422	1,42	1,94	559
pH 6	0	0,4	<MDL	116	<MDL	121	22,8	3,69	263	<MDL	78,1	<MDL	128	1,71	2,20	210
		0,7	<MDL	83,4	<MDL	62,3	15,1	2,20	163	<MDL	63,5	<MDL	104	1,70	2,33	171
		1,0	<MDL	73,1	<MDL	57,0	14,4	2,74	147	<MDL	39,3	<MDL	81,2	1,75	2,04	124
		3,0	<MDL	56,3	<MDL	47,0	9,29	2,49	115	<MDL	31,4	<MDL	51,1	1,39	2,05	85,4
	1	0,4	<MDL	23,2	<MDL	16,8	7,90	1,50	49,3	<MDL	83,1	<MDL	136	1,42	2,11	223
		0,7	<MDL	24,0	<MDL	15,4	8,30	1,70	49,3	<MDL	65,3	<MDL	112	1,56	2,15	181
		1,0	<MDL	20,9	<MDL	12,3	7,40	1,40	42,1	<MDL	42,4	<MDL	84,2	1,47	2,34	130
		3,0	<MDL	14,5	<MDL	7,68	5,45	1,09	28,7	<MDL	34,2	<MDL	54,7	1,63	2,51	94,0
	10	0,4	<MDL	39,6	<MDL	41,7	10,8	1,40	93,4	-	-	-	-	-	-	-
		0,7	<MDL	162	<MDL	137	17,6	1,10	318	-	-	-	-	-	-	-
		1,0	<MDL	162	<MDL	150	17,6	1,80	332	-	-	-	-	-	-	-
		3,0	<MDL	228	<MDL	198	22,1	1,70	452	-	-	-	-	-	-	-
pH 7-7,5	0	0,4	<MDL	98,0	<MDL	98,9	18,5	3,04	218	<MDL	78,2	<MDL	351	1,32	2,29	433
		0,7	<MDL	100	<MDL	94,9	18,2	3,80	217	<MDL	63,1	<MDL	193	1,49	2,39	260
		1,0	<MDL	77,9	<MDL	52,7	19,4	5,01	155	<MDL	42,3	<MDL	112	1,48	2,34	158
		3,0	<MDL	105	<MDL	82,0	24,1	6,10	217	<MDL	31,1	<MDL	46,0	1,51	2,30	80,8
	1	0,4	<MDL	150	<MDL	92,0	25,2	1,80	269	<MDL	98,2	<MDL	370	1,28	2,23	472
		0,7	<MDL	114	<MDL	94,5	20,4	2,70	232	<MDL	75,0	<MDL	220	1,39	2,35	299
		1,0	<MDL	140	<MDL	101	24,6	3,90	269	<MDL	53,1	<MDL	150	1,34	2,27	207
		3,0	<MDL	182	<MDL	201	30,6	3,00	417	<MDL	40,2	<MDL	53,0	1,36	2,31	96,7
	10	0,4	<MDL	59,7	<MDL	86,0	13,2	1,90	161	-	-	-	-	-	-	-
		0,7	<MDL	106	<MDL	105	15,7	2,09	229	-	-	-	-	-	-	-
		1,0	<MDL	107	<MDL	110	25,1	3,08	246	-	-	-	-	-	-	-
		3,0	<MDL	171	<MDL	120	36,3	5,90	333	-	-	-	-	-	-	-
pH 10	0	0,4	<MDL	68,0	<MDL	66,0	10,9	4,80	150	<MDL	65,1	<MDL	280	1,24	2,25	348
		0,7	<MDL	67,2	<MDL	46,3	23,1	8,10	145	<MDL	54,2	<MDL	179	1,31	2,48	237
		1,0	<MDL	57,2	<MDL	32,8	9,50	7,70	107	<MDL	37,3	<MDL	79	1,25	2,53	120
		3,0	<MDL	51,2	<MDL	28,2	11,7	8,40	99,5	<MDL	24,4	<MDL	40	1,13	2,50	67,6
	1	0,4	<MDL	71,4	<MDL	43,0	21,7	3,20	139	<MDL	73,2	<MDL	293	1,93	2,58	371
		0,7	<MDL	12,7	<MDL	10,9	11,6	3,50	38,7	<MDL	68,1	<MDL	197	2,01	2,69	270
		1,0	<MDL	13,6	<MDL	13,3	12,6	2,80	42,2	<MDL	44,2	<MDL	86	2,13	3,01	135
		3,0	<MDL	11,0	<MDL	2,66	8,17	3,61	25,5	<MDL	38,1	<MDL	77	2,42	2,96	120
	10	0,4	<MDL	97,0	<MDL	92,0	19,8	3,30	212	-	-	-	-	-	-	-
		0,7	<MDL	89,1	<MDL	88,4	19,7	2,90	200	-	-	-	-	-	-	-
		1,0	<MDL	72,1	<MDL	85,1	16,6	2,10	176	-	-	-	-	-	-	-
		3,0	<MDL	78,5	<MDL	56,5	14,0	1,50	151	-	-	-	-	-	-	-

MDL – granica detekcije metode

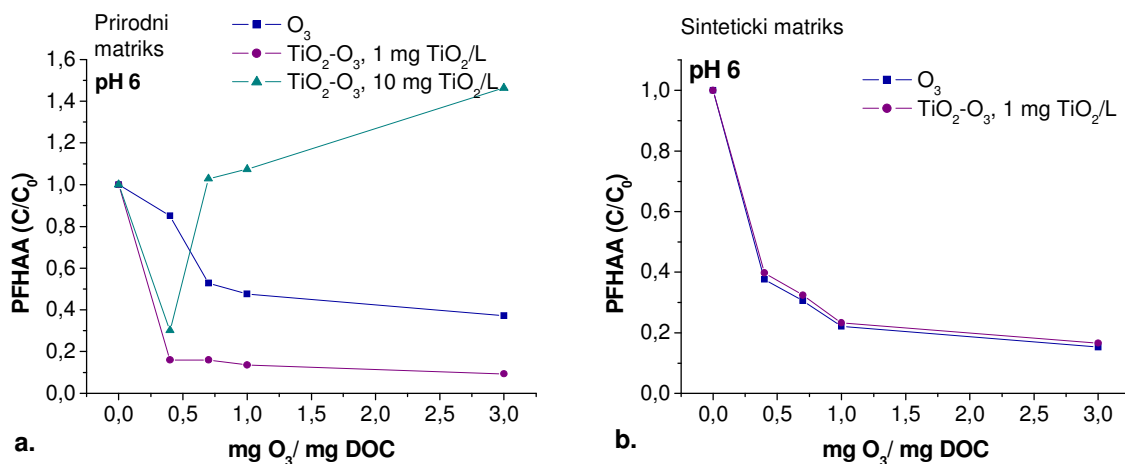


U slučaju prirodnog matriksa, ozonizacijom na pH 6 postignuto je smanjenje PFHAA sa 309  $\mu\text{g/L}$  na 115  $\mu\text{g/L}$  (15-63%, u zavisnosti od primenjene doze ozona) (slika 48a). Sadržaj prekursorskog materijala HAA koji potiče iz sintetičkog matriksa se tokom ozonizacije smanjuje u značajnijoj meri (62-85%) u poređenju sa sadržajem prekursora HAA iz prirodnog matriksa, što se može pripisati strukturnim promenama POM ispitivanih matriksa tokom ozonizacije (slika 47b). Pri tome, može se uočiti povećanje efikasnosti procesa u uklanjanju prekursora HAA ispitivanih matriksa sa porastom doze ozona 0,4-3,0  $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ .

Smanjenje PFHAA za ispitivane matrikse posledica je smanjenja sadržaja prekursora TCAA (za 144  $\mu\text{g/L}$  u slučaju prirodnog, odnosno za 371  $\mu\text{g/L}$  u slučaju sintetičkog matriksa) i MBAA (za 50,7  $\mu\text{g/L}$  u slučaju prirodnog, odnosno za 102  $\mu\text{g/L}$  u slučaju sintetičkog matriksa) u odnosu na netretiranu vodu. Sadržaj prekursora BCAA i DBAA u vodi se nakon oksidacionog tretmana blago povećava, što je u skladu sa zapažanjima autora *Chen i sar. (2009)*. Prekursori MCAA i DCAA nisu detektovani nakon oksidacionog tretmana.

Oksidacija molekulskim ozonom i hidroksil radikalima generisanim iz ozona primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa (1,0  $\text{mg TiO}_2/\text{L}$ ), na pH 6, unapređuje uklanjanje prekursora HAA koji potiču iz prirodnog matriksa (84-91%, u zavisnosti od primenjene doze ozona) u odnosu na nekatalizovanu ozonizaciju. U slučaju sintetičkog matriksa, uvođenje  $\text{TiO}_2$  u proces ozonizacije nije rezultovalo daljim smanjenjem sadržaja prekursora HAA u poređenju sa nekatalizovanom ozonizacijom.

Povećanje doze katalizatora na 10  $\text{mg TiO}_2/\text{L}$  tokom katalitičke ozonizacije rezultovalo je povećanjem sadržaja prekursora HAA za 9-143  $\mu\text{g/L}$ , u odnosu na sirovu vodu. Može se pretpostaviti da je povećanje doze katalizatora uslovalo povećanu produkciju hidroksil radikala usled čega se oksidacija POM odvijala u smeru povećanja sadržaja hidrofilnih niskomolekularnih polarnih jedinjenja, kao novih prekursora HAA.

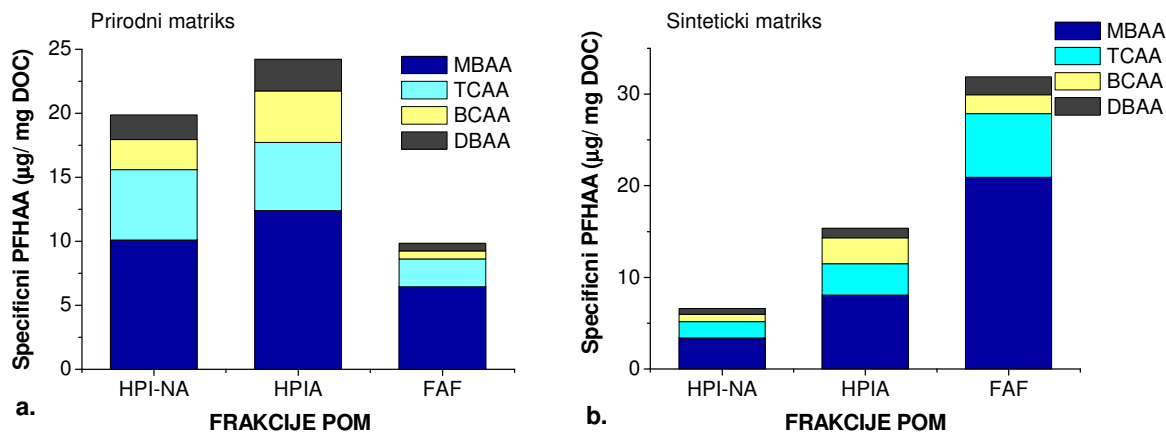


**Slika 48.** Promena sadržaja prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  na pH 6

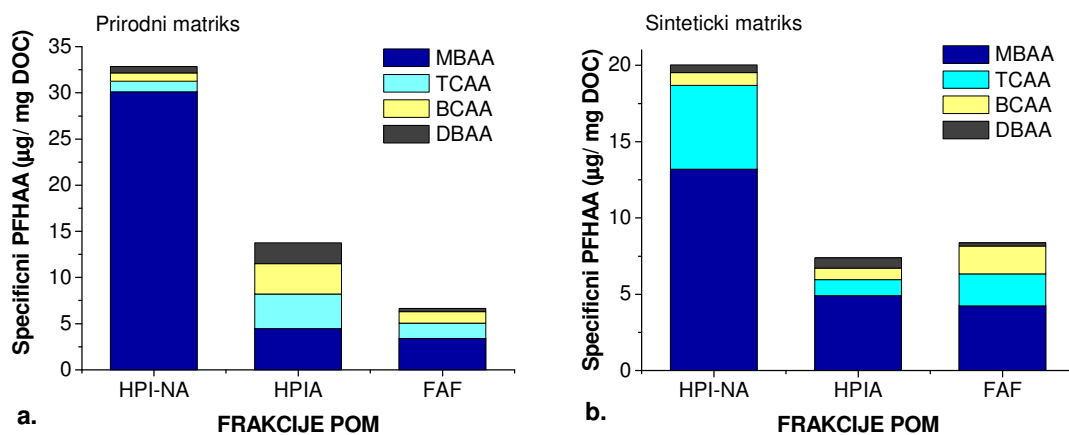
Karakterizacija POM frakcionisanjem izvršena je u cilju detaljnijeg ispitivanja uticaja procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ , na samo na sadržaj već i strukturu prekursora HAA primenom



3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L. Distribucija prekursora HAA nakon ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa u kiseloj sredini (pH 6) prikazana je na slikama 49 i 50 i u tabelama P-7 i P-8 u prilogu.



*Slika 49. Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) na pH 6*



*Slika 50. Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L) na pH 6*

Smanjenje sadržaja hidrofobne frakcije POM ispitivanih matriksa primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>, usloveli su i smanjenje specifičnog PFHAA svih frakcija POM prirodnog matriksa. Specifični PFHAA hidrofobne frakcije je smanjen sa 99,2 µg/mg DOC u sirovoj vodi na 9,85 µg/mg DOC za FAF u ozoniranoj vodi i hidrofилne frakcije sa 83,2 µg/mg DOC u sirovoj vodi na 44,1 µg/mg DOC u ozoniranoj vodi. Pri tome se može uočiti da hidrofилna frakcija POM (naročito HPIA), nakon ozonizacije ima najveći specifični PFHAA, što je verovatno posledica najveće zastupljenosti jedinjenja sa polarnim i kiselim funkcionalnim grupama u ovoj frakciji, za

koje je utvrđeno da su prekursori kako THM, tako i HAA. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturom (Kleiser i Frimel, 2000; Treguer i sar., 2009; Teksoy i sar., 2008; Chiang i sar., 2009).

U slučaju sintetičkog matriksa, oksidacijom huminske kiseline se najvećim delom formiraju hidrofilna jedinjenja (poglavlje 6.3.1.). Međutim, najveći sadržaj prekursorskog materijala HAA nakon ozonizacije sintetičkog matriksa, za razliku od prirodnog matriksa, sadrži hidrofobna frakcija (31,9 µg/mg DOC za FAF) u poređenju sa hidrofilnom (6,63 µg/mg DOC HPINA i 15,4 µg/mg DOC HPIA). Dobijeni rezultati se mogu pripisati različitim mehanizmu oksidacije frakcije huminske kiseline i smeše hidrofobnih i hidrofilnih jedinjenja koja su prisutna u prirodnom matriksu, a samim tim i razlikama u reaktivnosti prekursora HAA pojedinih frakcija POM.

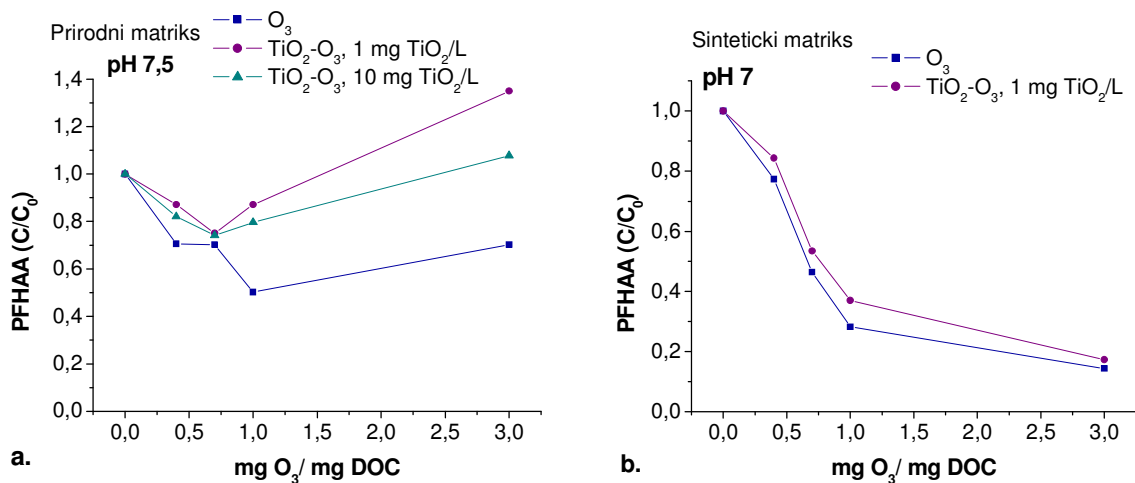
Nakon  $TiO_2-O_3$  procesa, u slučaju prirodnog matriksa, specifični PFHAA je smanjen u svim frakcijama u odnosu na sirovu vodu. Poredeći oksidacione tretmane ozonom i  $TiO_2-O_3$  procesom, zabeleženo je blago povećanje specifičnih PFHAA u hidrofilnoj frakciji nakon katalizovanog tretmana (46,7 µg/mg DOC za prirodni matriks, odnosno 27,4 µg/mg DOC za sintetički matriks). Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica povećanja sadržaja polarnih i kiselih funkcionalnih grupa koje se formiraju u većem stepenu usled oksidacije i ozonom i hidrosil radikalima tokom  $TiO_2-O_3$  procesa. Autori Zhang i sar. (2008) su takođe zabeležili povećanje sadržaja karbonilnih jedinjenja i karboksilnih kiselina nakon katalizovane ozonizacije.

Utvrđeno je da se primenom  $TiO_2-O_3$  procesa u kiseljoj sredini (pH 6), može unaprediti smanjenje sadržaja prekursora HAA koji potiču iz prirodnog matriksa (91%, primenom 3,0 mg  $O_3$ /mg DOC sa 1,0 mg  $TiO_2$ /L) u poređenju sa nekatalizovanom ozonizacijom (63%), što je verovatno posledica povećane produkcije hidrosil radikala iz ozona u prisustvu katalizatora, koji vrše oksidaciju POM. Uvođenje  $TiO_2$  u oksidacioni predtretman ozonom nije rezultovao daljim smanjem PFHAA sintetičkog matriksa (do 85% nakon ozonizacije i  $TiO_2-O_3$ ). Primena oksidacionih tretmana ozonom i  $TiO_2-O_3$  procesom rezultovala je smanjenjem specifičnog PFHAA svih frakcija POM, u odnosu na sirovu vodu. Pri tom, glavni prekursorski materijal HAA u slučaju prirodnog matriksa dominira u hidrofilnoj frakciji (prvenstveno HPIA), a u slučaju sintetičkog matriksa u hidrofobnoj frakciji.

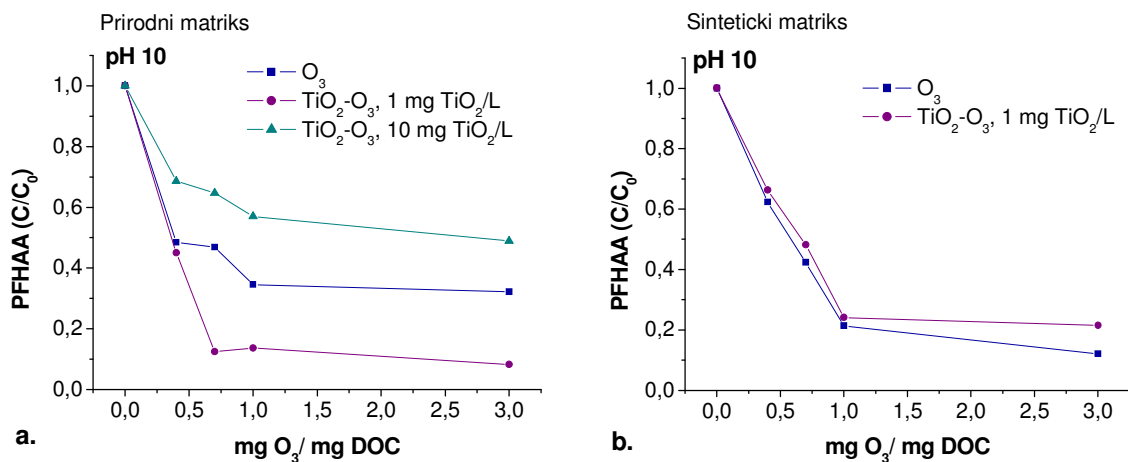
**Primenom procesa ozonizacije u slabo baznoj sredini** (pH 7-7,5) nije zabeleženo efikasnije smanjenje PFHAA u poređenju sa ozonizacijom u kiseljoj sredini, pri čemu je najbolji rezultat zabeležen primenom 1,0 mg  $O_3$ /mg DOC (PFHAA smanjen za 50% i iznosi 155 µg/L) (slika 51a). Sa druge strane, ozonizacija u baznoj sredini (pH 10) rezultovala je efikasnijim smanjenjem sadržaja prekursora HAA prirodnog matriksa (52-65%, u zavisnosti od primenjene doze ozona, slika 52a) u poređenju sa ozonizacijom u kiseljoj sredini (pH 6).

Prekursorski materijal HAA sintetičkog matriksa huminske HA se smanjuje u značajnijoj meri u poređenju sa prekursorima HAA prirodnog matriksa, pri čemu je ozonizacijom pri svim pH vrednostima primenom 3,0 mg  $O_3$ /mg DOC postignuto oko 88% smanjenja PFHAA (slike 51b i 52b).

Smanjenje PFHAA za ispitivane matrikse posledica je smanjenja sadržaja prekursora TCAA (za 163 µg/L u slučaju prirodnog, odnosno za 382 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa) i MBAA (za 55,8 µg/L u slučaju prirodnog, odnosno za 109 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa) u odnosu na sirovu vodu. Dobijeni rezultati postignuti su ozonizacijom na pH 10, primenom 3,0 mg  $O_3$ /mg DOC. Sadržaj prekursora BCAA i DBAA se povećava nakon oksidacionog tretmana. Prekursori MCAA i DCAA nisu detektovani nakon oksidacionog tretmana.



**Slika 51.** Promena sadržaja prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>



**Slika 52.** Promena sadržaja prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 10

Kao što je slučaj sa prekursorskim materijalom THM, primena TiO<sub>2</sub>-katalizovane ozonizacije u vodi bez korekcije pH, nije rezultovala većim stepenom smanjenja prekursora HAA u poređenju sa ozonizacijom. Šta više, uvođenje katalizatora u proces ozonizacije, pri svim dozama TiO<sub>2</sub> i ozona, vodi povećanju prekursorskog materijala HAA (do 417 µg/L) u poređenju sa ozonizacijom. Povećanjem pH vrednosti TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa na pH 10 postignuto je efikasnije smanjenje sadržaja prekursora HAA prirodnog matriksa (55-92%) u odnosu na ozonizaciju. Može se pretpostaviti da je simultanom hemisorpcijom ozona i POM došlo do oksidacije organskih

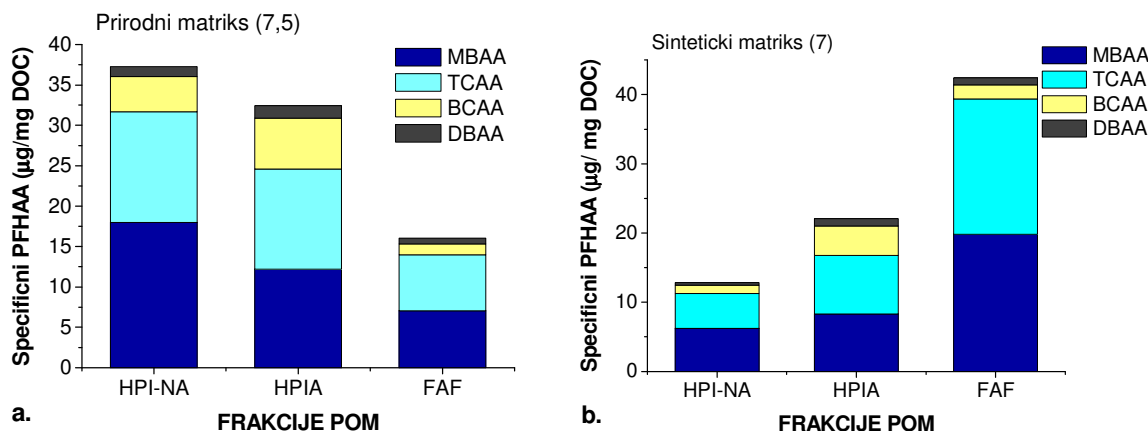
materija na površini katalizatora, kao i oksidacije POM radikalnim vrstama prisutnim u rastvoru, što je rezultovalo gotovo potpunim uklanjanjem prekursorskog materijala kako THM, tako i HAA. U slučaju sintetičkog matriksa, primena  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini nije rezultovala većim stepenom smanjenja sadržaja prekursora HAA (34-79%) u poređenju sa ozonizacijom.

Detaljna karakterizacija prekursorskog materijala HAA ispitivanih matriksa nakon oksidacionih tretmana ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$  i  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ , na pH 7-7,5 i 10) prikazana je na slikama 53-56.

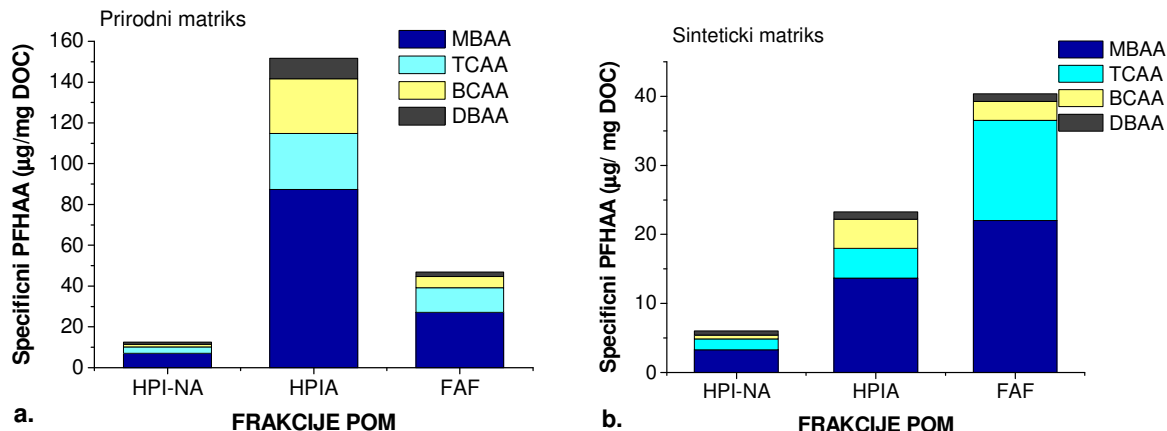
U slučaju prirodnog matriksa, primena ozonizacije na pH 7,5, rezultovala je smanjenjem specifičnog PFHAA svih frakcija POM prirodnog matriksa. Specifični PFHAA hidrofobne frakcije smanjen je za  $73,1 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$ , a hidrofилne frakcije za  $13,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  (slika 53a) u odnosu na sirovu vodu. Hidrofilna frakcija nakon ozonizacije ima najveći specifični PFHAA ( $69,7 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$ ), što je u skladu sa zapažanjima autora *Chiang i sar.* (2009). Ozonizacijom na pH 10, specifični PFHAA hidrofobne frakcije je smanjen za  $52,3 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  u odnosu na sirovu vodu, dok je u slučaju hidrofилne frakcije povećan i iznosi  $165 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  u ozoniranoj vodi (slika 54a).

Najreaktivni prekursori HAA dominiraju u HPI-NA frakciji ( $37,3 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  u vodi ozoniranoj bez korekcije pH), odn. u HPIA frakciji ( $152 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  u vodi ozoniranoj na pH 10). Dobijeni rezultati ukazuju da se povećanjem produkcije slobodnih radikala iz ozona u baznoj sredini koji vrše oksidaciju POM povećava i reaktivnost prekursora HAA koji potiču iz HPIA frakcije.

Za razliku od prirodnog matriksa u slučaju rastvora komercijalne HA hidrofobna frakcija odn. FAF sadrži reaktivnije prekursora HAA ( $42,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  i  $40,4 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$ , u ozoniranoj vodi na pH 7,5 i 10, redom) u poređenju sa hidrofилnom ( $34,9 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$  i  $29,3 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg DOC}$ , u ozoniranoj vodi na pH 7,5 i 10, redom) (slike 53b i 54b). Dobijeni rezultati ukazuju na drugačiji mehanizam oksidacije frakcije huminske kiseline i smeše hidrofobnih i hidrofилnih jedinjenja koja su zastupljena u prirodnom matriksu.

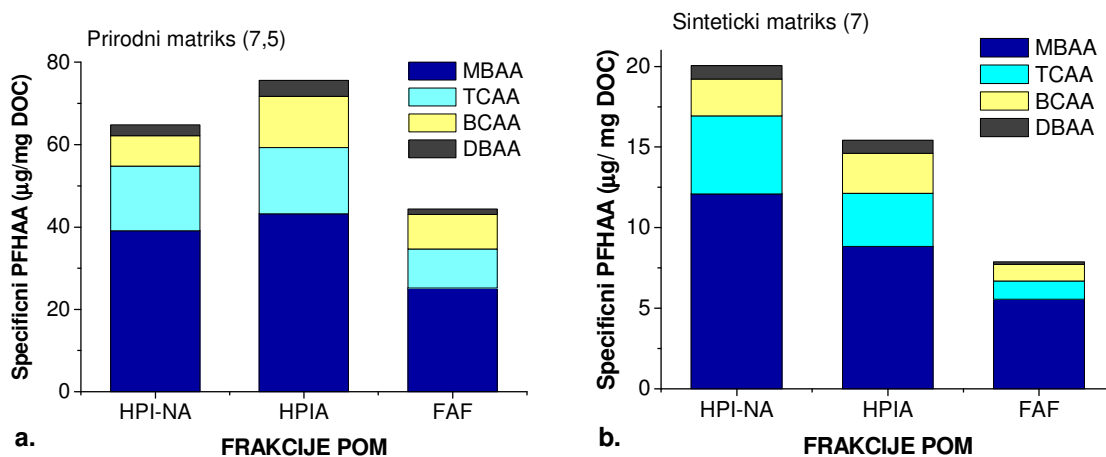


**Slika 53.** Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ )



**Slika 54.** Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ) na  $\text{pH } 10$

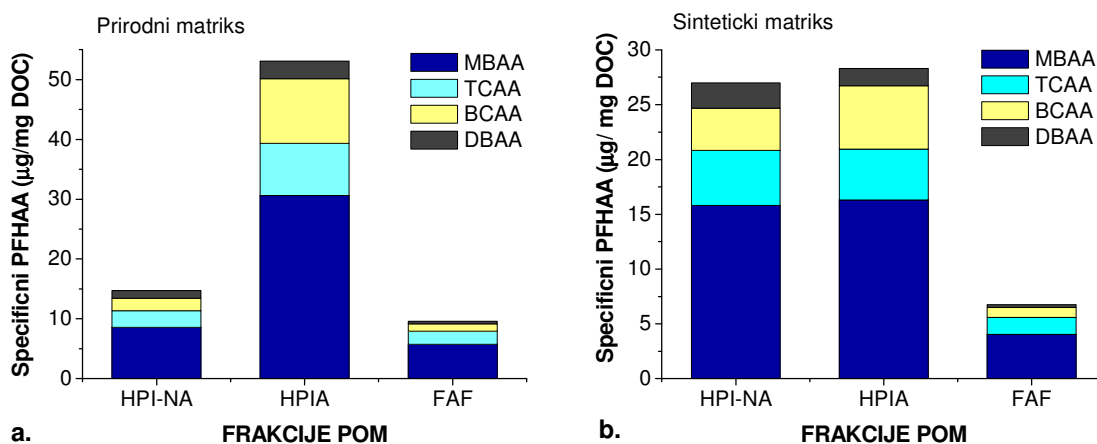
Nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u vodi bez korekcije  $\text{pH}$  specifični PFHAA prirodnog matriksa se povećao u svim frakcijama u odnosu na sirovu vodu (specifični PFHAA iznosi  $44,3 \text{ µg/mg DOC}$  za FAF,  $64,8 \text{ µg/mg DOC}$  za HPINA i  $75,6 \text{ µg/mg DOC}$  za HPIA) (slika 55a). Autori *Zhang i sar.* (2008) su ukazali na povećanje sadržaja jedinjenja sa karbonilnim funkcionalnim grupama i karboksilnih kiselina nakon katalizovane ozonizacije u vodi bez korekcije  $\text{pH}$ , što može biti uzrok porasta specifičnih PFHAA nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u odnosu na ozonizaciju.



**Slika 55.** Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ )

Povećanje pH vrednosti  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na pH 10 rezultovalo je smanjenjem specifičnog PFHAA svih frakcija u odnosu na sirovu vodu, i to za 7,84  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC (FAF), odn. za 15,4  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC (hidrofilna frakcija) (slika 56a). Poredeći oksidacione tretmane, samo je u baznoj sredini (pH 10) zabeleženo smanjenje sadržaja i reaktivnosti hidrofilnih jedinjenja i specifičnog PFHAA nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u odnosu na ozonizaciju. Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati verovatno posledica i sorpcije POM na površini katalizatora i oksidacije.

Kao i u slučaju prirodnog matriksa, reaktivniji prekursorski materijal HAA koji potiče iz sintetičkog matriksa je sadržan u hidrofilnoj frakciji (35,4 i 55,3  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC) u odnosu na hidrofobnu (7,87 i 9,56  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za FAF), pri čemu su više vrednosti za specifični PFHAA dobijene primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  na pH 10 (slike 55b i 56b).



**Slika 56.** Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa (3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC; 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 10

Utvrđeno je da ozonizacija u baznoj sredini na pH 10 može unaprediti smanjenje sadržaja prekursora HAA prisutnih u prirodnom matriksu (65%, primenom 1,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC) u odnosu na ozonizaciju u kiseloj sredini (pH 6). Primena  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u kiseloj, kao i u baznoj sredini (pH 10), rezultovala je efikasnijim smanjenjem sadržaja prekursora HAA (91%, primenom 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC sa 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ) u poređenju sa nekatalizovanom ozonizacijom. Dobijeni rezultati su posledica mehanizma oksidacije POM hidroksil radikalima generisanih iz ozona u prisustvu katalizatora, odnosno generisanim iz ozona u baznoj sredini. U slučaju sintetičkog matriksa uvođenje  $\text{TiO}_2$  u oksidacioni predtretman ozonom nije rezultovalo daljim smanjenjem PFHAA (do 85% u slučaju ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ ). Primena ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  rezultovala je u fluktuacijama specifičnog PFHAA svih frakcija POM, u zavisnosti od matriksa i pH. Generalno se može reći da je u slučaju prirodnog matriksa nakon oksidacionih tretmana glavni prekursorski materijal HAA sadržan u hidrofilnoj frakciji POM (prvenstveno HPIA), a u slučaju sintetičkog matriksa u hidrofobnoj frakciji (FAF).

### 6.3.2.3. Uticaj procesa ozonizacije i $TiO_2-O_3$ na sadržaj i strukturu prekursora haloacetonitrila

Ispitivanje uticaja procesa ozonizacije i  $TiO_2$ -katalizovane ozonizacije na sadržaj i strukturu prekursora HAN prisutnih u sirovoj vodi i rastvoru komercijalne HA vršeno je u vodi bez korekcije pH (7-7,5), kao i u kiseljoj (pH 6) i baznoj (pH 10) sredini (tabela 22).

**Tabela 22.** Ispitivanje uticaja pH vrednosti, doze ozona i  $TiO_2$  na sadržaj prekursora haloacetonitrila prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

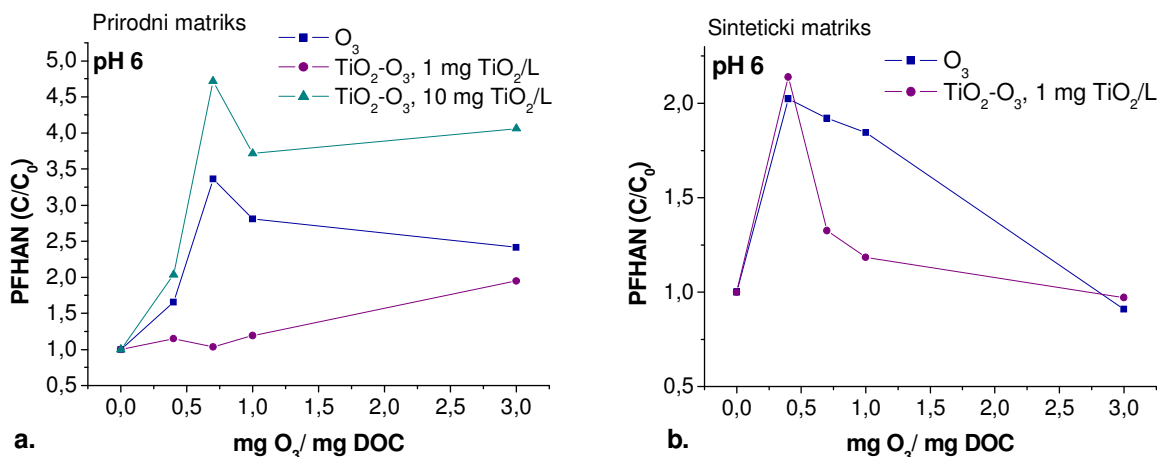
pH	Doza katalizatora (mg $TiO_2/L$ )	Doza ozona (mg $O_3/mg$ DOC)	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
			PFTCAN ( $\mu g/L$ )	PFDCAN ( $\mu g/L$ )	PFBCAN ( $\mu g/L$ )	PFDBAN ( $\mu g/L$ )	PFHAN ( $\mu g/L$ )	PFTCAN ( $\mu g/L$ )	PFDCAN ( $\mu g/L$ )	PFBCAN ( $\mu g/L$ )	PFDBAN ( $\mu g/L$ )	PFHAN ( $\mu g/L$ )
pH 7-7,5	0	0	<MDL	6,00	5,60	<MDL	11,6	<MDL	4,14	4,06	<MDL	8,20
pH 6	0	0,4	<MDL	4,27	14,9	<MDL	19,2	<MDL	6,40	10,2	<MDL	16,6
		0,7	<MDL	7,18	31,8	<MDL	39,0	<MDL	5,87	9,88	<MDL	15,8
		1,0	<MDL	7,63	24,9	<MDL	32,6	<MDL	10,5	4,63	<MDL	15,1
		3,0	<MDL	5,87	22,2	<MDL	28,1	<MDL	5,00	2,45	<MDL	7,45
	1	0,4	<MDL	3,10	10,0	<PQL	13,3	<MDL	10,2	7,34	<MDL	17,5
		0,7	<MDL	2,60	9,30	<PQL	12,0	<MDL	3,21	7,66	<MDL	10,9
		1,0	<MDL	3,20	10,6	<PQL	13,8	<MDL	1,47	8,24	<MDL	9,71
		3,0	<MDL	15,5	7,10	<MDL	22,6	<MDL	0,93	7,03	<MDL	7,96
	10	0,4	<MDL	7,10	16,3	<PQL	23,6	-	-	-	-	-
		0,7	<MDL	15,7	38,1	0,50	54,8	-	-	-	-	-
		1,0	<MDL	12,6	30,4	<PQL	43,1	-	-	-	-	-
		3,0	<MDL	12,5	34,6	<MDL	47,1	-	-	-	-	-
pH 7-7,5	0	0,4	<MDL	2,10	6,90	<MDL	9,00	<MDL	10,7	<MDL	<MDL	10,7
		0,7	<MDL	3,10	11,7	<MDL	14,8	<MDL	8,60	<MDL	<MDL	8,60
		1,0	<MDL	3,10	10,9	<MDL	14,0	<MDL	6,98	<MDL	<MDL	6,98
		3,0	<MDL	2,50	11,3	<MDL	13,9	<MDL	6,11	<MDL	<MDL	6,11
	1	0,4	<MDL	4,40	4,80	<MDL	9,20	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
		0,7	<MDL	3,70	3,90	<MDL	7,60	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
		1,0	<MDL	2,60	4,80	<MDL	7,40	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
		3,0	<MDL	1,10	5,40	<MDL	6,50	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
	10	0,4	<MDL	2,50	7,10	<MDL	9,60	-	-	-	-	-
		0,7	<MDL	2,00	7,60	<MDL	9,60	-	-	-	-	-
		1,0	<MDL	1,60	8,50	<MDL	10,1	-	-	-	-	-
		3,0	<MDL	1,60	6,30	<MDL	7,90	-	-	-	-	-
pH 10	0	0,4	<MDL	3,08	13,9	<MDL	17,0	<MDL	17,6	5,93	<MDL	23,5
		0,7	<MDL	2,24	5,71	<MDL	7,95	<MDL	10,4	3,18	<MDL	13,6
		1,0	<MDL	1,27	3,77	<MDL	5,04	<MDL	5,95	1,89	<MDL	7,84
		3,0	<MDL	1,87	8,73	<MDL	10,6	<MDL	4,68	1,81	<MDL	6,49
	1	0,4	<MDL	1,52	0,78	<MDL	2,27	<MDL	<MDL	10,5	<MDL	10,5
		0,7	<MDL	1,01	0,77	<MDL	1,77	<MDL	1,02	8,30	<MDL	9,32
		1,0	<MDL	0,50	0,99	<MDL	1,49	<MDL	0,93	7,02	<MDL	7,95
		3,0	<MDL	0,82	1,16	<MDL	1,98	<MDL	0,76	6,24	<MDL	7,00
	10	0,4	<MDL	1,60	2,10	<MDL	3,74	-	-	-	-	-
		0,7	<MDL	2,00	2,90	<MDL	4,96	-	-	-	-	-
		1,0	<MDL	1,70	4,00	<MDL	5,70	-	-	-	-	-
		3,0	<MDL	1,70	3,50	<MDL	5,20	-	-	-	-	-

MDL – granica detekcije metode



**Primenom procesa ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-katalizovane ozonizacije u kiseloj sredini (pH 6)** zabeleženo je povećanje sadržaja prekursora HAN u poređenju sa sirovom vodom. Povećanje sadržaja prekursora HAN je u najvećoj meri posledica povećanja sadržaja prekursora BCAN. Sadržaj prekursora HAN se u ozoniranoj vodi povećao za 7,60-16,5 µg/L (prirodni matriks, slika 57a), odnosno za 6,90-8,40 µg/L (sintetički matriks, slika 57b), u zavisnosti od primenjene doze ozona. Na osnovu prikazanih rezultata se može uočiti da doza ozona od 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC produkuje najveći sadržaj prekursorskog materijala HAN prisutnih u prirodnom matriksu (PFHAN iznosi 39,0 µg/L), odnosno 0,4 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u slučaju sintetičkog matriksa (PFHAN iznosi 16,6 µg/L).

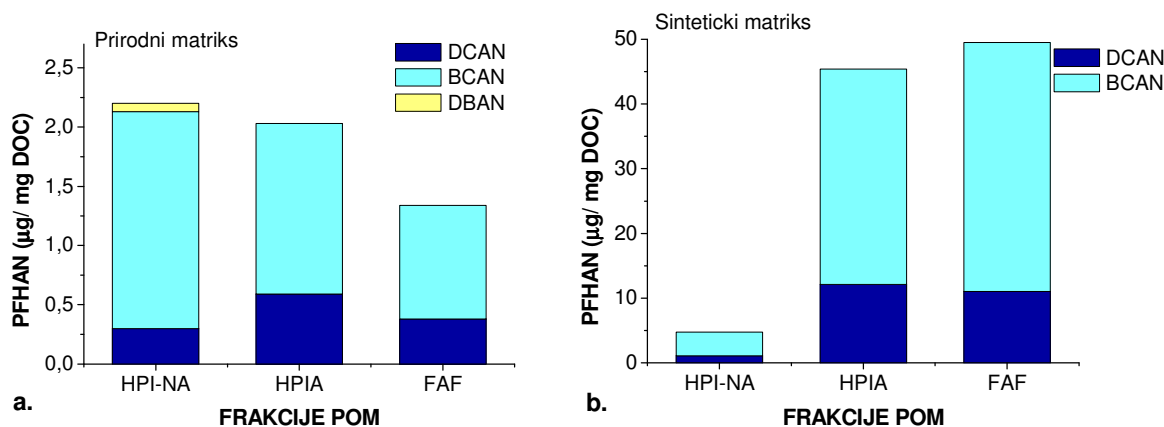
Ono što se u slučaju prirodnog matriksa može uočiti jeste da je TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija sa 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L oksidacioni tretman koji produkuje najmanji sadržaj prekursora HAN (PFHAN iznosi od 13,3-22,6 µg/L, u zavisnosti od primenjene doze ozona) u odnosu na ozonizaciju. TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces produkuje manje prekursorskog materijala u poređenju sa ozonizacijom i u slučaju sintetičkog matriksa, pri čemu je PFHAN smanjivan u odnosu na netretiranu vodu primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L i iznosi 7,96 µg/L.



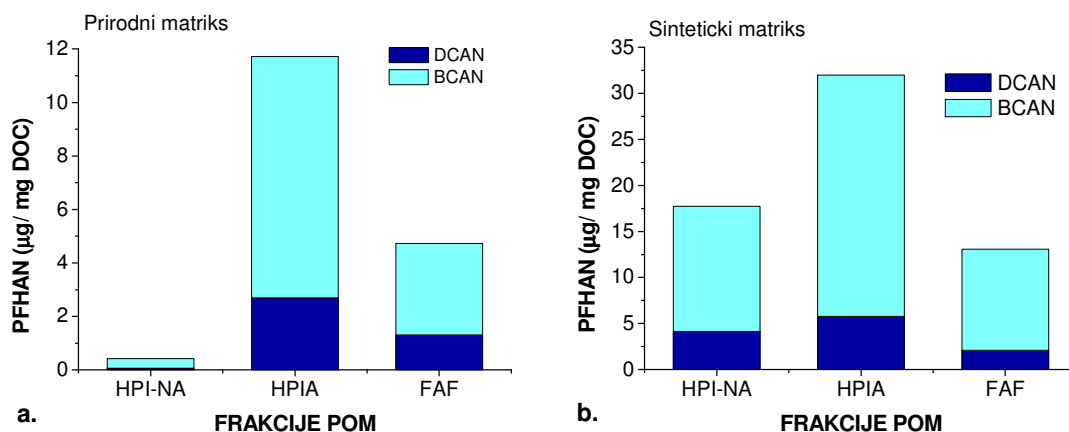
**Slika 57.** Promena sadržaja prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 6

Distribucija prekursora HAN ispitivanih matriksa nakon ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa na pH 6 prikazana je na slikama 58 i 59 i u tabelama P-9 i P-10 u Prilogu. Oksidacijom POM prirodnog matriksa ozonom, specifični PFHAN se smanjio u HPI-NA frakciji (sa 5,09 µg/mg DOC u sirovoj vodi na 2,02 µg/mg DOC u ozoniranoj vodi), a povećao u HPIA za 0,38 µg/mg DOC i FAF frakciji za 1,13 µg/mg DOC (slika 58a). Pri tome se može uočiti da reaktivnije prekursora HAN sadrži hidrofilna frakcija (4,23 µg/mg DOC) u odnosu na hidrofobnu (1,13 µg/mg DOC), odn. najveći doprinos formiranju haloacetonitrila prema autorima *Hu i sar. (2010)* daju hidrofilna jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže azot.

Oksidacijom rastvora komercijalne HA došlo je do povećanja vrednosti specifičnog PFHAN u odnosu na netretiranu vodu. Pri tom se može uočiti da doprinos formiranju HAN daju i hidrofobna frakcija (49,5 µg/mg DOC) i hidrofilna frakcija (50,1 µg/mg DOC) (slika 58b).



**Slika 58.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ) na pH 6



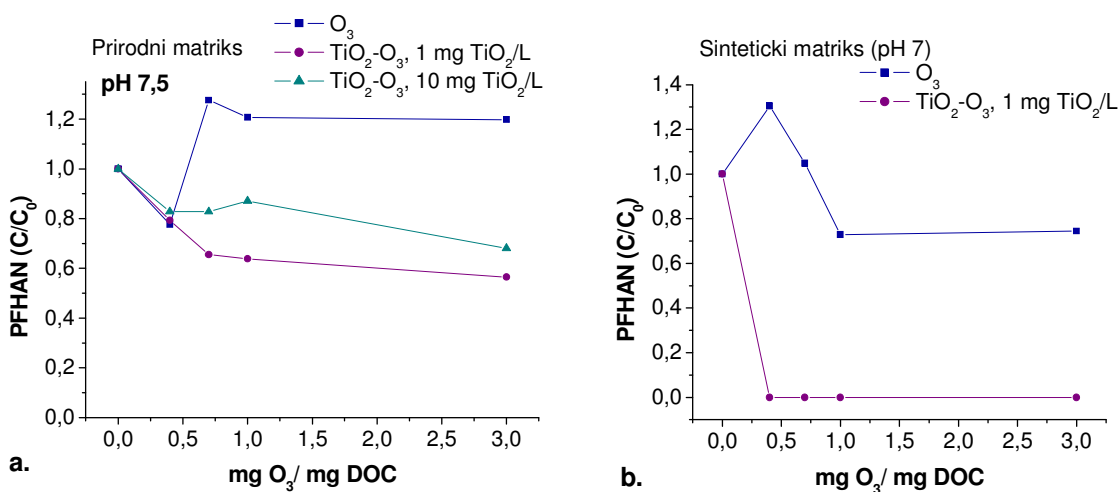
**Slika 59.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 6

Nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa specifični PFHAN hidrofilne frakcije prirodnog matriksa se znatno povećao u poređenju sa ozonizacijom i iznosi  $12,1 \text{ µg/mg DOC}$ , što može biti posledica većeg stepena oksidacije organske materije u prisustvu hidroksil radikala i formiranja jedinjenja hidrofilnog karaktera koja u svojoj strukturi sadrže azot i reaktivne su sa hlorom (npr. aminokiseline). Reaktivnost prekursora HAN frakcije fulvinske kiseline nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  nije se promenila u značajnijoj meri u odnosu na ozonizaciju, pri čemu specifični PFHAN za FAF iznosi  $4,72 \text{ µg/mg DOC}$  (slika 59a).

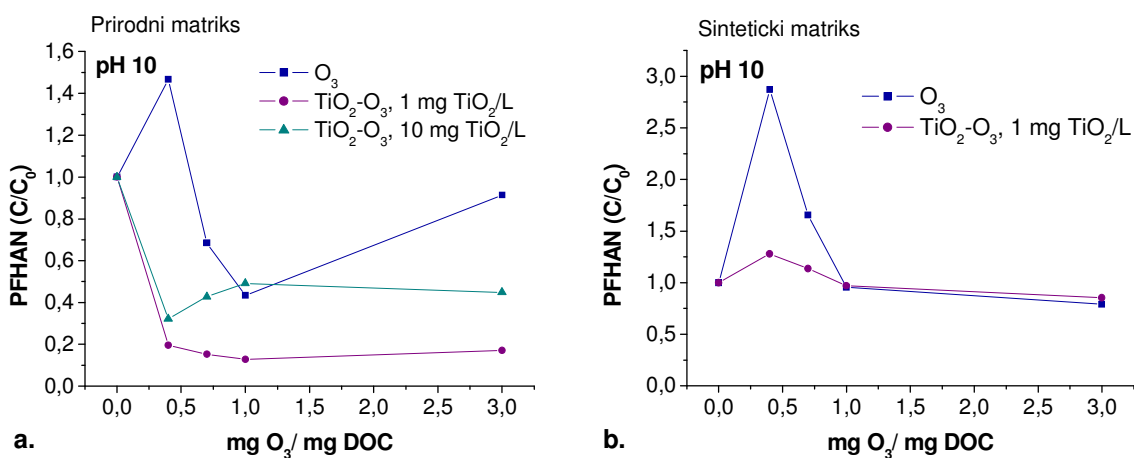
U slučaju sintetičkog matriksa nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa nije zabeležena značajnija promena specifičnog PFHAN hidrofilne frakcije u odnosu na ozonizaciju ( $49,7 \text{ µg/mg DOC}$ ), dok je specifični PFHAN FAF frakcije smanjen i iznosi  $13,1 \text{ µg/mg DOC}$  (slika 59b).

**Ozonizacijom POM prirodnog matriksa u slabo baznoj i baznoj sredini (pH 7,5 i 10)** uočene su fluktacije u sadržaju prekursorskog materijala HAN, pri čemu je PFHAN iznosio 5,40-17,0  $\mu\text{g/L}$ , u zavisnosti od pH i primenjene doze ozona. Ozonizacijom u vodi bez korekcije pH, smanjenje sadržaja prekursora HAN u odnosu na sirovu vodu postignuto je samo primenom 0,4 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ , pri čemu je PFHAN u ozoniranoj vodi iznosio 9,00  $\mu\text{g/L}$  (slika 60a), dok je ozonizacijom na pH 10 sadržaj prekursora HAN smanjen primenom 0,7-3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ , pri čemu su vrednosti za PFHAN bile 5,04-10,6  $\mu\text{g/L}$  (slika 61a).

U slučaju sintetičkog matriksa, povećanje doze ozona je rezultovalo smanjenjem PFHAN (za 21 i 25% na pH 7,5 i 10, redom, primenom 1,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ) (slike 60b i 61b). Autori *Bekbolet i sar. (2005)* su takođe nakon ozonizacije uočili smanjenje, odn. povećanje sadržaja prekursora HAN, a u zavisnosti od karakteristika sirove vode, što je u skladu sa dobijenim rezultatima.



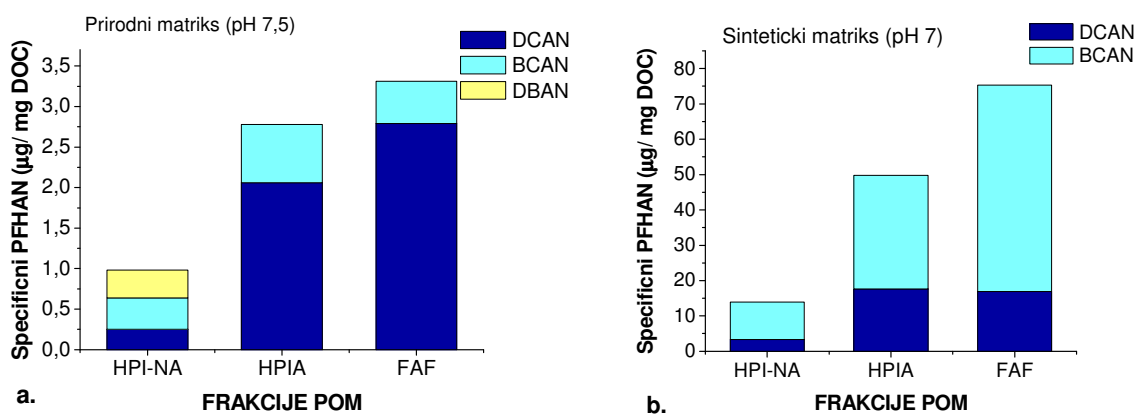
**Slika 60.** Promena sadržaja prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$



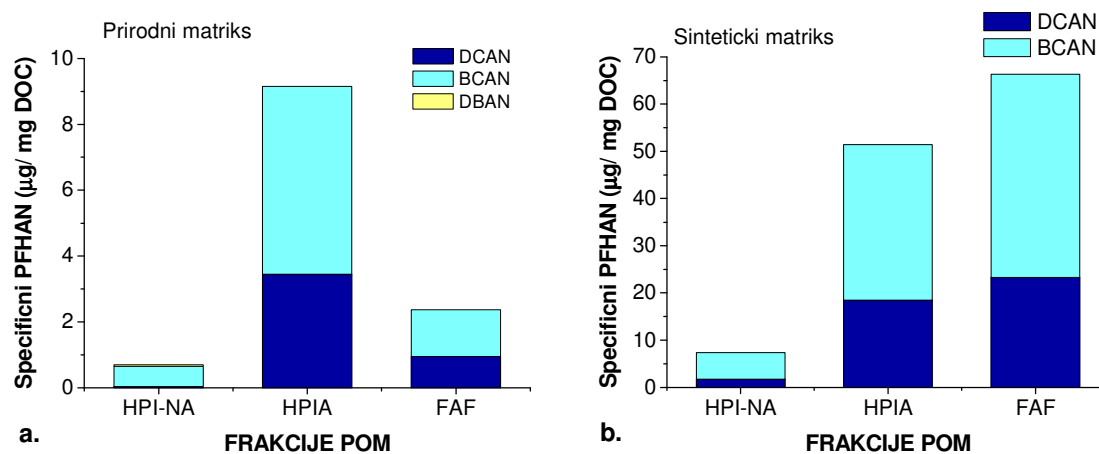
**Slika 61.** Promena sadržaja prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  na pH 10

Primenom ozonizacije u kombinaciji sa 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L postignuto je smanjenje sadržaja prekursora HAN ispitivanih matriksa u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. U slučaju prirodnog matriksa PFHAN iznosi 1,98-9,20 µg/L, u zavisnosti od doze ozona i pH. Prekursori HAN koji potiču iz sintetičkog matriksa potpuno su uklonjeni katalizovanom ozonizacijom na pH 7, dok se primenom TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na pH 10 sadržaj prekursora HAN promenio za svega 2,3 µg/L u odnosu na netretiranu vodu. Distribucija prekursora HAN ispitivanih matriksa nakon ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa prikazana je na slikama 62-65.

Oksidacijom POM prirodnog matriksa ozonom na pH 7,5 (slike 62a i 63a), specifični PFHAN se nije promenio u značajnijoj meri (3,31 µg/mg DOC u ozoniranoj vodi u odnosu na 3,69 µg/mg DOC u sirovoj vodi), dok je u hidrofilnoj frakciji smanjen za 2,98 µg/mg DOC. Ozonizacijom na pH 10 specifični PFHAN se smanjio u hidrofobnoj frakciji za 1,32 µg/mg DOC, a povećao u hidrofilnoj frakciji za 3,12 µg/mg DOC u odnosu na sirovu vodu. Pri tome se može uočiti da hidrofilna frakcija, prvenstveno HPIA, sadrži najreaktivnije prekursore HAN. Može se pretpostaviti da je u ovoj frakciji zastupljen najveći sadržaj aminokiselina reaktivnih sa hlorom, koje prema *Hu i sar. (2010)* predstavljaju osnovni prekursorski materijal HAN.



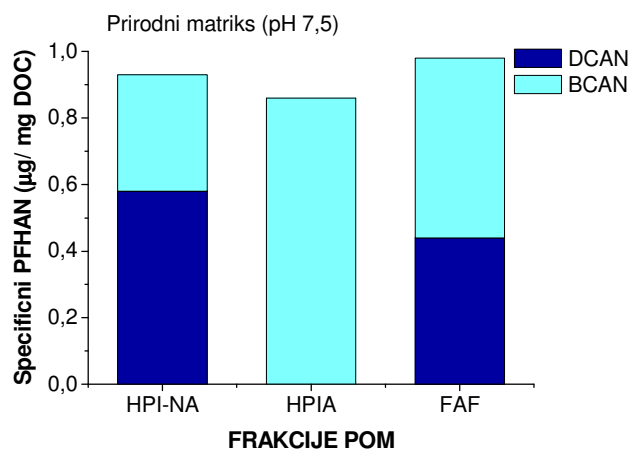
**Slika 62.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC)



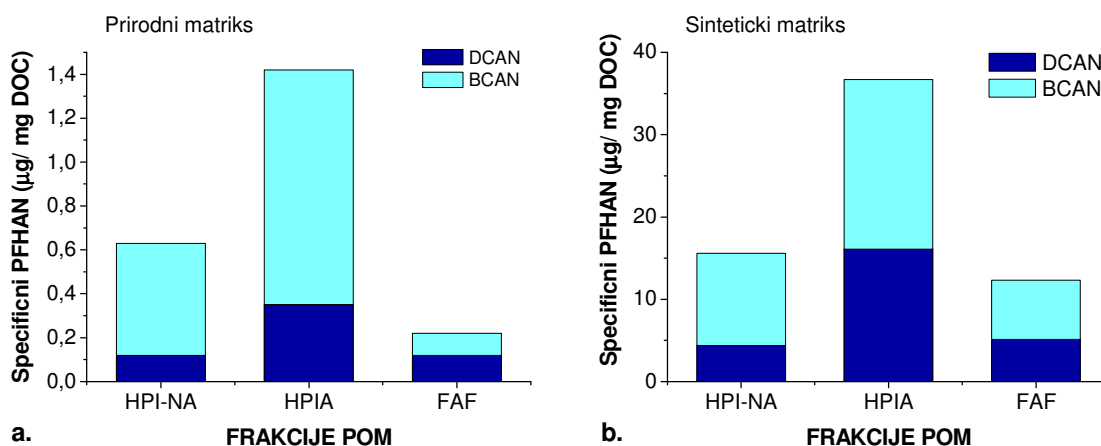
**Slika 63.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) na pH 10

Za razliku od prirodnog matriksa, oksidacijom rastvora komercijalne HA ozonom došlo je do povećanja vrednosti specifičnog PFHAN svih frakcija u odnosu na netretiranu vodu. Pri tom se može uočiti da doprinos formiranju HAN daju i hidrofobna frakcija (66,3 i 75,3  $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ ) i hidrofilna frakcija (58,8 i 63,7  $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ ). Veće vrednosti za specifični PFHAN izmerene su u vodi ozoniranoj na pH 10. Nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini specifični PFHAN hidrofilne frakcije prirodnog matriksa se smanjio u poređenju sa ozonizacijom. Specifični PFHAN nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini za hidrofilnu frakciju iznosi oko 2  $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ , a za hidrofobnu  $< 1 \mu\text{g}/\text{mg DOC}$ .

Prekursori HAN sintetičkog matriksa su u potpunosti uklonjeni primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na pH 7,5. U vodi nakon  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije na pH 10 glavni prekursori HAN sadržani su u hidrofilnoj frakciji (52,3  $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ ) u odnosu na hidrofobnu (12,3  $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ ).



**Slika 64.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom matriksu nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa (3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ; 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ )



**Slika 65.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa (3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ; 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 10

Utvrđeno je da tokom oksidacionih tretmana ispitivanih matriksa, primenom ozonizacije i  $TiO_2-O_3$  procesa može doći do povećanje sadržaja prekursora HAN (u zavisnosti od pH i primenjene doze ozona) u poređenju sa netretiranom vodom. Pri tom,  $TiO_2-O_3$  proces proizvodi manji sadržaj prekursora HAN u poređenju sa ozonizacijom, što je od velikog značaja ako se uzme u obzir značaj HAN i njihova klasifikacija u visoko prioritetne „DBP u razvoju“.  $TiO_2-O_3$  proces u baznoj sredini se pokazao kao najefikasniji za smanjenje sadržaja prekursora HAN (87%, primenom 0,4 mg  $O_3$ /mg DOC sa 1,0 mg  $TiO_2$ /L na pH 10) u poređenju sa ozonizacijom (do 55%). Rezultati frakcionisanja su ukazali da su nakon oksidacije organskih materija prirodnog matriksa prekursori HAN sadržani u najvećoj meri u hidrofilnoj frakciji (prvenstveno HPIA), dok u slučaju sintetičkog matriksa doprinose formiranju HAN daju i hidrofobna i hidrofilna jedinjenja u približno istom stepenu.

#### **6.3.2.4. Uticaj procesa ozonizacije i $TiO_2-O_3$ na sadržaj i strukturu prekursora hlorpikrina i haloketona**

Ispitivanje uticaja procesa ozonizacije i  $TiO_2$ -katalizovane ozonizacije na sadržaj i strukturu prekursora hlorpikrina i haloketona koji potiču iz sirove vode i rastvora komercijalne HA vršeno je u vodi bez korekcije pH (7-7,5), kao i u kiseljoj (pH 6) i baznoj (pH 10) sredini (tabela 23).

Prekursori CP u prirodnom i sintetičkom matriksu nisu detektovani. Oksidacija POM prirodnog matriksa primenom ozona i  $TiO_2-O_3$  procesa pri svim ispitivanim pH, rezultovala je formiranjem prekursorskog materijala hlorpikrina. Uočene su fluktuacije u PFCP u ozoniranoj vodi, koji u zavisnosti od primenjene doze ozona od 0,3 mg  $O_3$ /mg DOC na pH (6-10) iznosi 0,46-14,9  $\mu$ g/L.

Kao i u slučaju haloacetonitrila, i u slučaju hlorpikrina  $TiO_2$ -katalizovana ozonizacija sa 1,0 mg  $TiO_2$ /L je oksidacioni tretman koji proizvodi manje prekursora CP u odnosu na ozonizaciju. Najmanji sadržaj prekursora CP u ozoniranoj vodi, kao i u vodi nakon  $TiO_2-O_3$  procesa je detektovan u baznoj sredini (pH 10), primenom 0,4 mg  $O_3$ /mg DOC u kombinaciji sa 1,0 mg  $TiO_2$ /L.

Za razliku od prirodnog matriksa, oksidacija rastvora komercijalne huminske kiseline ozonom ne proizvodi prekursore hlorpikrina, što je u skladu sa zapažanjima autora *Bekbolet i sar.* (2005). Međutim, primena  $TiO_2-O_3$  procesa je rezultovala formiranjem prekursora CP (PFCP se u zavisnosti od pH i primenjene doze ozona povećava i iznosi 1,37-2,70  $\mu$ g/L), što može biti posledice povećane produkciji hidroksil radikala u prisustvu katalizatora i većeg stepena oksidacije huminske kiseline do hidrofilnih struktura.

Distribucija prekursora hlorpikrina i haloketona ispitivanih matriksa nakon ozonizacije i  $TiO_2-O_3$  procesa prikazana je na slikama 66-71 i u tabelama P-11 i P-12 u Prilogu.

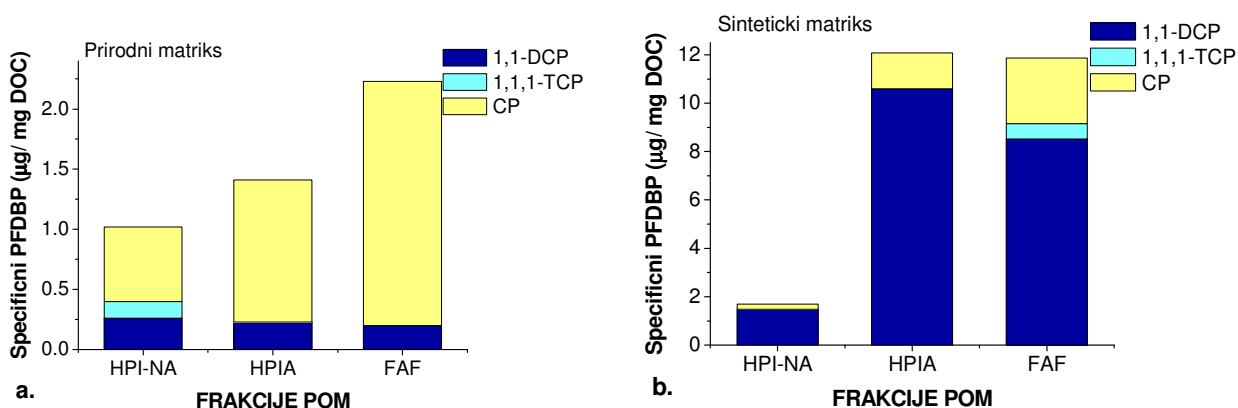
**Tabela 23.** Ispitivanje uticaja pH vrednosti, doze ozona i TiO<sub>2</sub> na sadržaj prekursora hlorpikrina i haloketona koji potiču iz prirodnog i sintetičkog matriksa

pH	Doza katalizatora (mg TiO <sub>2</sub> /L)	Doza ozona (mgO <sub>3</sub> /mg DOC)	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
			PFDCP (µg/L)	PFTCP (µg/L)	PFHK (µg/L)	PFCP (µg/L)	PFDCP (µg/L)	PFTCP (µg/L)	PFHK (µg/L)	PFCP (µg/L)
pH 7-7,5	0	0	46,4	0,57	47,0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
pH 6	0	0,4	1,96	0,87	2,83	3,85	1,43	<MDL	1,43	<MDL
		0,7	10,1	5,26	15,4	14,9	2,51	<MDL	2,51	<MDL
		1,0	7,55	3,00	10,6	10,2	19,4	<MDL	19,4	<MDL
		3,0	0,84	0,57	1,41	6,89	23,1	<MDL	23,1	<MDL
	1	0,4	6,10	1,20	4,30	1,75	1,46	<MDL	1,46	1,67
		0,7	8,40	1,10	9,50	1,39	2,16	<MDL	2,16	1,83
		1,0	9,70	1,00	1,07	1,82	4,18	<MDL	4,18	1,92
		3,0	<MDL	<MDL	<MDL	0,47	5,01	<MDL	5,01	2,60
	10	0,4	5,10	2,20	7,30	4,66	-	-	-	-
		0,7	0,90	1,80	2,70	19,4	-	-	-	-
		1,0	0,60	1,70	2,30	20,5	-	-	-	-
		3,0	1,00	1,50	2,50	12,2	-	-	-	-
pH 7-7,5	-	0,4	7,10	6,30	13,4	0,90	1,13	<MDL	1,13	<MDL
		0,7	8,70	6,90	15,6	2,01	1,15	<MDL	1,15	<MDL
		1,0	4,01	3,30	7,30	2,60	2,14	<MDL	2,14	<MDL
		3,0	3,70	3,20	6,90	4,01	2,31	<MDL	2,31	<MDL
	1	0,4	<MDL	0,80	0,80	0,47	<PQL	<MDL	<MDL	1,37
		0,7	<MDL	0,40	0,40	0,55	<PQL	<MDL	<MDL	1,80
		1,0	<MDL	<MDL	<MDL	0,67	<PQL	<MDL	<MDL	2,00
		3,0	<PQL	<MDL	<PQL	0,57	<PQL	<MDL	<MDL	2,02
	10	0,4	<MDL	0,60	0,60	0,46	-	-	-	-
		0,7	<MDL	0,40	0,40	0,62	-	-	-	-
		1,0	<MDL	0,30	0,30	0,75	-	-	-	-
		3,0	<MDL	<MDL	<MDL	0,56	-	-	-	-
pH 10	-	0,4	19,8	6,91	26,7	0,72	1,04	<MDL	1,04	<MDL
		0,7	4,79	3,56	8,35	0,99	1,54	<MDL	1,54	<MDL
		1,0	3,00	2,75	5,75	1,17	2,08	<MDL	2,08	<MDL
		3,0	4,02	4,00	8,02	1,88	2,51	<MDL	2,51	<MDL
	1	0,4	1,80	1,10	2,90	0,52	<PQL	<MDL	<MDL	2,18
		0,7	1,10	0,50	1,60	0,46	<PQL	<MDL	<MDL	2,33
		1,0	0,20	0,40	0,60	<PQL	<PQL	<MDL	<MDL	2,47
		3,0	<MDL	<MDL	<MDL	<PQL	<PQL	<MDL	<MDL	2,70
	10	0,4	<MDL	0,50	0,50	<PQL	-	-	-	-
		0,7	<MDL	0,70	0,70	0,60	-	-	-	-
		1,0	1,20	0,40	1,60	0,80	-	-	-	-
		3,0	<MDL	0,30	0,30	<PQL	-	-	-	-

MDL – granica detekcije metode

PQL – granica kvantitacije metode

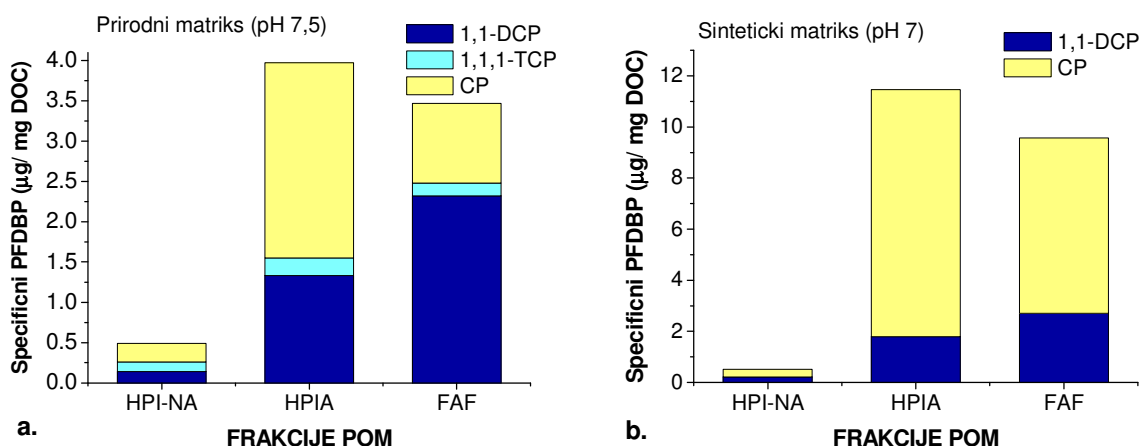




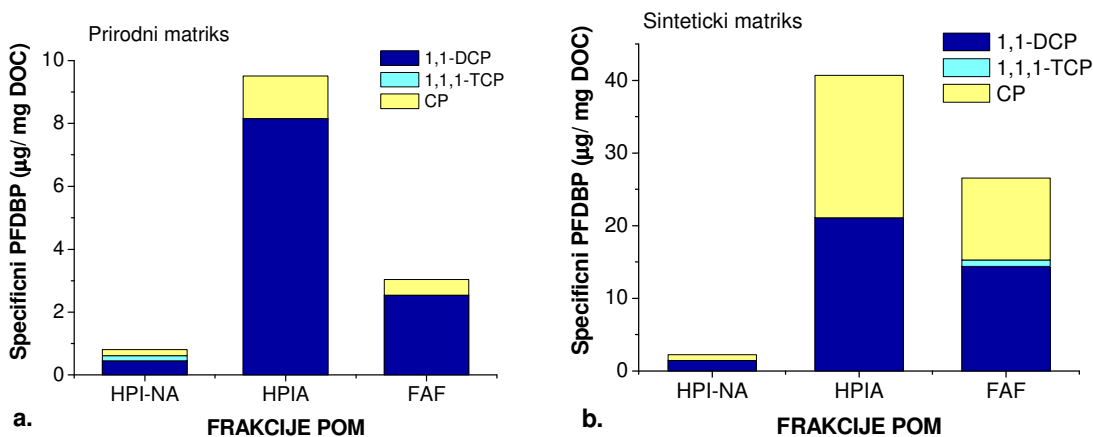
**Slika 66.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom u (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) na pH 6

Kao što je već navedeno, primena oksidacionog tretmana ozonom rezultovala je formiranjem prekursora CP ispitivanih matriksa i prekursora HK u slučaju sintetičkog matriksa. U zavisnosti od pH, specifični PFPCP u frakcijama ozonirane podzemne vode iznosi 0,50-2,03 µg/mg DOC za FAF, a u hidrofilnoj frakciji 0,20-0,62 µg/mg DOC (HPI-NA) i 1,18-2,42 µg/mg DOC (HPIA). Pri tome su najniže vrednosti specifičnog PFPCP postignute su na pH 10 (slike 66-68). Nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa, sadržaj prekursorskog materijala hlorpikrina je smanjen u odnosu na sadržaj prekursora CP nakon ozonizacije i zastupljen je samo u hidrofilnoj frakciji (0,12-0,30 µg/mg DOC za HPI-NA) (slike 69-71).

Prekursorski materijal CP je u ozoniranoj vodi sintetičkog matriksa najviše zastupljen u hidrofobnoj frakciji i iznosi 2,70-11,3 µg/mg DOC (FAF), dok PFPCP u hidrofilnoj frakciji iznosi 0,22-0,79 µg/mg DOC (HPI-NA) i 1,47-9,67 µg/mg DOC (HPIA) (slike 66-68b). Za razliku od prirodnog matriksa, niže vrednosti za specifični PFPCP zabeležene su u vodi ozoniranoj na pH 6. Nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa može se uočiti smanjenje specifičnog PFPCP u odnosu na ozoniranu vodu, pri čemu su reaktivniji prekursori CP zastupljeni u hidrofilnoj frakciji (0,20-3,92 µg/mg DOC) u pređenju sa hidrofobnom (0,28-0,89 µg/mg DOC) (slike 69-71b).

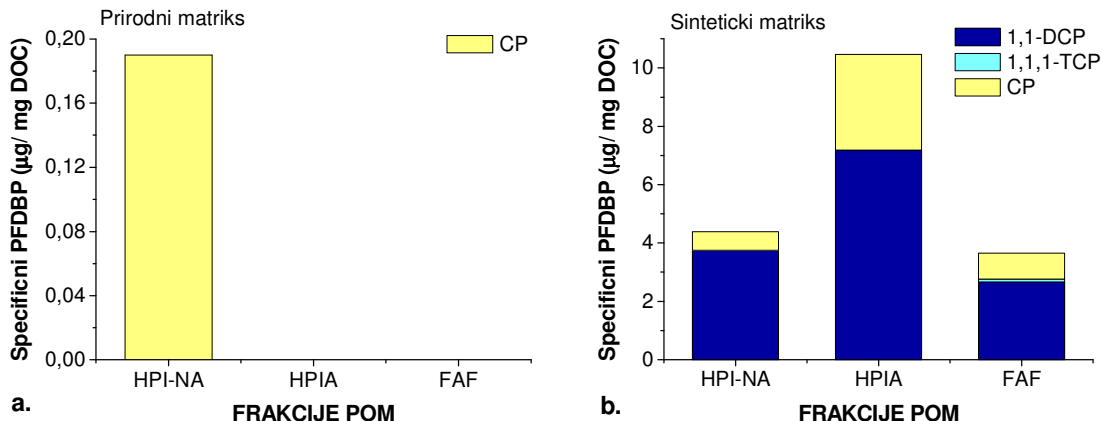


**Slika 67.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC)

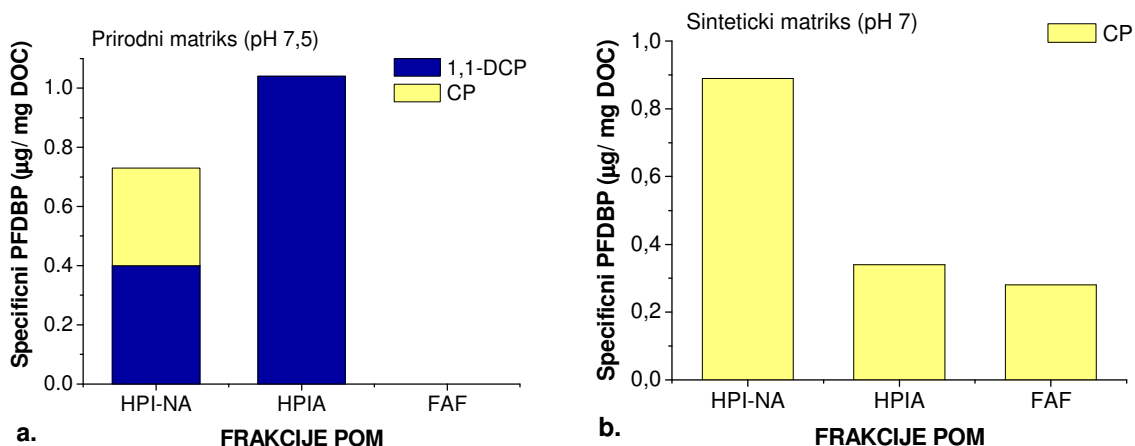


**Slika 68.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon ozonizacije (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) na pH 10

Prekursori haloketona (1,1,1-TCP i 1,1-DCP) detektovani su samo u prirodnom matriksu, pri čemu je PFHK iznosio 47,0 μg/L. Sadržaj prekursora haloketona se nakon oksidacionih tretmana smanjuje u odnosu na sirovu vodu, pri čemu se TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces pokazao kao nešto efikasniji u pogledu smanjenja njihovog sadržaja (PFHK opada za 77-100%) u poređenju sa ozonizacijom (PFHK opada za 67-97%). Pri tome je najefikasnije uklanjanje prekursora HK postignuto je primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u kombinaciji sa 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L, pri svim ispitivanim pH. U slučaju sintetičkog matriksa, ozonizacija i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> proces u baznoj sredini produkuje najmanji sadržaj prekursora HK. PFHK se nakon ozonizacije se povećava u odnosu na netretiranu vodu i iznosi oko 3 μg/L, dok TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija u baznoj sredini ne produkuje prekursora HK.



**Slika 69.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $TiO_2-O_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg } TiO_2/L$ ) na pH 6

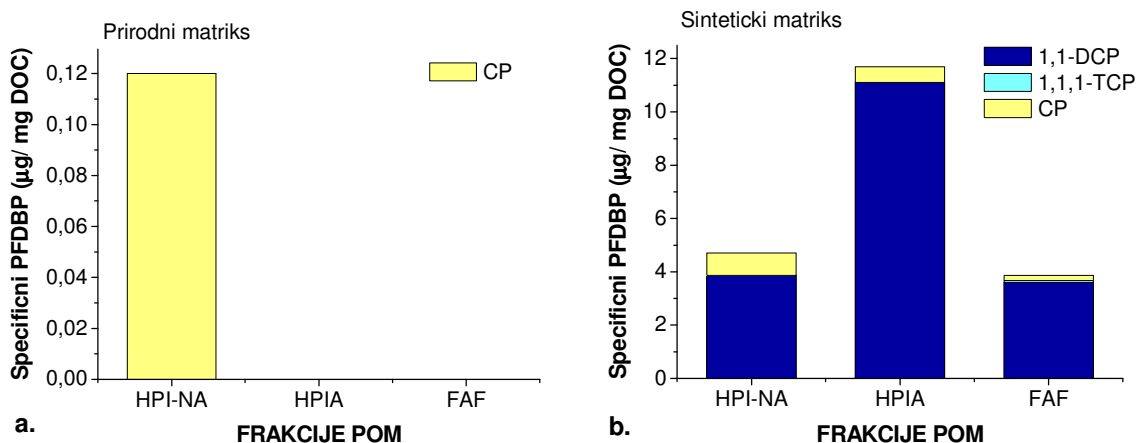


**Slika 70.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $TiO_2-O_3$  procesa ( $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ;  $1,0 \text{ mg } TiO_2/L$ )

Nakon ozonizacije u kiseljoj sredini (pH 6) uočeno je blago smanjenje sadržaja prekursora HK koji potiču iz prirodnog matriksa u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi ( $1,48 \text{ µg/mg DOC}$ ), pri čemu je prekursorski matrijal HK zastupljen najvećim delom u hidrofilnoj frakciji ozonirane vode ( $0,63 \text{ µg/mg DOC}$ ) (slike 66-68a). Prekursori HK se nakon  $TiO_2-O_3$  procesa potpuno uklanjaju. Porast pH vrednosti ozonizacije rezultovao je i povećanjem specifičnog PFDP hidrofilne frakcije ( $1,81-8,77 \text{ µg/mg DOC}$ ) i hidrofobne frakcije ( $2,48-2,54 \text{ µg/mg DOC}$ ) (slike 69-71a).

Prekursori HK se formiraju oksidacijom POM sintetičkog matriksa primenom ozonizacije i  $TiO_2-O_3$  procesa. Specifični PFHK u ozoniranoj vodi iznosi:  $12,1-22,6 \text{ µg/mg DOC}$  za hidrofilnu

frakciju, odn. 9,16-15,3  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za hidrofobnu frakciju (slike 66-68b), dok se nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa smanjuje i iznosi do 15,0  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za hidrofilnu frakciju, odn. do 2,76  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za hidrofobnu frakciju (slike 69-71b). Pri tome se može uočiti da primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u vodi bez korekcije pH (7-7,5) nije došlo do formiranja prekursora HK.



**Slika 71.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa (3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC; 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ) na pH 10

Prekursori CP ispitivanih matriksa se formiraju nakon oksidacionih tretmana ozonom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom. U slučaju prirodnog matriksa,  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  se pokazao kao proces koji produkuje manji sadržaj prekursora CP u poređenju sa ozonizacijom, što može biti posledica većeg stepena oksidacije prekursorskog materijala CP u prisustvu slobodnih radikala. U slučaju sintetičkog matriksa koji je hidrofobniji u odnosu na prirodni, situacija je obrnuta. Za smanjenje sadržaja prekursora HK  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  se pokazao efikasnijim u poređenju sa ozonizacijom.

Nakon ozonizacije, distribucija specifičnog PFCP je približno jednaka u hidrofobnoj i hidrofilnoj frakciji, dok se nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa povećava u hidrofilnoj frakciji. Nakon oksidacionih tretmana, hidrofilna frakcija sadrži najreaktivniji prekursorski materijal CP i HK, odnosno najveći specifični PFCP i PFHK koji se smanjuje nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u odnosu na ozoniranu vodu.

### 6.3.4. Ozonizacija i $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ u kiseloj i baznoj sredini –poređenje uticaja procesa na sadržaj i strukturu POM

Akcentat prethodnih poglavlja (6.3.1 i 6.3.2) je bio na ispitivanju uticaja ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na sadržaj ukupnih organskih materija i specifičnih prekursora DBP, imajući u vidu nedovoljnu istraženost katalizovane ozonizacije u ovoj oblasti. U ovom poglavlju biće sumirani rezultati prethodnih poglavlja sa aspekta poređenja efikasnosti ovih procesa u kiseloj i baznoj sredini na sadržaj i strukturu POM.

Najveći stepen smanjenja sadržaja DOC ispitivanih matriksa ozonizacijom postignut je u vodi bez korekcije pH (pH 7-7,5), primenom 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC (za 25% u slučaju prirodnog, od. za 48% u slučaju sintetičkog matriksa).  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces je unapredio smanjenje sadržaja DOC u odnosu na ozonizaciju samo u slučaju prirodnog matriksa i to: u kiseloj sredini, na pH 6 (za 18%) i u vodi bez korekcije pH (za 30%).

Pri svim pH vrednostima ozonizacijom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom postignuta je potpuna oksidacija huminske kiseline do fulvinske kiseline i hidrofилnih jedinjenja. Sa povećanjem pH vrednosti sredine povećava se udeo, odnosno distribucija rastvorenog organskog ugljenika u hidrofилnoj frakciji (od 65-86%) ozonirane vode. Distribucija DOC nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa pri svim pH vrednostima je oko 70% u hidrofилnoj frakciji. U slučaju sintetičkog matriksa, udeo hidrofилne frakcije ozonirane vode je veći u baznoj sredini (oko 90%), dok je nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini jednaka distribucija DOC u hidrofилnoj i hidrofobnoj frakciji (oko 50%).

Dobijeni rezultati ukazuju na različite mehanizme oksidacije POM prisutnih u prirodnom matriksu, u kome je dominantna frakcija fulvinske kiseline i POM iz komercijalne HA, kao i na uticaj matriksa. Ozonizacija POM u kiseloj sredini se odigrava molekulskim ozonom, jer je generisanje slobodnih radikala pri ovim uslovima sredine limitirano. Ozonizacija POM u baznoj sredini podrazumeva oksidaciju ozonom i hidroksil radikalima generisanim iz ozona usled prisustva veće količine hidroksidnih jona pri ovim uslovima sredine, što je i rezultovalo povećanjem udela DOC u hidrofилnoj frakciji.

Efikasnije smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim, kao i drugačiji mehanizam oksidacije organskih materija u prisustvu katalizatora usled uticaja matriksa, odrazio se i na sadržaj i reaktivnost prekursorskog materijala DBP.

Najveći stepen smanjenja sadržaja prekursora THM i HAA prirodnog matriksa ozonizacijom postignut je u baznoj sredini (pH 10), primenom 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC (73% smanjenja PFTHM i 68% PFHAA), usled mehanizma oksidacije POM ozonom i hidroksil radikalima.  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces je unapredio smanjenje sadržaja prekursora THM u odnosu na ozonizaciju samo u slučaju prirodnog matriksa i to: u kiseloj sredini (pH 6) i baznoj sredini (pH 10) (do 94% smanjenja PFTHM odn. 92% smanjenja PFHAA). U slučaju sintetičkog matriksa, ozonizacije je pri svim pH vrednostima efikasniji proces za uklanjanje prekursora THM i HAA (PFTHM smanjen za 99%, a PFHAA za 88%), dok se efikasnost  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  pri različitim pH se ne razlikuje u značajnijoj meri.

Glavni prekursorski materijal THM i HAA prirodnog matriksa u ozoniranoj vodi čine hidrofилna jedinjenja, a u slučaju sintetičkog matriksa hidrofobne strukture fulvinske kiseline. Posledica smanjenja sadržaja prekursora THM prirodnog matriksa  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom u odnosu na ozonizaciju jeste smanjenje sadržaja reaktivnih hidrofилnih prekursora. Sa druge strane, uzrok povećanja sadržaja prekursora THM i HAA sintetičkog matriksa  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom u odnosu na ozonizaciju jeste povećanje sadržaja reaktivnih hidrofилnih prekursora. Dobijeni rezultati jasno ukazuju da su prekursori najzastupljenijih DBP, THM i HAA, ne samo hidrofobne aromatične

structure, već i njihovi oksidacioni produkti, odnosno hidrofilna jedinjenja sa visokim sadržajem polarnih i kiselih funkcionalnih grupa.

Prekursorski materijal semivolatilnih DBP: HAN, CP i HK se drugačije ponaša tokom oksidacionig tretmana u poređenju sa najviše zastupljenim THM i HAA. Smanjenje sadržaja prekursora HAN ozonizacijom postignuto je samo u baznoj sredini na pH 10 (PFHAN prirodnog matriksa smanjen do 57%, a sintetičkog do 21%).  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces pri pH 6 produkuje manje prekursora HAN u poređenju sa ozonizacijom, dok je bazna sredina pogodnija za smanjenje sadržaja prekursora HAN (PFHAN smanjen do 87% za prirodni matriks, a u slučaju sintetičkog prekursori HAN su potpuno uklonjeni). Pri tom, glavni prekursorski materijal HAN ispitivanih matriksa nakon oksidacionih tretmana čine hidrofilna jedinjenja.

Oksidacija POM prirodnog matriksa ozonom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom najvećim delom rezultuje formiranjem prekursora hlorpikrina, dok u slučaju sintetičkog matriksa samo  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces produkuje prekursore CP. Poredeći oksidacione tretmane, pri svim pH vrednostima  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  je proces koji produkuje manji sadržaj CP u poređenju sa ozonizacijom u slučaju prirodnog matriksa. Najreaktivniji prekursori CP ispitivanih matriksa nakon oksidacionih tretmana su hidrofilna jedinjenja.

Prekursorski materijal HK prirodnog matriksa se nakon oksidacionih tretmana smanjuje u poređenju sa sirovom vodom pri svim pH vrednostim, dozama ozona i katalizatora (67-100%). Ozonizacija POM u slučaju sintetičkog matriksa vodi formiranju novog prekursorskog materijala HK. Prekursorski materijal HK ispitivanih matriksa u ozoniranoj vodi čine i hidrofobna i hidrofilna jedinjenja, dok u uzorcima nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa najreaktivnije prekursore HK sadrži hidrofilna frakcija. Posledica veće efikasnosti  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa je smanjenje sadržaja reaktivnih hidrofilnih prekursora i uklanjanje hidrofobnih prekursora HK u poređenju sa ozonizacijom.

*Dobijeni rezultati ukazuju da katalizovanje procesa ozonizacije može poboljšati uklanjanje kako ukupnih organskih materija, tako i specifičnih prekursora DBP u poređenju sa ozonizacijom. Primenom oksidacionih tretmana, frakcija huminske kiseline je u potpunosti oksidovana do fulvinske kiseline i hidrofilnih jedinjenja. Procesi ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  su se pokazali kao najefikasniji za uklanjanje POM i prekursora DBP prirodnog matriksa u baznoj sredini (pH 10). Dobijeni rezultati su verovanto posledica simultane hemisorpcije ozona i POM na površini katalizatora i uklanjanja POM i oksidacijom (ozonom i hidroksil radiklaima) i sorpcijom. Veći stepen uklanjanja organskih materija pri svim uslovima oksidacionog tretmana postignut je u slučaju sintetičkog matriksa u odnosu na prirodni, što ukazuje da se lakše odigrava oksidacija huminske kiseline u poređenju sa fulvinskom, kao najzastupljenijom frakcijom POM prirodnog matriksa.  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  ne unapređuje uklanjanje POM komercijalne HA što se može pripisati uticaju matriksa, odn. blokiranju katalizatora hidroksidnim jonima u baznoj sredini. Rezultati frakcionisanja nakon oksidacionih tretmana ukazuju da su prekursori THM i HAA kako hidrofobne aromatične strukture, tako i hidrofilna jedinjenja polarnih i kiselih funkcionalnih grupa. U slučaju semivolatilnih DBP može se reći da je njihov glavni prekursorski materijal sadržan u hidrofilnoj frakciji, koji u slučaju HAN i CP u svojoj strukturi sadrži azot i reaktivan je sa hlorom.*

## 6.4. ISPITIVANJE UTICAJA PEROKSON PROCESA I $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ PROCESA NA SADRŽAJ I STRUKTURU POM

Kombinovanje ozona sa vodonik-peroksidom (perokson process) predstavlja jedan od najjednostavnijih i najjeftinijih načina da se inicira razlaganje ozona i formiraju visoko reaktivni OH radikali. Danas se često primenjuje i u tretmanu vode za piće u cilju smanjenja sadržaja POM i prekursorskog materijala DBP. Najnovija istraživanja u ovoj oblasti ukazuju i na mogućnost katalizovanja perokson procesa, kao i u slučaju ozonizacije, primenom  $\text{TiO}_2$  (*Moste i sar.*, 2009).

U cilju ispitivanja uticaja perokson procesa na sadržaj i strukturu POM u vodi, ispitani su efekti različitih doza ozona u opsegu 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$  u kombinaciji sa vodonik-peroksidom, pri masenom odnosu  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ , odabranih na osnovu predhodnih istraživanja autora *Tubić* (2010).

Imajući u vidu da prisustvo katalizatora  $\text{TiO}_2$  može unaprediti dekompoziciju ozona u slobodne radikalske vrste, ispitivan je i uticaj  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa na sadržaj i strukturu POM, primenom različitih doza ozona (0,4-3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ ) u kombinaciji sa vodonik-peroksidom, pri masenom odnosu  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  i katalizatorom u koncentraciji od 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ . Doza katalizatora od 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$  je odabrana na osnovu toga što je utvrđeno da može unaprediti process ozonizaciju u uklanjanju POM, što je prikazano u predhodnom poglavlju 6.3. Ispitivanja su vršena u vodi prirodnog i sintetičkog matriksa, bez korekcije pH (7-7,5).

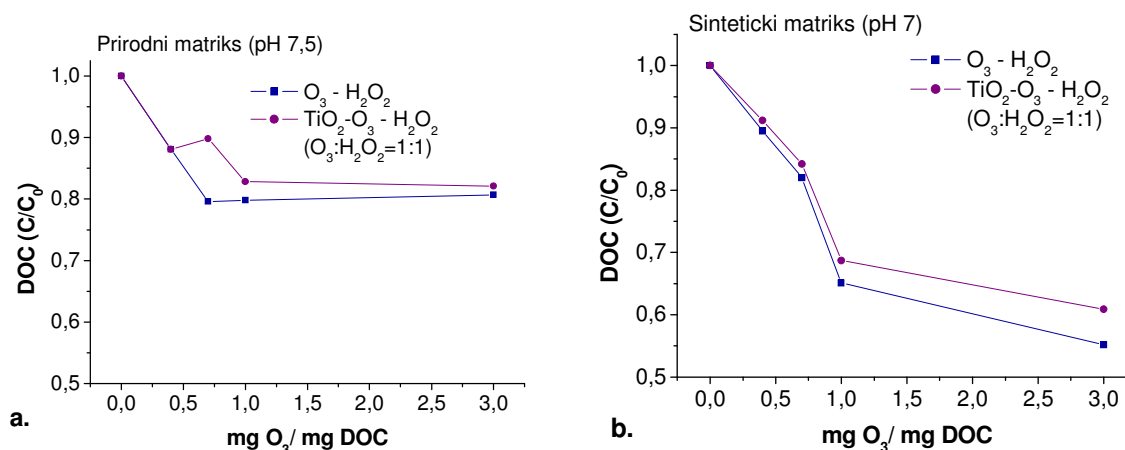
### 6.4.1. Efekti perokson procesa i $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na sadržaj i strukturu POM

U tabeli 24 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa na sadržaj POM. Primenom  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa zabeleženo je smanjenje sadržaja DOC 12-20% za prirodni matriks, odn. 10-45% za sintetički matriks, pri čemu su najbolji rezultati postignuti primenom 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ . Primena  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa nije rezultovala daljim smanjenjem sadržaja DOC u odnosu na  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  proces. Šta više,  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  proces se pokazao kao manje efikasna u odnosu na  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  pri čemu je maksimalno smanjenje sadržaja DOC iznosilo 18% za prirodni, od. do 39% za sintetički matriks (slika 69). Tokom  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  procesa, oksidacija POM se najvećim delom odigrava hidrosil radikalima, što rezultuje raskidanjem dvostrukih veza aromatičnih POM ispitivanih i smanjenjem sadržaja DOC. Autori *Kleiser i Frimmel* (2000) su takođe zabeležili smanjenje DOC vrednosti tokom  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa, što su pririslali formiranju aldehida, ketona ili ugljen-dioksida kao proizvoda oksidacije POM peroksil radikalima.



**Tabela 24.** Ispitivanje uticaja  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  na vrednost DOC,  $UV_{254}$  i SUVA prirodnog i sintetičkog matriksa

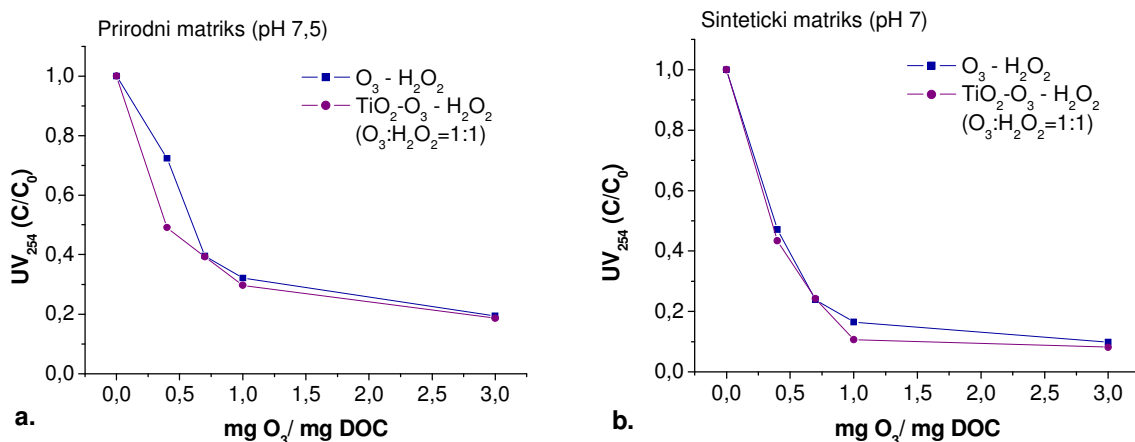
Doza ozona ( $mg O_3/mg DOC$ ); maseni odnos $O_3:H_2O_2=1:1$	Doza katalizatora ( $mg TiO_2/L$ )	Prirodni matriks			Sintetički matriks		
		DOC ( $mg/L$ )	$UV_{254}$ ( $cm^{-1}$ )	SUVA ( $m^{-1}Lmg^{-1}$ )	DOC ( $mg/L$ )	$UV_{254}$ ( $cm^{-1}$ )	SUVA ( $m^{-1}Lmg^{-1}$ )
0	0	11,8	0,501	4,25	11,4	1,001	8,78
0,4	0	10,4	0,362	3,48	10,2	0,471	4,618
0,7	0	9,39	0,198	2,11	9,35	0,239	2,556
1,0	0	9,42	0,161	1,71	7,42	0,165	2,224
3,0	0	9,52	0,097	1,02	6,29	0,099	1,574
0,4	1	10,4	0,246	2,36	10,4	0,434	4,173
0,7	1	10,6	0,197	1,86	9,71	0,243	2,503
1,0	1	9,89	0,149	1,51	7,83	0,107	1,367
3,0	1	9,69	0,093	0,960	6,94	0,082	1,182



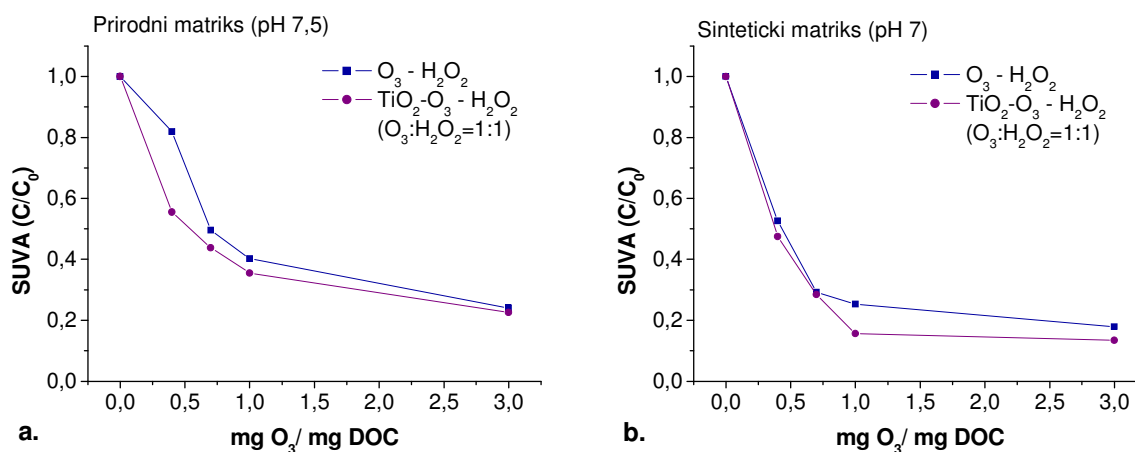
**Slika 69.** Promena sadržaja DOC prirodnog matriksa (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa

Stepen oksidacije organskih molekula, na osnovu  $UV_{254}$  i SUVA vrednosti, primenom perokson procesa i katalizovanog perokson procesa raste sa povećanjem početne doze ozona 0,4-3,0  $mg O_3/mg DOC$  i vodonik-peroksida (28-81%  $UV_{254}$  i 18-76% SUVA za prirodni, odn. 53-90%  $UV_{254}$  i 47-92% SUVA za sintetički matriks). Primena  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa nije rezultovala značajnijim poboljšanjem uklanjanja  $UV_{254}$  apsorbujućih komponenti, odn. uklanjanja aromatičnosti u poređenju sa perokson procesom (do 82%  $UV_{254}$  za prirodni, odn. 92% za sintetički matriks) (slika 70). SUVA vrednost prirodnog matriksa nakon  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  iznosi 1,02 i 0,960  $m^{-1}Lmg^{-1}$  (prirodni matriks), odn. 1,574 i 1,182  $m^{-1}Lmg^{-1}$  (sintetički matriks) (slika 71), primenom 3,0  $mg O_3/mg DOC$ , pri masenom odnosu  $O_3:H_2O_2=1:1$ . Na osnovu SUVA

vrednosti može se pretpostaviti da su navedeni oksidacioni tretmani značajno uticali na strukturu POM, pri čemu u vodi zaostaju jedinjenja pretežno hidrofilnog karaktera.



**Slika 70.** Promena vrednosti  $UV_{254}$  prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa



**Slika 71.** Promena vrednosti  $SUVA$  prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa

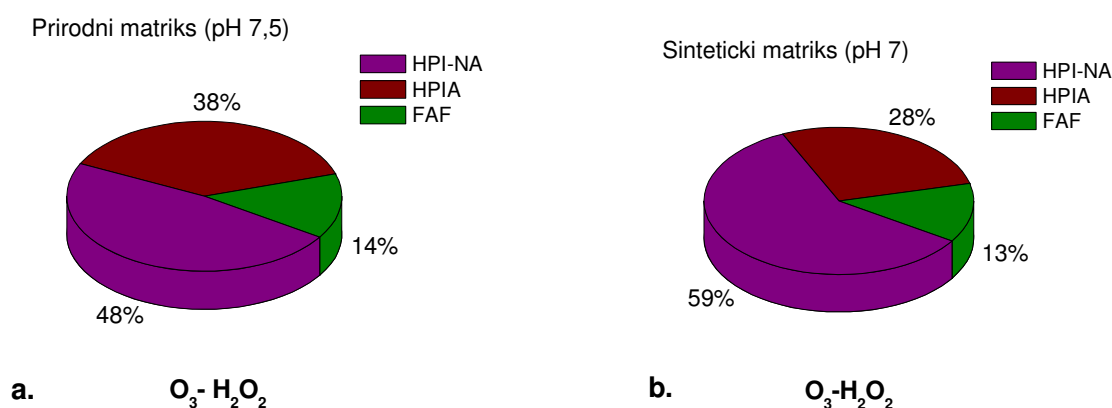
Poređenje  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa sa ozonizacijom i  $TiO_2-O_3$  ukazuje da se uvođenjem vodonik-peroksida povećava stepen oksidacije POM i postiže efikasnije smanjenje  $UV_{254}$  apsorbujućih komponenti prirodnog matriksa za 7-12%. Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica većeg stepena generisanja hidroksil radikala u prisustvu vodonik-peroksida i katalizatora. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Alsheyab i Muñoz (2006)*, koji su ukazali da prisustvo vodonik-peroksida povećava biodegradalnost i mineralizaciju

organskih materija u poređenju sa samom ozonizacijom. U slučaju sintetičkog matriksa, dodatak vodonik-peroksida nije rezultovao daljim smanjenjem sadržaja POM.

Na slici 72a,b prikazana je distribucija DOC u uzorcima prirodnog i sintetičkog matriksa nakon perokson procesa (pH 7-7,5). U vodi nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa sadržaj hidrofobne frakcije, odn. FAF nakon oksidacionog tretmana iznosi oko 14% za oba ispitivana matriksa. U hidrofilnoj frakciji je dominantna HPI-NA (48% za prirodni i 59% za sintetički matriks) u odnosu na HPIA (38% za prirodni i 28% za sintetički matriks). Poređenjem sa netretiranom sirovom vodom i komercijalnom HA može se uočiti da je primena perokson procesa rezultovala povećanjem udela hidrofilne frakcije. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturom koja fulvinske kiseline i hidrofilne strukture karakteriše kao oksidacione produkte hidrofobne frakcije huminske kiseline (Steinberg, 2003).

**Tabela 25.** Distribucija DOC nakon perokson procesai  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa

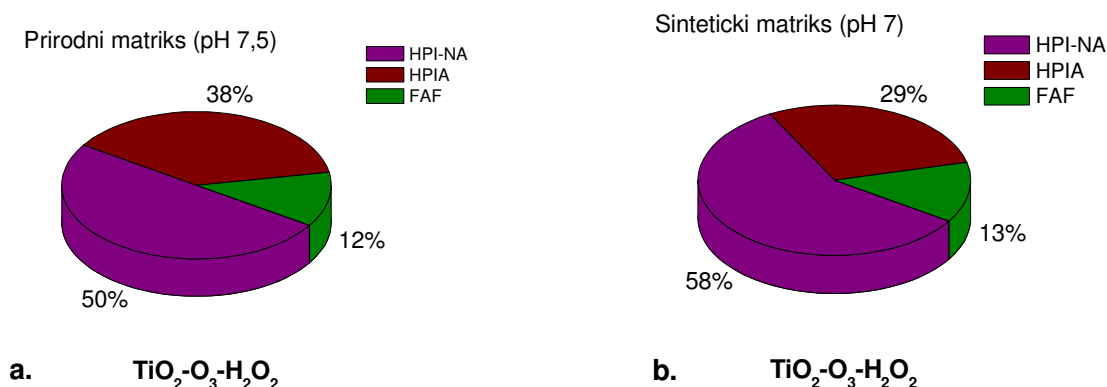
Frakcije	DOC (mg/L)	
	Prirodni matriks	Sintetički matriks
<i>Perokson proces<sup>a</sup></i>		
HPI-NA	4,53	3,64
HPIA	3,61	1,75
HAF	-	-
FAF	1,27	0,78
<i>TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>b</sup></i>		
HPI-NA	4,87	3,94
HPIA	3,62	1,99
HAF	-	-
FAF	1,14	0,89
<sup>a</sup> 3,0 mg O <sub>3</sub> /mg DOC, O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:1; pH 7-7,5		
<sup>b</sup> 3,0 mg O <sub>3</sub> /mg DOC, O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:1; 1,0 mg TiO <sub>2</sub> /L; pH 7-7,5		



**Slika 72.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1)

Dobijeni rezultati ukazuju da se potpuna oksidacija frakcije fulvinske kiseline do hidrofilnih struktura teže odigrava, u poređenju sa oksidacijom huminske kiseline. Dominantna frakcija koja se formira nakon oksidacije POM primenom perokson procesa jeste HPI-NA, što ukazuje na prisustvo polifunkcionalnih organskih kiselina i alifatičnih kiselina koje sadrže do 5 ugljenikovih atoma (Aiken i sar., 1992; Goslan i sar., 2002).

Raspodela DOC u uzorcima prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa iznosi 12% FAF i 88% hidrofilne frakcije u ispitivanim matriksima. Šta više, dobijeni rezultati ukazuju da nije bilo značajnijih promena u distribuciji hidrofilne i hidrofobne frakcije POM ispitivanih matriksa nakon  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa. Dominantna reakcija koja se formira oksidacijom POM hidroksil radikalima, generisanim tokom  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa jeste HPI-NA frakcija čiji udeo u prirodnom matriksu iznosi oko 50%, a u sintetičkom oko 60%. Veći sadržaj HPI-NA frakcije sintetičkog matriksa nakon oksidacionih tretmana ukazuje na veći stepen oksidacije sintetičke huminske kiseline u poređenju sa prirodnim matriksom u kome jedominantna frakcija fulvinske kiseline.



**Slika 73.** Distribucija rastvorenog organskog ugljenika u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa ( $3,0 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ;  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  i  $1,0 \text{ mg TiO}_2/\text{L}$ )

Poređenje uticaja  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa sa ozonizacijom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  (poglavljje 6.3.1.) na strukturu POM ukazuje da se uvođenjem vodonik-peroksida povećava stepen oksidacije POM prirodnog matriksa i povećava udeo hidrofilne frakcije POM za oko 20%. Može se pretpostaviti da je posledica toga veći stepen generisanja hidroksil radikala u prisustvu vodonik peroksida i katalizatora, usled sinergističkog efekta, na šta su ukazali i Mosteo i sar. (2009). Autora Alsheyab i Muñoz (2006) su ukazali da prisustvo vodonik-peroksida povećava biodegradalnost i mineralizaciju organskih materija u poređenju sa ozonizacijom. Kao i za prirodni i u slučaju sintetičkog matriksa primenom svih oksidacionih tretmana postignuta je kompletna oksidacija frakcije huminske kiseline, pri čemu je udeo hidrofilne frakcije (HPIA i HPI-NA) iznosio oko 90%.

## 6.4.2. Efekti perokson procesa i $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na sadržaj i strukturu prekursora DBP

### 6.4.2.1. Efekti perokson procesa i $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na sadržaj i strukturu prekursora trihalometana

U tabeli 26 i na slici 74 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa na sadržaj prekursora trihalometana sirove vode i komercijalne HA. U slučaju prirodnog matriksa, PFTHM se nakon perokson procesa povećao u odnosu na sirovu vodu za 28,0-143  $\mu\text{g/L}$ , odn. za 15-63  $\mu\text{g/L}$  nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$  u kombinaciji sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ ) i 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ . Dobijeni rezultati ukazuju da je oksidacijom POM primenom  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa u slabo baznoj sredini nastaje novi prekursori materijal THM, što je verovatno posledica oksidacije POM hidrosil radikalima i formiranja velikog broja niskomolekularnih jedinjenja sa karbonilnim funkcionalnim grupama za koje je poznato da su prekursori THM. Slična zapažanja su zabeležili i Kleiser i Frimmel (2000), Hwang i sar. (2001) i Treguer i sar. (2009).

**Tabela 26.** Ispitivanje uticaja  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  na sadržaj prekursora THM prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

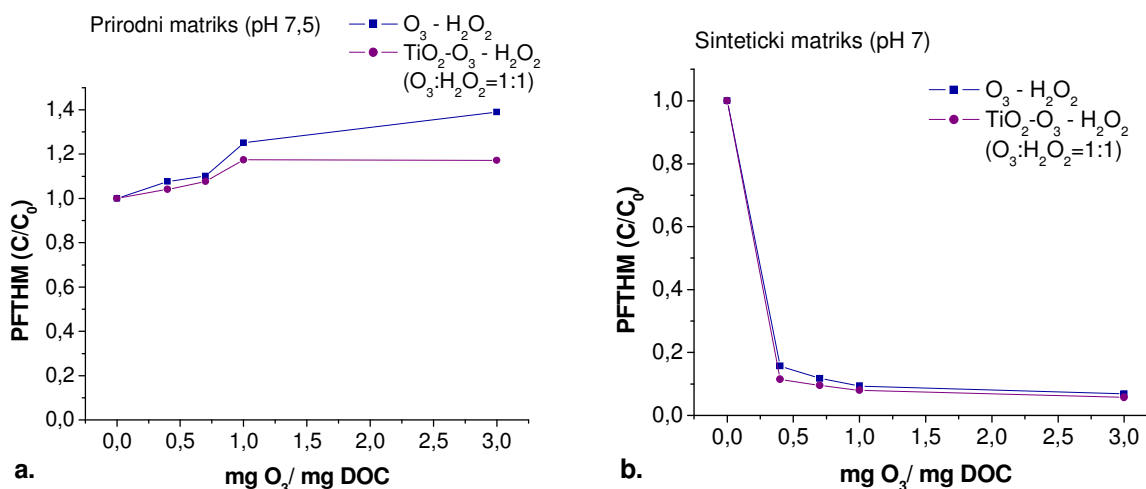
Doza ozona ( $\text{mgO}_3/\text{mg DOC}$ ); maseni odnos $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$	Doza katalizatora ( $\text{mg TiO}_2/\text{L}$ )	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	319	44,3	3,98	<PQL	367	3642	3,90	<MDL	<MDL	3646
0,4	0	323	59,1	13,6	1,41	395	564	9,21	<MDL	<MDL	573
0,7	0	332	59,0	13,2	1,36	404	423	6,56	<MDL	<MDL	430
1,0	0	380	65,7	13,7	1,39	459	338	3,69	<MDL	<MDL	342
3,0	0	428	67,9	14,8	1,39	510	249	3,78	<MDL	<MDL	253
0,4	1	306	64,0	12,7	1,30	382	412	5,74	<MDL	<MDL	418
0,7	1	323	59,1	13,6	1,41	395	345	4,19	<MDL	<MDL	349
1,0	1	352	68,1	12,0	1,29	431	287	3,56	<MDL	<MDL	291
3,0	1	358	61,0	11,7	1,27	430	203	7,83	<MDL	<MDL	211

MDL – granica detekcije metode

PQL – granica kvantitacije metode

Primena  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa rezultovala je smanjenjem sadržaja prekursora THM u sintetičkom matriksu u odnosu na netretiran rastvor. Pri tom je nešto veći stepen smanjenja prekursora THM postignu primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (PFTHM smanjen za 3435  $\mu\text{g/L}$ ) u odnosu na  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (PFTHM smanjen za 3393  $\mu\text{g/L}$ ) usled sinergističkog efekta vodonik-peroksida i katalizatora. Slična zapažanja zabeležili su autori Mosteo i sar. (2009). Efikasnost procesa raste sa porastom doze ozona 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$  u kombinaciji sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ ) za 84-94%.

Oksidacija POM prirodnog matriksa primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa rezultovala je povećanjem sadržaja hidrofilnih struktura što se odrazilo i na povećanje sadržaja bromovanih vrsta THM u odnosu na sirovu vodu (za 15,1-23,9  $\mu\text{g/L}$  BDHM, 7,72-10,8  $\mu\text{g/L}$  DBHM i 1,27-1,41  $\mu\text{g/L}$  BR, u zavisnosti od primenjene doze ozona i vodonik-peroksida) (slika 74). Povećanje sadržaja bromovanih THM nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa posledica je lakše reakcije bromida sa hidrofilnim jedinjenjima koje nastaju oksidacijom POM, što je u skladu sa zapažanjima *Hua i Reckhow (2007)*, *Chen i sar. (2009)* i *Chowdhury i sar. (2009)*. U slučaju sintetičkog matriksa, nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa sadržaj prekursora BDHM povećan je za 0,29-5,31  $\mu\text{g/L}$ , u zavisnosti od primenjene doze ozona i vodonik-peroksida, dok je sadržaj prekursora hloroforma smanjen do 94% u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.

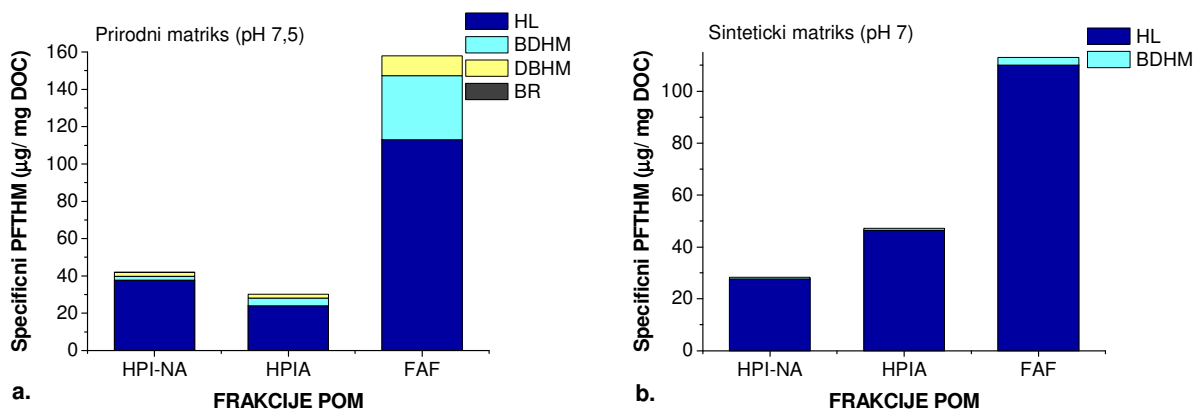


**Slika 74.** Promena sadržaja prekursora THM prisutnih u prirodnom matriksu (a) i sintetičkom matriksu (b) primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa

Distribucija prekursora THM rezidualnih POM u ispitivanim matriksima nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (pH 7-7,5; 3,0 mg  $O_3$ /mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2/L$ ) prikazana je na slikama 75 i 76 i u tabelama P-13 i P-14 u Prilogu.

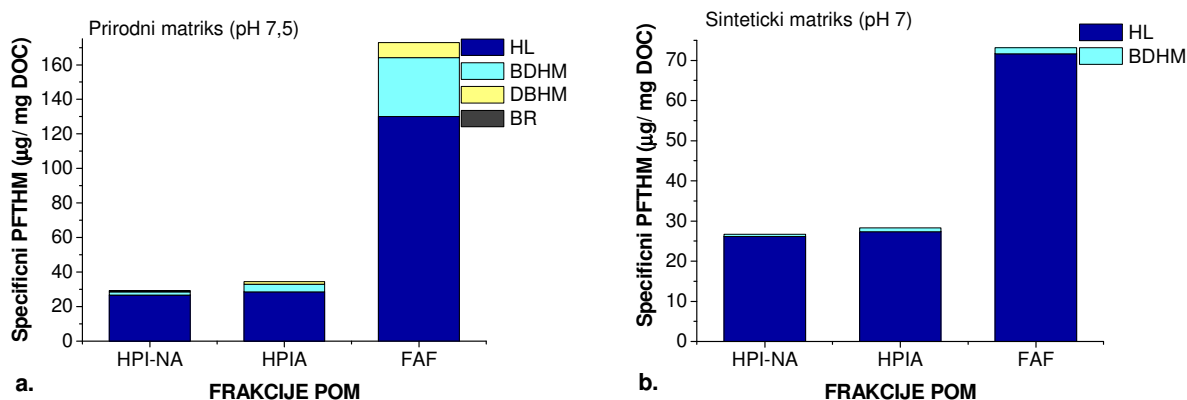
Kao što je navedeno u poglavlju 6.4.1. frakcija huminske kiseline ispitivanih matriksa je primenom  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa u potpunosti oksidovana, pri čemu je došlo do povećanja sadržaja hidrofilnih struktura u odnosu na sirovu vodu. Takođe je uočeno povećanje sadržaja prekursora THM nakon  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa, što je posledica povećanja reaktivnosti hidrofobne frakcije u odnosu na sirovu vodu (specifični PFTHM se povećao sa 110  $\mu\text{g/mg}$  DOC u sirovoj vodi na 158  $\mu\text{g/mg}$  DOC u vodi nakon perokson procesa, odn. na 173  $\mu\text{g/mg}$  DOC u vodi nakon  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa). Dobijeni rezultati su verovatno posledica povećanja sadržaja reaktivnih kiseoničnih funkcionalnih grupa u strukturi fulvinske kiseline usled neselektivne oksidacije hidroksil radikalima. Specifični PFTHM hidrofilne frakcije nakon perokson procesa iznosi 72,3  $\mu\text{g/mg}$  DOC, odn. nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa 63,7  $\mu\text{g/mg}$  DOC, što je manje u odnosu na sadržaj u hidrofilnoj frakciji sirove vode (85,5  $\mu\text{g/mg}$  DOC). Oksidovane

strukture fulvinske kiseline su nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa reaktivnije i sa bromidnim jonima, te sadrže više bromovanih vrsta trihalometana (43,0-44,9  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC).



**Slika 75.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3/\text{mg}$  DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ )

Kao i u slučaju prirodnog matriksa, nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa frakcija huminske kiseline sintetičkog matriksa je u potpunosti oksidovana, te FAF sadrži najreaktivnije prekursora THM. Specifični PFTHM hidrofobne frakcije, odn. frakcije fulvinske kiseline iznosi 113  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC nakon  $O_3/H_2O_2$  odn. nakon 73,2  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa. Specifični PFTHM hidrofilne frakcije iznosi 75,4  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC nakon  $O_3/H_2O_2$  odn. nakon 54,9  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa.



**Slika 76.** Distribucija prekursora THM prisutnih u prirodnom u (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3/\text{mg}$  DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2/L$ )



#### 6.4.2.2. Efekti perokson procesa i $TiO_2-O_3/H_2O_2$ procesa na sadržaj i strukturu prekursora halosirćetnih kiselina

U tabeli 27 i na slici 77 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa na sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina sirove vode i komercijalne HA.

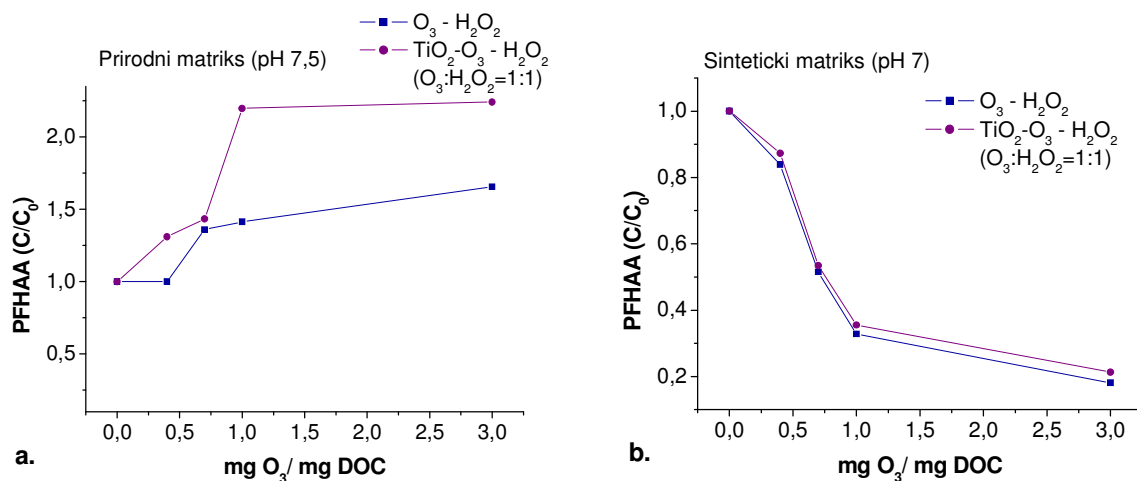
U slučaju prirodnog matriksa, oksidacijom prirodnih organskih materija  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesom (pH 7-7,5), nastaje novi prekursori materijal koji pogoduje formiranju kako trihalometana tako i halosirćetnih kiselina (slika 77). PFHAA se povećao u odnosu na sirovu vodu i iznosi 404-492  $\mu\text{g/L}$  nakon  $O_3/H_2O_2$ , odn. 389-666  $\mu\text{g/L}$  nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$ , primenom 0,7-3,0 mg  $O_3/\text{mg}$  DOC u kobinaciji sa  $H_2O_2$  ( $O_3:H_2O_2=1:1$ ) i 1,0 mg  $TiO_2/L$ . Dobijeni rezultati su verovatno posledica oksidacije POM hidroksil radikalima i formiranja velikog broja niskomolekularnih jedinjenja sa karbonilnim funkcionalnim grupama za koje je poznato da su prekursori THM i HAA (Kleiser i Frimmel., 2000; Hwang et al., 2001; Treguer i sar., 2009).

Oksidacija POM u prirodnom matriksu rezultovala je povećanjem sadržaja hidrofилnih struktura što se odrazilo i na povećanje sadržaja ne samo hlorovanih (za 8,00-205  $\mu\text{g/L}$  TCAA), već i bromovanih vrsta HAA (za 75,0-181  $\mu\text{g/L}$  MBAA; 3,30-23,8  $\mu\text{g/L}$  BCAA i 0,31-1,91  $\mu\text{g/L}$  DBAA) u odnosu na sirovu vodu (tabela 27). Dobijeni rezultati su posledica lakše reakcije bromida sa hidrofилnim jedinjenjima.

**Tabela 27.** Ispitivanje uticaja  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  na sadržaj prekursora HAAprirodnog i sintetičkog matriksa

Doza ozona (mg $O_3/\text{mg}$ DOC); maseni odnos $O_3:H_2O_2=1:1$	Doza katalizatora (mg $TiO_2/L$ )	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
		PFMCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMBAA( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFITCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMBAA( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFITCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	<MDL	107	<MDL	191	11,9	0,50	309	<MDL	133	<MDL	422	1,42	1,94	559
0,4	0	<MDL	106	<MDL	186	4,70	0,81	297	<MDL	91,1	<MDL	374	1,46	2,14	467
0,7	0	<MDL	182	<MDL	191	29,3	1,42	404	<MDL	79,4	<MDL	205	1,41	2,28	288
1,0	0	<MDL	182	<MDL	207	29,9	1,52	420	<MDL	53,1	<MDL	126	1,86	2,30	183
3,0	0	<MDL	268	<MDL	245	35,7	1,71	492	<MDL	43,2	<MDL	54,0	1,91	2,29	101
0,4	1	<MDL	180	<MDL	191	17,1	1,32	389	<MDL	87,3	<MDL	397	1,28	2,51	488
0,7	1	<MDL	288	<MDL	123	15,2	0,31	426	<MDL	70,1	<MDL	225	1,16	2,19	298
1,0	1	<MDL	231	<MDL	392	28,6	2,14	653	<MDL	56,3	<MDL	139	1,31	2,23	199
3,0	1	<MDL	234	<MDL	396	32,8	2,41	666	<MDL	49,4	<MDL	67,1	1,05	2,18	119

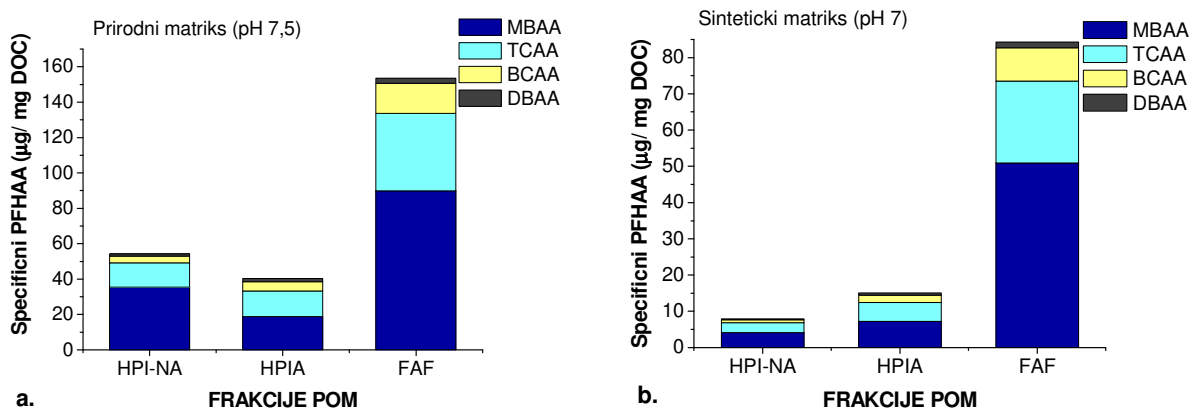
MDL – granica detekcije metode



**Slika 77.** Promena sadržaja prekursora HAA koji potiču iz prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa

Primena O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa rezultovala je smanjenjem sadržaja prekursora HAA u sintetičkom matriksu u odnosu na sadržaj u netretiranom rastvoru. Pri tom je veći stepen smanjenja prekursora HAA postignu primenom perokson procesa (PFHAA smanjen za 458 µg/L, primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u kombinaciji sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1)).

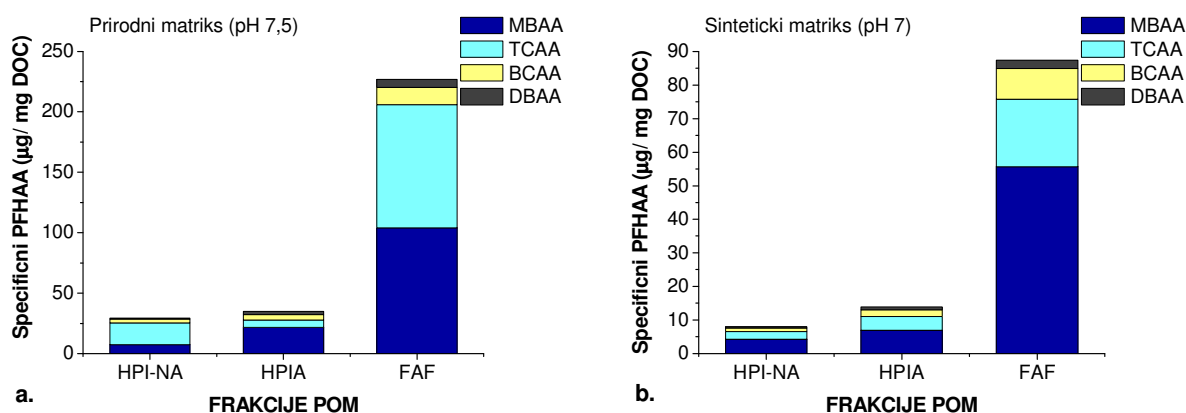
Distribucija prekursora HAA rezidualnih POM u ispitivanim matriksima nakon O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa (pH 7-7,5; 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1 i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L) prikazana je na slikama 78 i 79 i u tabelama P-15 i P-16 u Prilogu.



**Slika 78.** Distribucija prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1)

Oksidacija frakcije huminske kiseline prirodnog matriksa primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa i povećanje udela hidrofilnih struktura uslovile su i povećanje sadržaja prekursora HAA u odnosu na sirovu vodu. Povećanje reaktivnosti hidrofobne frakcije POM u formiranju HAA sa 99,2  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC u sirovoj vodi na 154  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC u vodi nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa, odn. na 227  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC u vodi nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa, posledica je porasta reaktivnosti frakcije FAF. Specifični PFHAA hidrofobne frakcije nakon perokson procesa se povećao za 11,5  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, a nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  smanjio za 19,0  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi. Oksidovane strukture fulvinske kiseline su nakon perokson procesa i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesa reaktivnije i sa bromidnim jonima, te sadrže više bromovanih vrsta halosirćetnih kiselina.

Kao i u slučaju prirodnog matriksa, i u sintetičkom matriksu frakcija fulvinske kiseline nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa sadrži najreaktivnije prekursore HAA. Specifični PFHAA hidrofobne frakcije, odn. frakcije fulvinske kiseline, je nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  približno jednak i iznosi 84,3 i 87,4  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, redom. Specifični PFHAA hidrofилne frakcije je veći nakon perokson procesa i iznosi 23,0  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC u odnosu na  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  proces (12,9  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC).



**Slika 79.** Distribucija prekursora HAA u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3/\text{mg}$  DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2/L$ )

Poređenje uticaja perokson procesa i katalizovanog perokson procesa sa ozonizacijom i  $TiO_2-O_3$  (poglavlje 6.3.2.1.) na sadržaj prekursora HAA ukazuje da se uvođenjem vodonik-peroksida povećava reaktivnost frakcije fulvinske kiseline, što može biti posledica povećanja sadržaja reaktivnih kiseoničnih funkcionalnih grupa. Promena strukture POM je rezultovala povećanjem sadržaja prekursorskog materijala HAA u odnosu na ozoniranu vodu, a u slučaju prirodnog matriksa i u odnosu na sirovu vodu.

#### 6.4.2.3. Efekti perokson procesa i $TiO_2-O_3/H_2O_2$ procesa na sadržaj i strukturu prekursora haloacetonirila, hlropikrina i haloketona

U tabeli 28 i na slici 80 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa na sadržaj prekursora haloacetonitrila koji potiči iz sirove vode i rastvora komercijalne HA. Za razliku od prekursorskog materijala THM i HAA, oksidacija POM  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesom u slabo baznoj sredini (pH 7-7,5) rezultovala je smanjenjem sadržaja prekursora HAN, pri čemu su bolji rezultati postignuti primenom katalizovanog peroksiona.

U slučaju prirodnog matriksa PFHAN je nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  smanjen za 7,30  $\mu\text{g/L}$ . U slučaju sintetičkog matriksa, primena  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa rezultovala je potpunim uklanjanjem prekursora HAN (<MDL). Najbolji rezultati postignuti su primenom 3,0 mg  $O_3/\text{mg DOC}$ ,  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2/L$ .

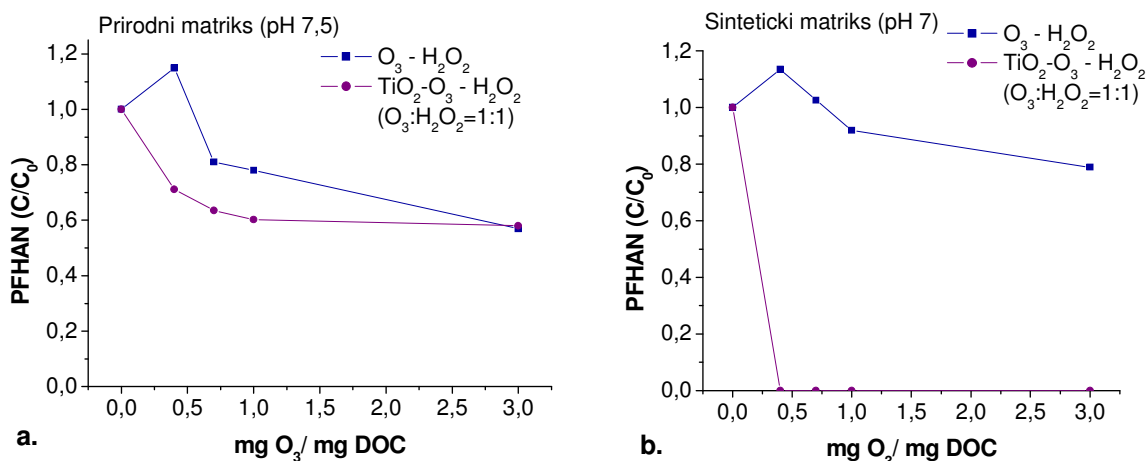
Najzastupljenija vrsta haloacetonitrila nakon oksidacionih tretmana je, kao i u sirovoj vodi DCAN. U slučaju prirodnog matriksa detektovan je i BCAN u koncentraciji <PQL, dok prekursori TCAN i DBAN nisu detektovani. Posledica manjeg sadržaja prekursora bromovanih HAN nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  u odnosu na  $O_3/H_2O_2$  je verovatno sorpcija bromidnog jona za kisela mesta na površini katalizatora, jer su i bromidi Lewis-ove baze (*Kasprzyk-Horden i sar., 2003*).

**Tabela 28.** Ispitivanje uticaja  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  na sadržaj prekursora HAN prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

Doza ozona (mg $O_3$ /mg DOC); maseni odnos $O_3:H_2O_2=1:1$	Doza katalizatora (mg $TiO_2/L$ )	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFTCAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTCAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	<MDL	16,3	0,46	<MDL	16,8	<MDL	4,14	4,06	<MDL	8,20
0,4	0	<MDL	17,5	1,80	<PQL	19,3	<MDL	8,20	<MDL	<MDL	8,20
0,7	0	<MDL	12,0	1,07	<PQL	13,6	<MDL	9,31	<MDL	<MDL	9,31
1,0	0	<MDL	12,2	0,49	<PQL	13,1	<MDL	8,41	<MDL	<MDL	8,41
3,0	0	<MDL	8,49	0,63	<PQL	9,56	<MDL	7,54	<MDL	<MDL	7,54
0,4	1	<MDL	11,0	<PQL	<PQL	11,0	<MDL	6,47	<MDL	<MDL	6,47
0,7	1	<MDL	10,1	<PQL	<PQL	10,1	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
1,0	1	<MDL	9,44	<PQL	<PQL	9,44	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
3,0	1	<MDL	9,47	<PQL	<PQL	9,47	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

MDL – granica detekcije metode

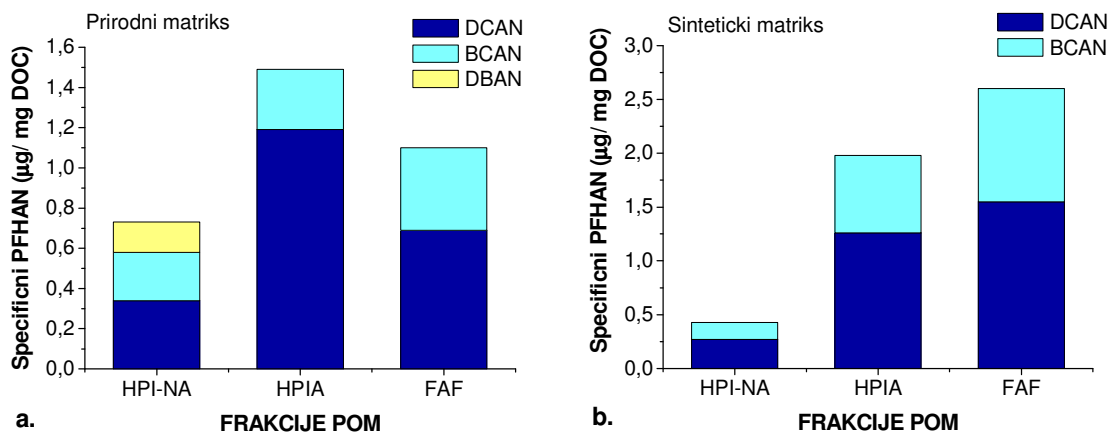
PQL – granica kvantitacije metode



**Slika 80.** Promena sadržaja prekursora HAN prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b) primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa

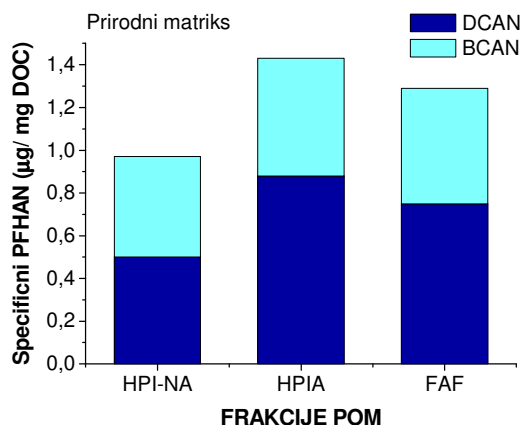
Distribucija prekursora HAN rezidualnih POM u ispitivanim matriksima nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (pH 7-7,5; 3,0 mg  $O_3$ /mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2$ /L) prikazana je na slikama 81 i 82 i u tabelama P-17 i P-18 u Prilogu.

Dobijeni rezultati ukazuju da je primenom  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa procesa smanjen sadržaj prekursora HAN koji potiču iz prirodnog matriksa u svim frakcijama POM u odnosu na sirovu vodu, pri čemu nema značajnijih razlika u specifičnom PFHAN nakon  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$ . Specifični PFHAN hidrofobne frakcije je smanjen sa 6,74  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC u sirovoj vodi na 0,83-1,29  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, dok je specifični PFHAN hidrofilne frakcije smanjen sa 3,64  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC u sirovoj vodi na 2,22-2,40  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, u vodi nakon  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$ , redom. Najreaktivniji prekursorski materijal HAN sadržan je u hidrofilnoj frakciji prirodnog matriksa, prvenstveno u hidrofilnoj kiseloj frakciji.



**Slika 81.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ /mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ )

U slučaju sintetičkog matriksa specifični PFHAN svih frakcija nakon perokson procesa je povećan u odnosu na netretiran rastvor (0,71  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC) i iznosi za FAF 2,60  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC, a za hidrofilnu frakciju 2,41  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC (slika 81a). Katalizovani perokson rezultovao je potpunim uklanjanjem prekursora HAN u svim frakcijama POM.



**Slika 82.** Distribucija prekursora HAN prisutnih u prirodnom nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa (3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC;  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  i 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ )

U tabeli 29 prikazani su rezultati ispitivanja uticaja  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa na sadržaj prekursora hlorpikrina i haloketona koji potiču iz sirove vode i rastvora komercijalne HA. Prekursori CP u prirodnom i sintetičkom matriksu nisu detektovani, dok su prekursori HK zastupljeni samo u prirodnom matriksu.

Oksidacijom POM prirodnog matriksa primenom perokson procesa i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa došlo je do formiranja prekursorskog matrijala CP. PFCP u podzemnoj vodi nakon perokson procesa iznosi od 1,33-2,99  $\mu\text{g}/\text{L}$  u zavisnosti od primenjene doze ozona i vodonik-peroksida. Kao i u slučaju haloacetonitrila, kao azotnih DBP, i u slučaju hlorpikrina  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  je oksidacioni tretman koji produkuje manji sadržaj prekursora CP (PFCP iznosi od 0,48-1,38  $\mu\text{g}/\text{L}$  u zavisnosti od primenjene doze ozona 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC;  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  i 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ).

Za razliku od prirodnog matriksa, oksidacija rastvora komercijalne huminske kiseline primenom perokson procesa i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa ne produkuje prekursore hlorpikrina (tabela 29).

**Tabela 29.** Ispitivanje uticaja  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  na sadržaj prekursora CP i HK koji potiču iz prirodnog i sintetičkog matriksa

Doza ozona ( $mg O_3/mg DOC$ ); maseni odnos $O_3:H_2O_2=1:1$	Doza katalizatora ( $mg TiO_2/L$ )	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
		PFDCP ( $\mu g/L$ )	PFTCP ( $\mu g/L$ )	PFHK ( $\mu g/L$ )	PFCP ( $\mu g/L$ )	PFDCP ( $\mu g/L$ )	PFTCP ( $\mu g/L$ )	PFHK ( $\mu g/L$ )	PFCP ( $\mu g/L$ )
0	0	46,4	0,57	47,0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
0,4	0	2,09	2,98	5,07	1,33	1,56	<MDL	1,56	<MDL
0,7	0	2,84	3,58	6,42	1,38	2,01	<MDL	2,01	<MDL
1,0	0	2,97	3,62	6,59	1,93	2,87	<MDL	2,87	<MDL
3,0	0	2,53	4,60	7,13	2,99	2,90	<MDL	2,90	<MDL
0,4	1	0,66	3,05	3,71	0,48	2,05	<MDL	2,05	<MDL
0,7	1	1,10	2,68	3,78	0,73	3,41	<MDL	3,41	<MDL
1,0	1	1,83	2,64	4,47	1,26	3,69	<MDL	3,69	<MDL
3,0	1	2,82	3,10	5,92	1,38	4,16	<MDL	4,16	<MDL

Sadržaj prekursora haloketona nakon oksidacionih tretmana primenom  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  smanjen je za oko 92% primenom 0,4 mg  $O_3/mg DOC$ ;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2/L$  u odnosu na sadržaj prekursora HK u sirovoj vodi. Sa porastom doze ozona može se uočiti povećanje sadržaja prekursora HK ali je PFHK i dalje niži u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.

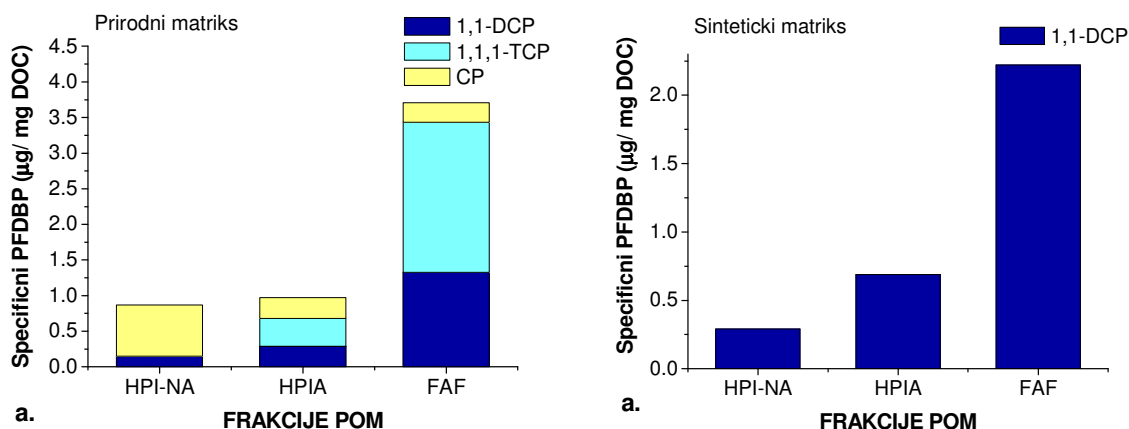
U slučaju sintetičkog matriksa prekursori haloketona se formiraju tokom  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$ , pri čemu vrednost PFHK iznosi od 1,56-4,16  $\mu g/L$  u zavisnosti od tretmana i primenjenih doza ozona.

Poređenje efikasnosti procesa ukazuje da uvođenje vodonik peroksida unapređuje efikasnost smanjenja sadržaja prekursorskog materijala CP procesom ozonizacije. Sa druge strane  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  proces u maloj meri povećavaju sadržaj prekursora HK u poređenju sa ozonizacijom i  $TiO_2-O_3$ .

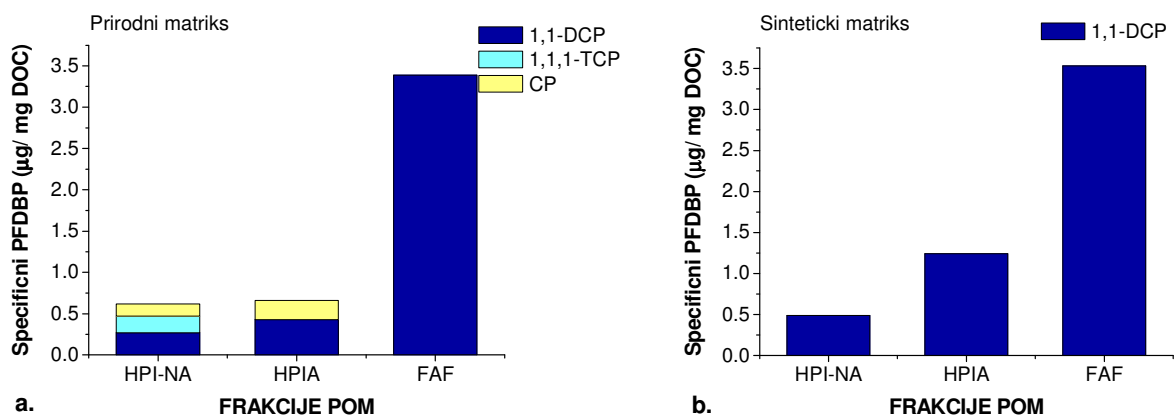
Distribucija prekursora CP i HK rezidualnih POM u ispitivanim matriksima nakon  $O_3/H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (pH 7-7,5; 3,0 mg  $O_3/mg DOC$ ;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i 1,0 mg  $TiO_2/L$ ) prikazana je na slikama 83 i 84 i u tabelama P-19 i P-20 u Prilogu.

Kao što je navedeno, primena oksidacionih tretmana rezultovala je formiranjem prekursora CP čiji sadržaj nije detektovan u sirovoj vodi. Najreaktivnije prekursore CP u vodi nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa sadrži hidrofilna frakcija (1,01  $\mu g/mg DOC$ ) u odnosu na hidrofobnu, odn. FAF (0,28  $\mu g/mg DOC$ ). Nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa, sadržaj prekursorskog materijala hlorpikrina je smanjen u odnosu na sadržaj prekursora CP nakon  $O_3/H_2O_2$  i zastupljen je samo u hidrofilnoj frakciji (0,38  $\mu g/mg DOC$ ). Za razliku od prirodnog matriksa, prekursori CP u sintetičkom matriksu se ne formiraju oksidacijom model supstance POM primenom peroksida i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$ .





**Slika 83.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa ( $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ;  $O_3:H_2O_2=1:1$ )



**Slika 84.** Distribucija prekursora CP i HK prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b) nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa ( $3,0 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ ;  $O_3:H_2O_2=1:1$  i  $1,0 \text{ mg } TiO_2/L$ )

Sadržaj prekursora HK se nakon ozonizacije prirodnog matriksa smanjuje u odnosu na sirovu vodu i zastupljen je najvećim delom u hidrofobnoj, odn. FAF frakciji ( $3,43 \text{ µg/mg DOC}$  nakon  $O_3-H_2O_2$ , odn.  $3,39 \text{ µg/mg DOC}$  nakon  $TiO_2-O_3-H_2O_2$ ). Prekursori HK komercijalne HK se formiraju nakon oksidacionih tretmana i takođe su u najvećoj meri zastupljeni u frakciji fulvinske kiseline ( $2,22 \text{ µg/mg DOC}$  nakon perokson procesa, odn.  $3,53 \text{ µg/mg DOC}$  nakon katalizovanog perokson procesa).

Dobijeni rezultati su ukazali da je primenom perokson procesa postignuto efikasnije smanjenje sadržaja DOC (do 20% za prirodni, od. do 45% za sintetički matriks, u odnosu na netretiranu vodu) u poređenju sa  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  procesom. Oksidacija POM primenom perokson i  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa rezultovala je potpunom oksidacijom huminske kiseline i povećanja udela hidrofilnih struktura na 87%. Poređenjem različitih oksidacionih tretmana može se uočiti da je primenom  $O_3-H_2O_2$  i  $TiO_2-O_3-H_2O_2$  postignut veći stepen oksidacije hidrofobne frakcije i

povećanje udela hidrofilne frakcije ispitivanih matriksa u odnosu na sadržaj hidrofilnih struktura u ozoniranoj vodi i vodi nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  (oko 70%). Dobijeni rezultati se mogu pripisati većem stepenu generisanja hidroksil radikala usled sinergističkog efekta ozona, vodonik peroksida i katalizatora.

Primena vodonik-peroksida umanjuje efikasnost smanjenja sadržaja THM i HAA predozonizacijom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom. Šta više, primena  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  rezultovala je povećanjem sadržaja prekursorskog materijala THM i HAA u odnosu na sirovu vodu, pri čemu nakon oksidacionih tretmana PFTHM iznosi 382-510  $\mu\text{g/L}$ , a PFHAA 386-666  $\mu\text{g/L}$ . Dobijeni rezultati su posledica povećanja reaktivnosti frakcije fulvinske kiseline, što je verovatno uslovalo povećanje sadržaja reaktivnih kiseoničnih funkcionalnih grupa u njenoj strukturi usled neselektivne oksidacije POM hidroksil radikalima. Sa druge strane, u slučaju sintetičkog matriksa primena navedenih oksidacionih tretmana rezultovala je smanjenjem sadržaja prekursora THM (94%) i HAA (83%), pri čemu se za perokson i katalizovani perokson proces može uočiti isti trend smanjenja njihovog sadržaja i ista efikasnost procesa.

Oksidacija POM perokson procesom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  procesom rezultovala je smanjenjem sadržaja prekursora HAN ispitivanih matriksa u odnosu na netretiranu vodu, pri čemu su bolji rezultati postignuto primenom katalizovanog peroksida (do 43% smanjenja za prirodni i potpuno uklanjanje prekursora HAN za sintetički matriks). Prekursori CP prirodnog matriksa se formiraju nakon  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  u koncentraciji 0,48-2,99  $\mu\text{g/L}$  (u zavisnosti od primenjene doze ozona i vodonik-peroksida), dok se sadržaj prekursora HK smanjuje u odnosu na sirovu vodu i iznosi 3,71-7,13  $\mu\text{g/L}$  nakon oksidacionih tretmana. Glavni prekursorski materijal azotnih DBP (HAN i CP) sadržan je u hidrofilnoj frakciji, a HK u hidrofobnoj, odn. frakciji fulvinske kiseline. Poređenje efikasnosti procesa ukazuje da uvođenje vodonik-peroksida unapređuje efikasnost smanjenja sadržaja prekursorskog materijala azotnih DBP procesom ozonizacije. Sa druge za uklanjanje prekursora HK ozonizacija i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  su efikasniji u odnosu na  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ .

## 6.5. ISPITIVANJE UTICAJA PRIMENE OZONIZACIJE I $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ PROCESA KAO PREDTRETMANA NA EFIKASNOST UKLANJANJA POM PROCESIMA KOAGULACIJE I FLOKULACIJE

U poglavljima 6.3.1.-6.3.2. opisan je uticaj primene ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na sadržaj POM pri različitim pH vrednostima procesa. Procesi ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u slabo baznoj i baznoj sredini u odnosu na njihovu primenu u kiseloj sredini su se pokazali kao efikasniji za uklanjanje POM. Stoga je ispitivanje uticaja kombinovanih procesa izvršeno u vodi bez korekcije pH (7-7,5), primenom doza ozona od 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC, doze katalizatora od 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L i doza koagulantata od 50,0-200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L. Takođe je ispitana i sama koagulacija radi mogućeg poređenja i određivanja efekata oksidacij predtretmana.

### 6.5.1. Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj POM

#### 6.5.1.1. Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj ukupnih organskih materija

U tabeli 30 i na slikama 85-87 prikazan je uticaj doze koagulantata  $\text{FeCl}_3$  na sadržaj prirodnih organskih materija prirodnog i sintetičkog matriksa, izražen preko sadržaja DOC, UV apsorpcije na 254 nm i SUVA vrednosti.

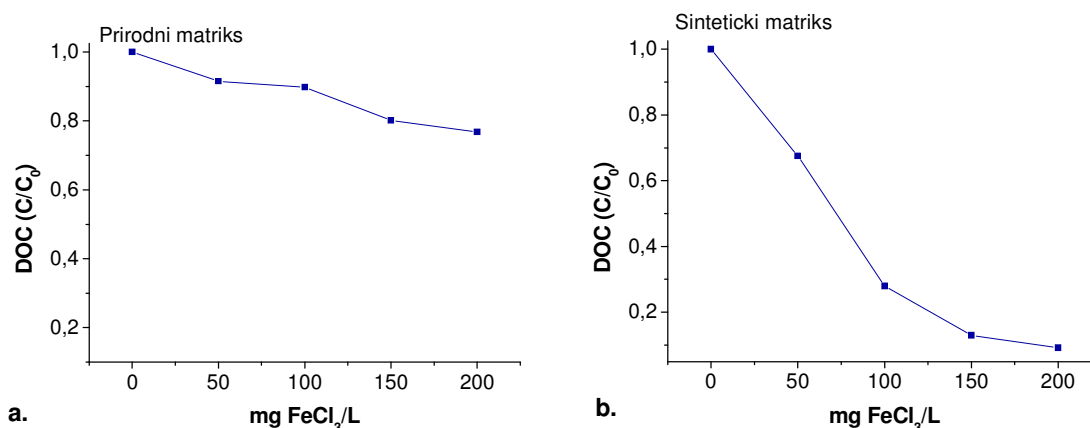
**Tabela 30.** Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na promenu sadržaja ukupnih organskih materija prirodnog i sintetičkog matriksa

Doza koagulantata (mg $\text{FeCl}_3$ /L)	Prirodni matriks			Sintetički matriks		
	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup> )	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup> )
0	9,85	0,493	5,01	11,2	0,991	8,89
50,0	9,01	0,403	4,47	7,56	0,704	9,31
100	8,85	0,384	4,34	3,14	0,156	4,97
150	7,89	0,275	3,49	2,46	0,0687	2,79
200	7,56	0,202	2,67	1,03	0,0183	1,78

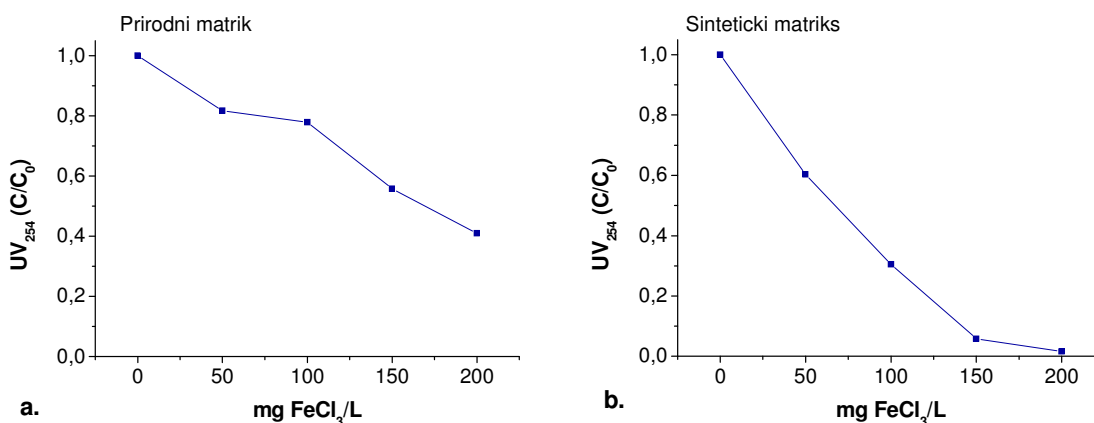
Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 30) može se uočiti da se procesom koagulacije i flokulacije smanjuje sadržaj POM u vodi, pri čemu efikasnost procesa raste sa povećanjem doze koagulantata 50,0-200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L. Tako je u zavisnosti od primenjene koncentracije  $\text{FeCl}_3$  postignuto smanjenje sadržaja DOC 9-23% za prirodni matriksa (slika 85a), odnosno 33-91% za sintetički matriks (slika 85b). Smanjenje sadržaja UV<sub>254</sub> apsorbujućih komponenti koagulacijom i flokulacijom iznosi 18-59% za prirodni matriks (slika 86a), odn. 40-98% za sintetički matriks

(slika 86b). Doza pri kojoj su postignuti najbolji rezultati u pogledu uklanjanja POM je 200 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$ .

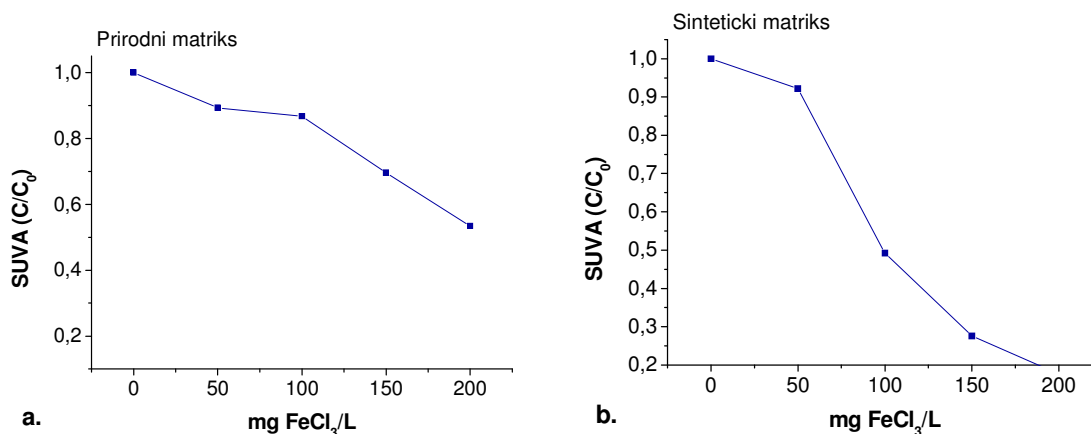
Dobijeni rezultati ukazuju da se uklanjanje huminske kiseline koagulacijom postiže u mnogo većem stepenu u poređenju sa POM prirodnog matriksa, gde je prisutna smeša huminske, fulvinske kiseline i hidrofilnih jedinjenja, što je u skladu sa zapažanjima autora *Libeck i Dziejowski (2007)*. Promena SUVA vrednosti za ispitivane matrikse prikazana je na slici 87a,b. Prema klasifikaciji POM na osnovu SUVA vrednosti (*Edzwald i Tobiason, 1999*), može se pretpostaviti da u koagulisanjoj vodi prirodnog matriksa preovlađuje smeša hidrofobnih i hidrofilnih POM, odnosno prisustvo jedinjenja različitih molekulskih masa u strukturi organskih materija, dok su u strukturi sintetičkog matriksa pretežno hidrofilna jedinjenja zaostala u koagulisanjoj vodi.



**Slika 85.** Uticaj doze koagulant  $\text{FeCl}_3$  na promenu sadržaja DOC prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b)



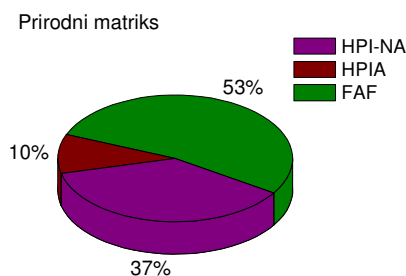
**Slika 86.** Uticaj doze koagulant  $\text{FeCl}_3$  na promenu vrednosti  $\text{UV}_{254}$  prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b)



**Slika 87.** Uticaj doze koagulant  $FeCl_3$  na promenu vrednosti SUVA prirodnog (a) i sintetičkog matriksa (b)

Karakterizacija rezidualnih POM u koagulisanjoj vodi izvršena je pri dozi koagulant od 200 mg  $FeCl_3/L$ , usled toga što se ova doza koagulant pokazala kao najefikasnija u pogledu smanjenja sadržaja ukupnih organskih materija (23% smanjenja sadržaja DOC, odn. 59% smanjenja  $UV_{254}$  prirodnog matriksa, u odnosu na sirovu vodu). Karakterizacija POM frakcionisanjem izvršena je samo u slučaju prirodnog matriksa, jer je koagulacijom sintetičkog rastvora gotovo potpuno uklonjena model supstanca POM i rezidualni DOC iznosi svega 1,0 mg/L.

Na slici 88 prikazana je distribucija DOC u uzorcima prirodnog matriksa koagulisanog sa 200 mg  $FeCl_3/L$ . Poređenjem sa sirovom vodom može se uočiti da je koagulacijom frakcija huminske kiseline potpuno uklonjena, te u koagulisanjoj vodi zaostaje jednak sadržaj POM hidrofobnog (53% FAF) i hidrofilnog karaktera (10% HPI-NA i 37% HPIA). Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *White i sar. (1997)*, *Matilainen i sar. (2005)* i *Fabris i sar. (2008)*.



**Slika 88.** Distribucija frakcija DOC u uzorku vode koagulisanom sa 200 mg  $FeCl_3/L$

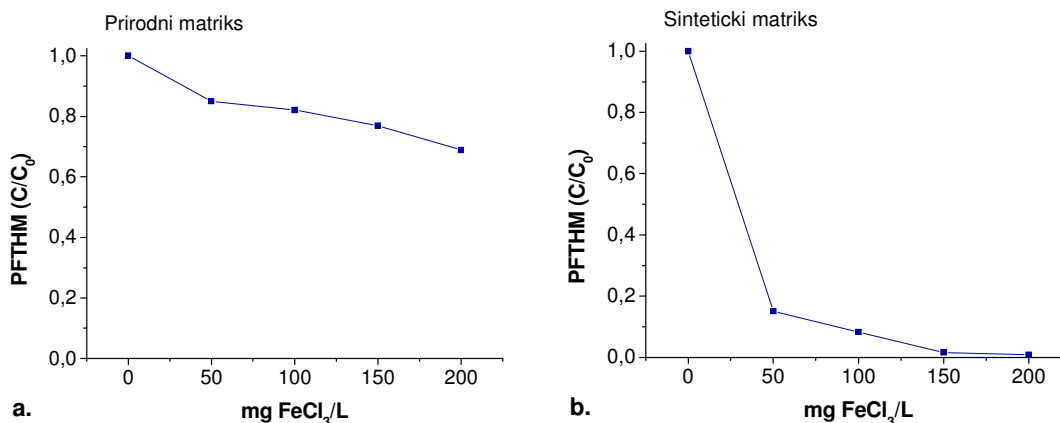
### 6.5.1.2. Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora DBP

U tabeli 35 i na slici 89 prikazan je uticaj doze koagulant  $\text{FeCl}_3$  na sadržaj prekursorskog materijala trihalometana prirodnog i sintetičkog matriksa. Efikasnost procesa koagulacije i flokulacije u pogledu smanjenja sadržaja prekursora THM, raste sa povećanjem primenjene doze koagulant  $50,0\text{--}200 \text{ mg FeCl}_3/\text{L}$ , pri čemu je postignuto smanjenje PFTHM za 42-54% u slučaju prirodnog matriksa, odnosno 85–99% za sintetički matriks.

**Tabela 31.** Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora trihalometana prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

Doza koagulant ( $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$ )	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )
0	330	39,0	4,10	<PQL	373	3642	3,90	<MDL	<MDL	3646
50,0	272	39,4	5,13	<PQL	317	549	2,85	<MDL	<MDL	552
100	267	32,6	5,99	<PQL	306	302	1,05	<MDL	<MDL	303
150	247	33,1	6,53	<PQL	287	58,4	<PQL	<MDL	<MDL	58,4
200	217	33,7	6,67	<PQL	257	31,3	<PQL	<MDL	<MDL	31,3

PQL – granica kvantitacije metode



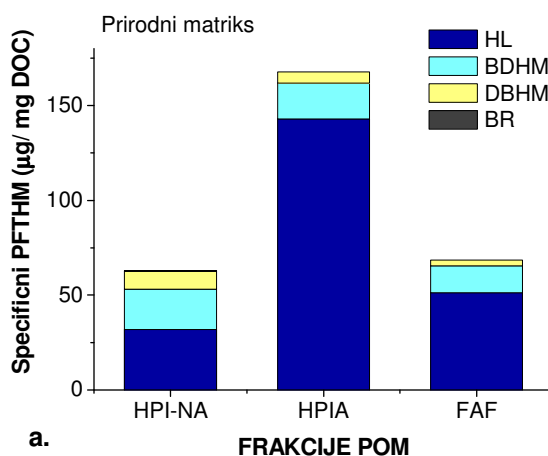
**Slika 89.** Uticaj doze koagulant  $\text{FeCl}_3$  na promenu sadržaja prekursora THM prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b)

Smanjenje sadržaja prekursora THM je u najvećoj meri posledica smanjenja sadržaja prekursora hloroforma i to za  $113 \mu\text{g/L}$  u slučaju prirodnog, odn. za  $3431 \mu\text{g/L}$  u slučaju sintetičkog matriksa. Iako se sadržaj prekursora BDHM i DBHM u vodi nakon primenjenih

tretmana blago povećava u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi, ovo ne doprinosi značajno promenama ukupne vrednosti PFTHM u koaguliranoj vodi, zbog njihovog znatno manjeg sadržaja u odnosu na sadržaj prekursora hloroforma, dominantne vrste u ovoj grupi jedinjenja.

Na slici 90 prikazana je distribucija prekursora THM iz prirodnog matriksa u vodi koaguliranoj sa 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L. Kao što je navedeno frakcija huminske kiseline je primenom koagulacije i flokulacije u potpunosti uklonjena. U koaguliranoj vodi, reaktivnije prekursora THM sadrži hidrofilna frakcija (62,9 µg/mg DOC za HPI-NA i 168 µg/mg DOC za HPI-A) u odnosu na hidrofobnu (68,5 µg/mg DOC za FAF). Autori *Chiang i sar. (2009)* su takođe zabeležili veći specifični PFTHM hidrofilne frakcije u poređenju sa hidrofobnom u koaguliranoj vodi, što su objasnili većim sadržajem karbonilnih komponenti u hidrofilnoj frakciji.

Takođe, hidrofilna frakcija ima veći sadržaj prekursora bromovanih vrsta THM (55,8 µg/mg DOC) u poređenju sa hidrofobnom frakcijom fulvinske kiseline (17,2 µg/mg DOC). Može se pretpostaviti da je smanjenjem sadržaja hidrofobne frakcije POM koja je pogodna za reakciju sa hlorom, došlo do reakcije viška Cl<sub>2</sub> sa Br<sup>-</sup> i formiranja HOBr, koja je oko 20 puta reaktivnija sa POM od HOCl (*Uyak i Toroz, 2007*), što favorizuje formiranje bromovanih THM.



**Slika 90.** Distribucija prekursora THM u vodi koaguliranoj sa 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L

Uticaj doze koagulantna FeCl<sub>3</sub> na sadržaj prekursora materijala halosirćetnih kiselina prirodnog i sintetičkog matriksa prikazan je u tabeli 32 i na slici 91. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da efikasnost procesa koagulacije i flokulacije, u pogledu smanjenja sadržaja prekursora HAA, raste sa povećanjem primenjene doze koagulantna 50,0-200 mg FeCl<sub>3</sub>/L, pri čemu je postignuto smanjenje PFHAA za 25-44% za prirodni matriks, odnosno 39-84% za sintetički matriks.

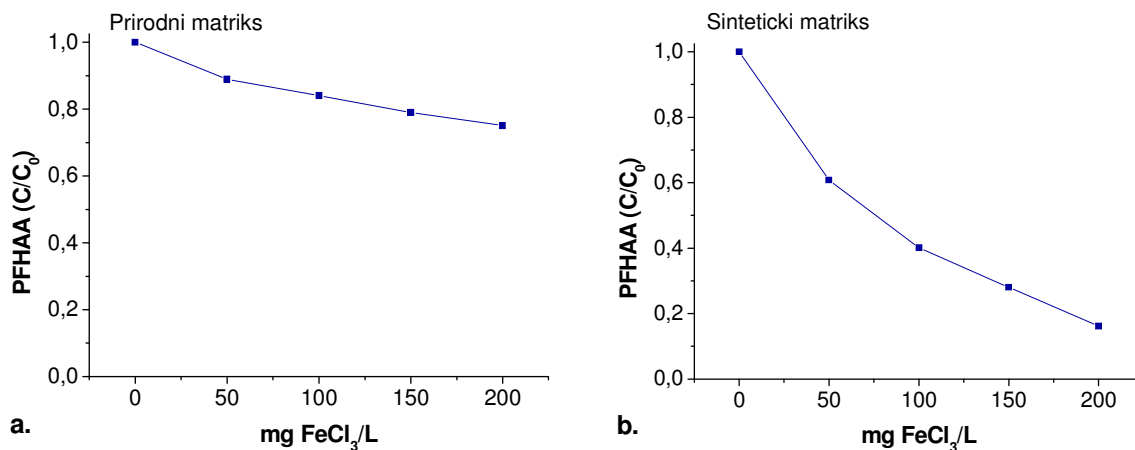


**Tabela 32.** Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na promenu sadržaja prekursora halosirćetnih kiselina prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

Doza koagulantna (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
	PFMCAA (µg/L)	PFMBAA (µg/L)	PFDCAA (µg/L)	PFTCAA (µg/L)	PFBCAA (µg/L)	PFDBAA (µg/L)	PFHAA (µg/L)	PFMCAA (µg/L)	PFMBAA (µg/L)	PFDCAA (µg/L)	PFTCAA (µg/L)	PFBCAA (µg/L)	PFDBAA (µg/L)	PFHAA (µg/L)
0	<MDL	107	<MDL	191	11,9	0,50	309	<MDL	133	<MDL	422	1,42	1,94	559
50,0	<MDL	95,4	<MDL	177	1,40	1,18	275	<MDL	35,3	<MDL	301	1,42	1,14	339
100	<MDL	94,0	<MDL	163	1,55	1,42	260	<MDL	38,1	<MDL	184	1,32	0,98	224
150	<MDL	82,4	<MDL	158	2,09	1,53	244	<MDL	39,4	<MDL	114	1,47	1,15	156
200	<MDL	79,8	<MDL	148	3,03	1,21	232	<MDL	34,8	<MDL	51,6	1,68	1,54	89,6

MDL – granica detekcije metode

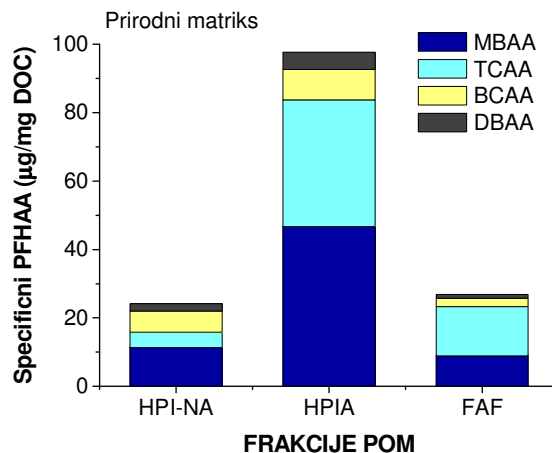
Smanjenje sadržaja prekursora HAA je u najvećoj meri posledica smanjenja sadržaja prekursora MBAA za 27,2 µg/L u slučaju prirodnog, odn. za 98,2 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa, kao i prekursora TCAA za 43,0 µg/L u slučaju prirodnog, odn. za 370 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa. Sadržaj prekursora BCAA i DBAA se ne menja u značajnijoj meri u poređenju sa sirovom vodom, dok prekursori MCAA i DCAA nisu detektovani ni nakon koagulacije. Najefikasnije smanjenje PFHAA (44% i 84% za prirodni i sintetički matriks) postignuto je primenom 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L. Dobijeni rezultati su u skladu je sa rezultatima *Singer i Bilyk (2002)*, koji su utvrdili da se procesom koagulacije vrednost ovog parametra može smanjiti za 15-78%.

**Slika 91.** Uticaj doze koagulantna FeCl<sub>3</sub> na promenu sadržaja prekursora HAA prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b)

Raspodela prekursorskog materijala HAA u koagulisanjoj vodi prirodnog matriksa prikazana je na slici 92. Dobijeni rezultati ukazuju da je prekursorski materijal HAA zastupljen u većoj meri u hidrofilnoj frakciji (24,2  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za HPI-NA i 97,7  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za HPI-A) u odnosu na hidrofobnu (26,9  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC za FAF).

Hlorisanjem pojedinačnih frakcija POM u koagulisanjoj vodi, zabeleženo je da sve frakcije dominantno sadrže prekursore MBAA i TCAA. Najveći potencijal za formiranje bromovanih HAA ima hidrofilna frakcija, prvenstveno HPIA, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za prekursore THM, kao i sa rezultatima drugih autora (*Hua i Reckhow 2007; Chowdhury i sar., 2009*).

Takođe, hidrofilna frakcija ima veći sadržaj bromovanih vrsta HAA: BCAA i DBAA po jedinici DOC u poređenju sa hidrofobnom frakcijom fulvinske kiseline. Kao i u slučaju THM, može se pretpostaviti da je smanjenjem sadržaja hidrofobne frakcije POM koja je pogodna za reakciju sa hlorom, došlo do reakcije viška hlora sa  $\text{Br}^-$  i formiranja HOBr, koja je oko 20 puta reaktivnija sa POM od HOCl (*Uyak i Toroz, 2007*), što favorizuje formiranje bromovanih HAA.

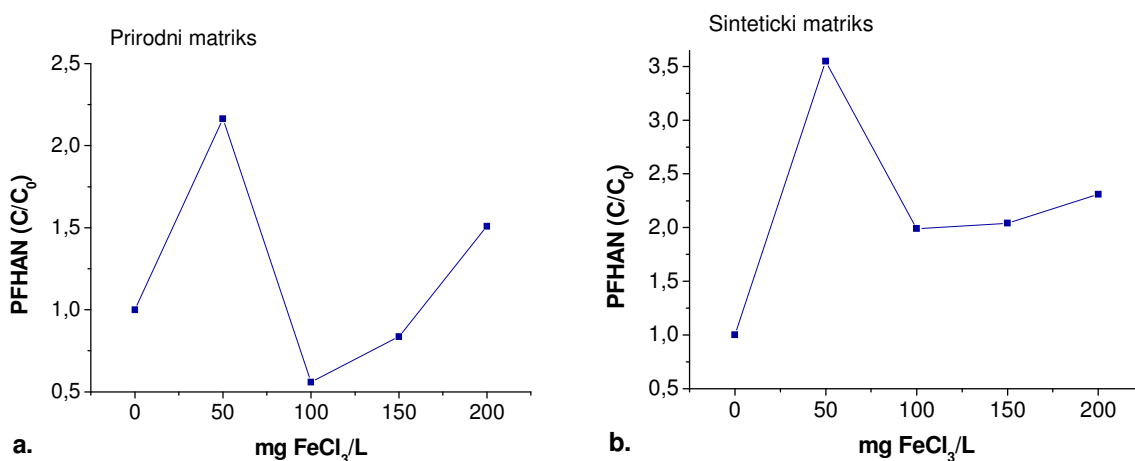


**Slika 92.** Distribucija prekursora HAA u vodi koagulisanjoj sa 200 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$

Uticaj doze koagulant  $\text{FeCl}_3$  na promenu sadržaja prekursorskog materijala haloacetonitrila koji potiču iz prirodnog i sintetičkog matriksa prikazan je u tabeli 33 i na slici 93. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da sadržaj prekursora HAN u koagulisanjoj vodi varira u zavisnosti od doze koagulant. U slučaju prirodnog matriksa postignuto je smanjenje sadržaja prekursora HAN primenom 100 i 150 mg  $\text{FeCl}_3/\text{l}$  (za 44%), dok je u slučaju sintetičkog matriksa pri svim primenjenim dozama koagulant uočeno povećanje sadržaja prekursora HAN. Pri tome, najzastupljenija vrsta HAN je DCAN. Slične rezultate, odnosno povećanje sadržaja prekursora HAN nakon koagulacije su zabeležili i *Bekbolet i sar. (2005)*.

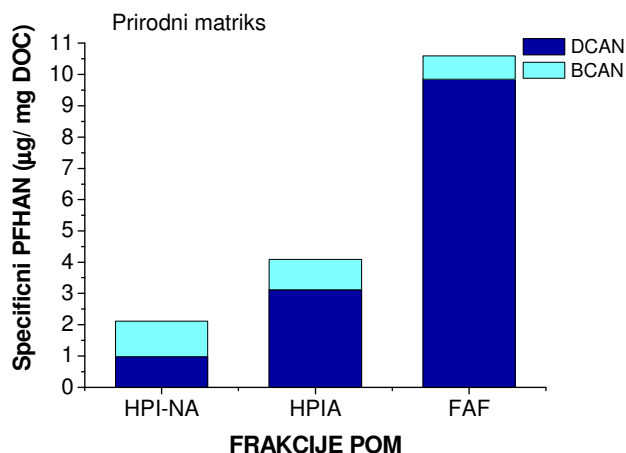
**Tabela 33.** Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na promenu sadržaja prekursora haloacetonitrila koji potiču iz prirodnog i sintetičkog matriksa

Doza koagulantna (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFTCAN (µg/L)	PFDCAN (µg/L)	PFBCAN (µg/L)	PFDBAN (µg/L)	PFHAN (µg/L)	PFTCAN (µg/L)	PFDCAN (µg/L)	PFBCAN (µg/L)	PFDBAN (µg/L)	PFHAN (µg/L)
0	<MDL	6,00	5,60	<MDL	11,6	<MDL	4,14	4,06	<MDL	8,20
50,0	<MDL	22,6	2,58	<MDL	25,1	<MDL	25,4	2,90	<MDL	28,3
100	<MDL	5,80	0,68	<MDL	6,48	<MDL	14,3	1,62	<MDL	15,9
150	<MDL	8,15	1,56	<MDL	9,71	<MDL	14,9	1,43	<MDL	16,3
200	<MDL	15,7	1,80	<MDL	17,5	<MDL	17,1	1,01	<MDL	18,4



**Slika 93.** Uticaj doze koagulantna FeCl<sub>3</sub> na promenu sadržaja prekursora HAN prisutnih u prirodnom (a) i sintetičkom matriksu (b)

Distribucija prekursora HAN, koji potiču iz prirodnog matriksa, u koagulisanjoj vodi prikazana je na slici 94. Reaktivniji prekursori HAN sadržani su u hidrofobnoj frakciji (FAF), gde specifični PFHAN iznosi 10,6 µg/mg DOC (FAF) u odnosu na 6,21 µg/mg DOC hidrofilne frakcije. Sve frakcije POM dominantno sadrže prekursora DCAN. Najveći potencijal za formiranje bromovanog BCAN ima hidrofilna frakcija, što je u skladu sa zapažanjima autora *Chen i sar.* (2009).

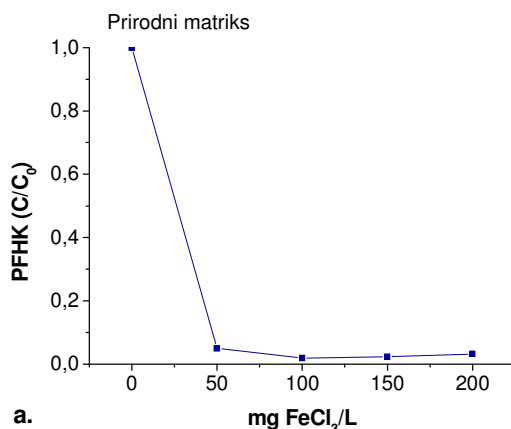


**Slika 94.** Distribucija prekursora HAN u vodi koagulisanog sa 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L

Uticaj doze koagulantna FeCl<sub>3</sub> na sadržaj prekursora haloketona i hlorpikrina prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu prikazan je u tabeli 34 i na slici 95. Prekursori hlorpikrina nisu detektovani nakon koagulacije i flokulacije. Sadržaj prekursora HK smanjen je za 95-98%, pri čemu je najbolji rezultat zabeležen primenom 100 mg FeCl<sub>3</sub>/L. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora *Bekbolet i sar. (2005)*. U slučaju sintetičkog matriksa prekursori haloketona nisu detektovani nakon procesa koagulacije i flokulacije.

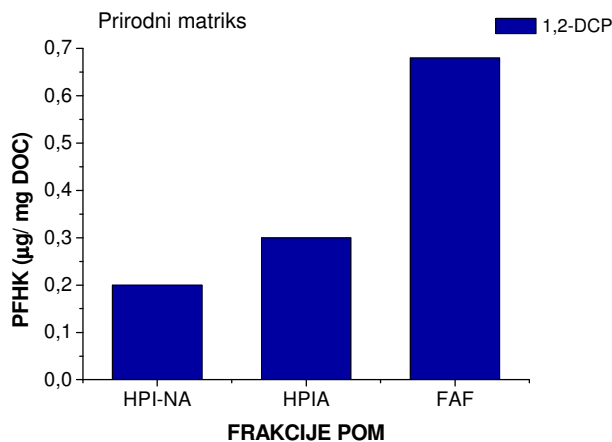
**Tabela 34.** Uticaj procesa koagulacije i flokulacije na promenu sadržaja prekursora haloketona i hlorpikrina prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu

Doza koagulantna (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
	PFDCP (µg/L)	PFTCP (µg/L)	PFHK (µg/L)	PFCP (µg/L)	PFDCP (µg/L)	PFTCP (µg/L)	PFHK (µg/L)	PFCP (µg/L)
0	46,4	0,57	47,0	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
50,0	2,19	<MDL	2,19	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
100	0,87	<MDL	0,87	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
150	1,09	<MDL	1,09	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
200	1,48	<MDL	1,48	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL



**Slika 95.** Uticaj doze koagulanta  $FeCl_3$  na promenu sadržaja prekursora HK prisutnih u prirodnom matriksu

Karakterizacija prekursorskog materijala HK iz prirodnog matriksa prikazana je na slici 96. Distribucija prekursora HK približno je jednaka u hidrofobnoj (0,68  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC) i hidrofilnoj frakciji (0,50  $\mu\text{g}/\text{mg}$  DOC) koagulirane vode. Pri tome, sve frakcije sadrže samo prekursor 1,1-DCP, dok prekursori 1,1,1-TCP nisu detektovani.



**Slika 96.** Distribucija prekursora HK u vodi koaguliranoj sa 200 mg  $FeCl_3/L$

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da je procesom koagulacije i flokulacije sa 200 mg  $FeCl_3/L$  postignuto smanjenje sadržaja DOC za 23% u slučaju prirodnog, odn. za 91% u slučaju sintetičkog matriksa. Frakcija huminske kiseline je koagulacijom u potpunosti uklonjena. Distribucija DOC u vodi koaguliranoj sa 200 mg  $FeCl_3/L$  jednaka je u hidrofobnoj i hidrofilnoj frakciji POM (~50%). Primenom 200 mg  $FeCl_3/L$  postignuto je maksimalno smanjenje sadržaja prekursora THM (54% i 99% za prirodni i sintetički matriks) i HAA (44% i 84% za prirodni i sintetički matriks) i HK (92% za prirodni matriks). Uočene su fluktacije u sadržaju HAN

(smanjenje sadržaja prekursora HAN za prirodni, odn. blago povećanje sadržaja HAN za sintetički matriks u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi i netretiranom rastvoru HA). Prekursori CP nisu detektovani u koaguliranoj vodi. Prekursorski matrijal THM i HAA je u koaguliranoj vodi zastupljen u najvećoj meri u hidrofornoj frakciji, dok je u slučaju semivolatilnih DBP distribucija prekursora HAN i HK približno jednaka u hidrofobnoj i hidrofornoj frakciji.

### **6.5.2. Uticaj primene ozona i $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ procesa u predtretmanu na efikasnost uklanjanja POM procesom koagulacije sa $\text{FeCl}_3$**

U predhodnim poglavljima prikazani su rezultati uticaja pojedinačnih oksidacionih procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  (poglavlje 6.3.1. i 6.3.2.), kao i konvencionalne koagulacije i flokulacije (poglavlje 6.5.1.) na sadržaj i strukturu prirodnih organskih materija. Pored ispitivanja pojedinačnih procesa, u laboratorijskim usovima je izvršeno i ispitivanje uticaja ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa (primenom 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L) u predtretmanu na efikasnost procesa koagulacije sa 50,0-200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L u uklanjanju POM. Ispitivanja kombinovanih procesa vršena su samo na prirodnom matriksu, jer se predhodnim ispitivanjima (poglavlje 6.5.1.) sama koagulacija i flokulacija pokazala kao efikasan tretman za uklanjanje POM sintetičkog matriksa (rezidualni DOC nakon koagulacije iznosi oko 1,0 mg/L).

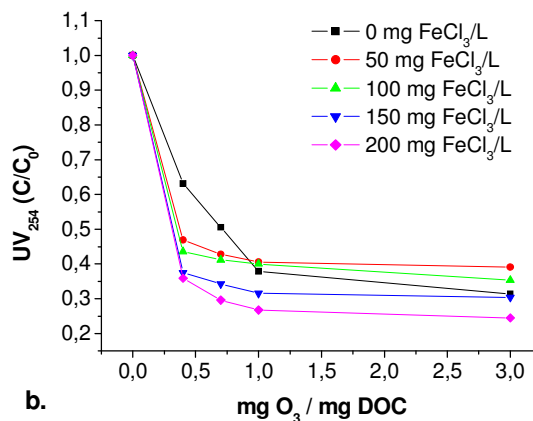
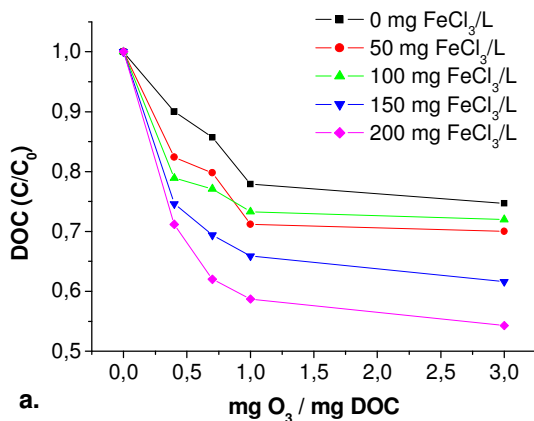
#### **6.5.2.1. Uticaj ozonizacije i $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ procesa u predtretmanu na efikasnost uklanjanja ukupnih organskih materija procesom koagulacije sa $\text{FeCl}_3$**

U tabeli 35 i na slici 97 predstavljeni su rezultati dobijeni primenom kombinovanih procesa ozonizacije i koagulacije i flokulacije na sadržaj POM, na osnovu DOC,  $\text{UV}_{254}$  i SUVA vrednosti. Procesom koagulacije sa 200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L, bez oksidacionog predtretmana postignuto je smanjenje vrednosti DOC za 23% (sa 9,85 na 7,56 mg/L) i smanjenje vrednosti  $\text{UV}_{254}$  za 59% (sa 0,493 na 0,202  $\text{cm}^{-1}$ ) u odnosu na sirovu vodu (poglavlje 6.5.1.). Proces ozonizacije dovodi do značajnog poboljšanja efikasnosti procesa koagulacije, u pogledu smanjenja sadržaja DOC (slika 97a) i  $\text{UV}_{254}$  (slika 97b), pri čemu se efikasnost kombinovanih procesa povećava sa porastom doze ozona 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i doze koagulant. Primenom doze ozona 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC u predtretmanu i koagulacije sa 200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L postignuto je smanjenje sadržaja DOC za 29-46%, odnosno 64-76% smanjenja  $\text{UV}_{254}$  u odnosu na sirovu vodu.

Dobijeni rezultati ukazuju da povećanje doze ozona smanjuje potrebu za koagulantom, tako da se smanjenje doze koagulant sa 200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L na 50,0 mg  $\text{FeCl}_3$ /L kompenzuje primenom viših doza ozona u predtretmanu od 0,4-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC. Može se pretpostaviti da su dobijeni rezultati posledica promene hemije površine POM i povećanja polarnosti i kiselosti nakon procesa ozonizacije, čime je došlo do poboljšanja adsorptivnosti POM na površini metalnog hidroksida, koji se formira dodatkom koagulant i povećanja efikasnosti kombinovanih procesa u odnosu na samu koagulaciju. Do ovakvih zapažanja su došli i autori Orren i sar. (2000), Bose i Reckhow (2007), Pei i sar. (2007) i Chiang i sar. (2009).

**Tabela 35.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja DOC i  $UV_{254}$  u koagulisanjoj vodi na pH 7

Doza ozona (mgO <sub>3</sub> /mg DOC)	Doza koagulantna (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> Lmg <sup>-1</sup> )
0	0	9,85	0,493	5,01
0,4	50,0	8,12	0,231	2,85
	100	7,77	0,215	2,77
	150	7,35	0,185	2,52
	200	7,01	0,177	2,53
0,7	50,0	7,86	0,211	2,68
	100	7,59	0,203	2,68
	150	6,84	0,169	2,47
	200	6,11	0,146	2,39
1,0	50,0	7,01	0,200	2,85
	100	7,22	0,197	2,73
	150	6,49	0,156	2,40
	200	5,78	0,132	2,28
3,0	50,0	6,90	0,193	2,80
	100	7,09	0,174	2,45
	150	6,07	0,150	2,47
	200	5,35	0,121	2,26

**Slika 97.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja DOC (a) i vrednost  $UV_{254}$  (b) u koagulisanjoj vodi (pH 7)

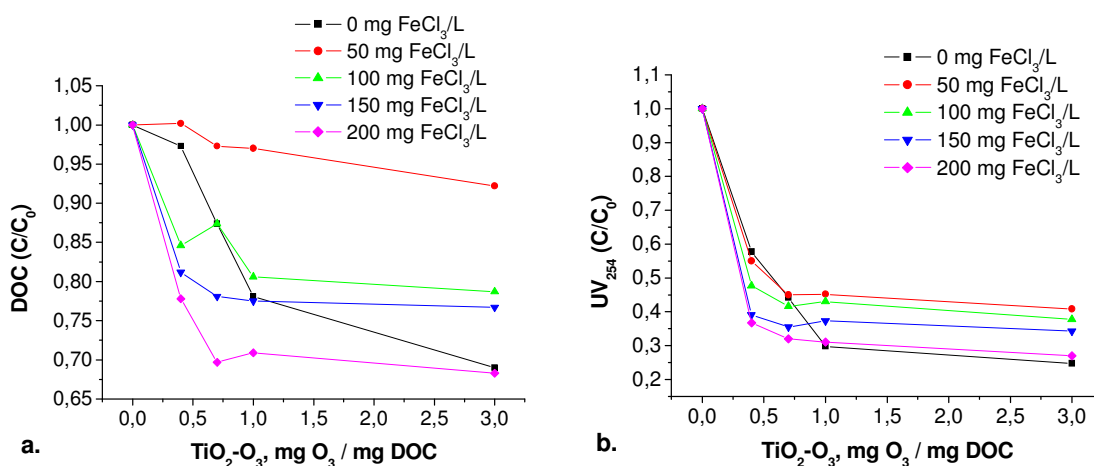
U tabeli 36 i na slici 98 predstavljeni su rezultati dobijeni primenom kombinovanih procesa TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> i koagulacije na sadržaj POM, na osnovu DOC, UV<sub>254</sub> i SUVA vrednosti. Primena TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa nije rezultovala efikasnijim smanjenjem sadržaja DOC i UV<sub>254</sub> u



koagulisanjoj vodi u poređenju sa ozonizacijom kao predtretmanom koagulaciji. Kao i u slučaju procesa ozonizacije i koagulacije, efikasnost kombinovanih procesa  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije i koagulacije u uklanjanju POM povećava se sa porastom doze ozona i doze koagulantata. Primenom doze ozona od 0,4-3,0  $\text{mgO}_3/\text{mg DOC}$ , 1,0  $\text{mg TiO}_2/\text{L}$  i doze koagulantata od 200  $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$  postignuto je smanjenje sadržaja DOC za 22-32%, 63-73%  $\text{UV}_{254}$  i 53-60% SUVA vrednosi u odnosu na sirovu vodu (slika 98).

**Tabela 36.** Uticaj  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na promenu sadržaja DOC i  $\text{UV}_{254}$  u koagulisanjoj (pH 7)

$\text{TiO}_2\text{-O}_3$ , doza ozona ( $\text{mgO}_3/\text{mg DOC}$ )	Doza koagulantata ( $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$ )	DOC ( $\text{mg/L}$ )	$\text{UV}_{254}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	SUVA ( $\text{m}^{-1}\text{Lmg}^{-1}$ )
0	0	9,85	0,493	5,01
0,4	50,0	9,87	0,271	2,74
	100	8,33	0,235	2,82
	150	8,00	0,193	2,43
	200	7,66	0,181	2,36
0,7	50,0	9,64	0,222	2,30
	100	8,04	0,205	2,55
	150	7,81	0,175	2,24
	200	7,06	0,158	2,25
1,0	50,0	9,55	0,223	2,34
	100	7,94	0,212	2,67
	150	7,63	0,184	2,41
	200	6,98	0,153	2,19
3,0	50,0	9,08	0,201	2,21
	100	7,75	0,186	2,40
	150	7,55	0,169	2,24
	200	6,73	0,133	1,98



**Slika 98.** Uticaj  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na promenu sadržaja DOC (a) i  $\text{UV}_{254}$  (b) u koagulisanjoj vodi (pH 7)

Promena vrednosti DOC,  $UV_{254}$  i SUVA ukazuje da se efikasnije smanjenje sadržaja ukupnih prirodnih organskih materija postiže primenom ozonizacije kao predtretmana koagulaciji u poređenju sa  $TiO_2-O_3$  kao predtretmanom. Dobijeni rezultati ukazuju da se koagulacijom teže uklanjaju hidrofilna jedinjenja koja nastaju u većoj meri primenom  $TiO_2-O_3$  procesa (poglavlje 6.3.1), što je u skladu sa zapažanjima autora *Edzvald i Tobiason (1999)*.

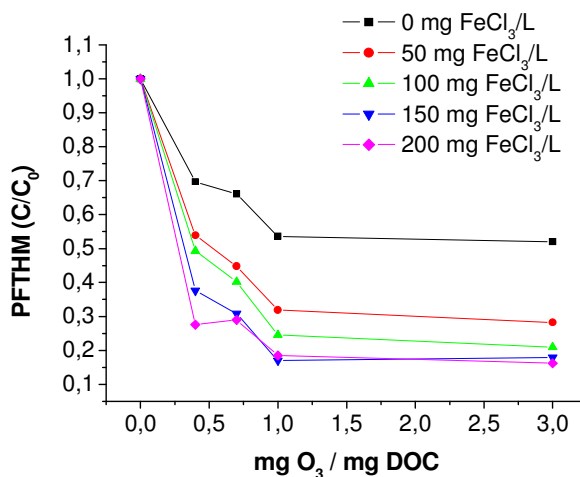
#### 6.5.2.1. Uticaj ozonizacije i $TiO_2-O_3$ procesa u predtretmanu na efikasnost uklanjanja prekursora DBP procesom koagulacije sa $FeCl_3$

U tabeli 37 i na slici 99 predstavljeni su rezultati dobijeni primenom kombinovanih procesa ozonizacije i koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora trihalometana. Proces ozonizacije dovodi do poboljšanja uklanjanja prekursorskog materijala THM u koagulisanjoj vodi u odnosu na samu koagulaciju (za 54% smanjenja PFTHM koagulacijom u odnosu na sirovu vodu).

Kombinovanim procesima ozonizacije i koagulacije postignuto je smanjenje sadržaja prekursora THM od 46-84%, izraženo kao PFTHM, u zavisnosti od primenjene doze ozona i koagulantata. Optimalno smanjenje sadržaja prekursora THM postignuto je primenom 1,0 mg  $O_3$ /mg DOC i 150 mg  $FeCl_3$ /L (PFTHM smanjen za 82% i iznosi 83,3  $\mu\text{g/L}$ ). Dalje povećanje doze ozona i koagulantata ne vodi značajnijoj redukciji prekursorskog materijala THM. Pri tom je nakon kombinovanih procesa uočeno smanjenje sadržaja prekursora hloroforma za 292  $\mu\text{g/L}$  i blago povećanje sadržaja prekursora bromovanih THM za 2,60  $\mu\text{g/L}$  u odnosu na sadržaj u sirovoj vodi.

**Tabela 37.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja prekursora THM u koagulisanjoj vodi (pH 7)

Doza ozona (mg $O_3$ /mg DOC)	Doza koagulantata (mg $FeCl_3$ /L)	PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	330	39,0	4,10	<PQL	373
0,4	50,0	143	50,5	7,61	<PQL	201
	100	133	47,6	3,90	<PQL	184
	150	84,8	44,9	7,30	<PQL	137
	200	57,7	43,7	5,55	<PQL	103
0,7	50,0	120	41,4	5,91	<PQL	167
	100	98,6	43,6	7,78	<PQL	150
	150	66,4	42,4	6,21	<PQL	115
	200	59,7	42,3	6,05	<PQL	108
1,0	50,0	69,0	42,6	7,45	<PQL	119
	100	47,1	40,4	3,98	<PQL	91,5
	150	38,3	41,6	3,41	<PQL	83,3
	200	33,7	40,4	4,65	<PQL	88,7
3,0	50,0	56,9	41,7	6,43	<PQL	105
	100	41,4	40,9	6,20	<PQL	88,5
	150	40,0	40,2	6,68	<PQL	86,9
	200	34,8	39,5	6,10	<PQL	80,4



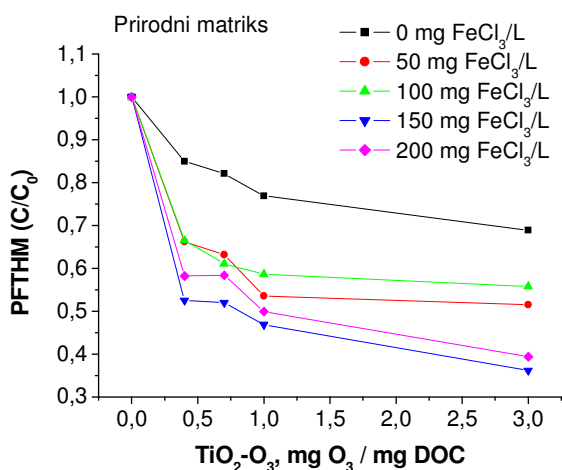
**Slika 99.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja prekursora THM u koagulisanjoj vodi (pH 7)

TiO<sub>2</sub>-katalizovana ozonizacija takođe vodi poboljšanju uklanjanja prekursora THM u koagulisanjoj vodi, pri čemu je postignuto smanjenje sadržaja prekursora THM od 34-64%, u zavisnosti od primenjene doze ozona i koagulantna (tabela 38 i slika 100). Optimalno smanjenje sadržaja prekursora THM postignuto je primenom 1,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u kombinaciji sa 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L i 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L (PFTHM smanjen za 64% i iznosi 135 µg/L). Dalje povećanje doze ozona ne vodi smanjenju sadržaja prekursorskog materijala THM. Kombinovani procesi TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> i koagulacije rezultuju smanjenjem sadržaja prekursora hloroforma za 230 µg/L, a povećanjem sadržaja prekursora bromovanih THM za 9,12 µg/L, u odnosu na sirovu vodu.

Razlog efikasnijeg uklanjanja prekursorskog materijala THM u slučaju ozonizacije može objasniti strukturom POM nakon katalizovanog i nekatalizovanog procesa ozonizacije. Kao što je u poglavlju 6.3.1. obrazloženo, TiO<sub>2</sub>-katalizovanim predtretmanom dolazi do uklanjanja aromatičnih struktura u većoj meri u poređenju sa nekatalizovanim procesom, pri čemu su organske materije koje zaostaju u vodi pretežno hidrofilnog karaktera i predstavljaju prekursora THM. Kleiser i Frimmel (2000) su takođe ukazali da se reakcijom hidroksil radikala sa aromatičnim strukturama POM formiraju alkoholne i keto funkcionalne grupe, koje su potencijalni prekursori THM. Stoga se i primena procesa koji produkuje OH radikale u većem stepenu, odn. primena TiO<sub>2</sub>-katalizovane ozonizacije kao predtretmana koagulaciji, pokazao kao manje efikasan proces u uklanjanju prekursora THM, u poređenju sa kombinacijom ozonizacije i koagulacije.

**Tabela 38.** Uticaj  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na promenu sadržaja prekursora THM u koagulisanjoj vodi (pH 7)

$\text{TiO}_2\text{-O}_3$ , doza ozona ( $\text{mgO}_3/\text{mg DOC}$ )	Doza koagulantna ( $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$ )	PFHL ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBR ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	330	39,0	4,10	<PQL	373
0,4	50,0	200	37,5	8,63	<PQL	247
	100	188	40,4	8,12	<PQL	236
	150	161	34,1	5,47	<PQL	200
	200	152	33,9	6,13	<PQL	192
0,7	50,0	198	40,7	9,71	<PQL	248
	100	184	36,4	7,47	<PQL	228
	150	174	37,1	8,01	<PQL	219
	200	161	39,2	7,45	<PQL	208
1,0	50,0	132	47,1	16,9	<PQL	196
	100	140	45,3	8,97	<PQL	194
	150	120	50,1	4,66	<PQL	175
	200	100	30,1	4,32	<PQL	135
3,0	50,0	147	52,2	17,5	<PQL	217
	100	134	65,6	8,64	<PQL	218
	150	118	60,3	7,97	<PQL	186
	200	109	33,5	4,59	<PQL	147

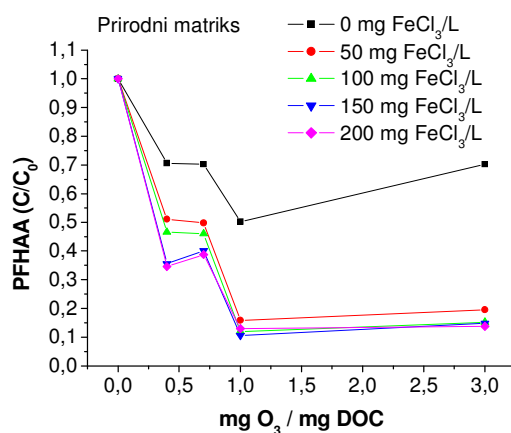
**Slika 100.** Uticaj  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa na promenu sadržaja prekursora THM u koagulisanjoj vodi

U tabeli 39 i na slici 101 predstavljeni su rezultati dobijeni primenom kombinovanih procesa ozonizacije i koagulacije na promenu sadržaja prekursora halosirćetnih kiselina. Kao što je slučaj sa uklanjanjem prekursorskog materija THM, ozonizacija dovodi do poboljšanja uklanjanja prekursora HAA u koagulisanjoj vodi, u odnosu na samu koagulaciju. Maksimalno smanjenje PFHAA procesom koagulacije postignuto je primenom 200  $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$  i iznosilo je 44% u odnosu na sirovu vodu. Kombinovanim procesima ozonizacije i koagulacije postignuto je

smanjenje sadržaja prekursora HAA od 49-89%, u zavisnosti od primenjene doze ozona i koagulantata. Povećanje doze ozona 0,4-0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, pri svim dozama koagulantata 50,0-200 mg FeCl<sub>3</sub>/L, ne rezultuje značajnijim smanjenjem sadržaja prekursora HAA (65% PFHAA). Najbolji rezultat, u pogledu smanjenja sadržaja prekursora HAA, postignut je primenom 1,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u kombinaciji sa 150 mg FeCl<sub>3</sub> (88% PFHAA). Dalje povećanje doze ozona i koagulantata ne rezultuje daljim smanjenjem prekursorskog materijala HAA. Kombinovanje procesa ozonizacije i koagulacije rezultovalo je smanjenjem sadržaja prekursora MBAA i TCAA, a povećanjem sadržaja prekursora BCAA i DBAA u odnosu na sirovu vodu.

**Tabela 39.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja prekursora HAA u koagulisanjoj vodi (pH 7)

Doza ozona (mg O <sub>3</sub> /mg DOC)	Doza koagulantata (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	PFMCAA (µg/L)	PFMBA (µg/L)	PFDCAA (µg/L)	PFTCAA (µg/L)	PFBCAA (µg/L)	PFDBAA (µg/L)	PFHAA (µg/L)
0	0	<MDL	107	<MDL	191	11,9	0,50	309
0,4	50	<MDL	60,4	<MDL	80,5	15,2	2,05	158
	100	<MDL	53,1	<MDL	71,8	16,3	2,76	144
	150	<MDL	45,6	<MDL	43,6	17,2	3,05	110
	200	<MDL	41,9	<MDL	46,1	16,8	2,01	107
0,7	50	<MDL	55,7	<MDL	78,1	16,1	4,01	154
	100	<MDL	46,9	<MDL	74,9	17,5	3,01	142
	150	<MDL	42,1	<MDL	62,8	15,4	3,25	124
	200	<MDL	40,6	<MDL	60,3	14,9	4,44	120
1,0	50	<MDL	10,1	<MDL	30,1	6,01	2,81	49,0
	100	<MDL	4,43	<MDL	25,8	3,47	3,06	36,7
	150	<MDL	2,83	<MDL	24,4	2,60	2,76	32,6
	200	<MDL	5,77	<MDL	23,9	6,33	4,05	40,1
3,0	50	<MDL	12,5	<MDL	42,4	3,25	2,01	60,2
	100	<MDL	5,92	<MDL	33,9	3,78	3,39	47,0
	150	<MDL	7,55	<MDL	27,9	7,05	3,05	45,6
	200	<MDL	6,42	<MDL	25,4	7,41	3,33	42,6

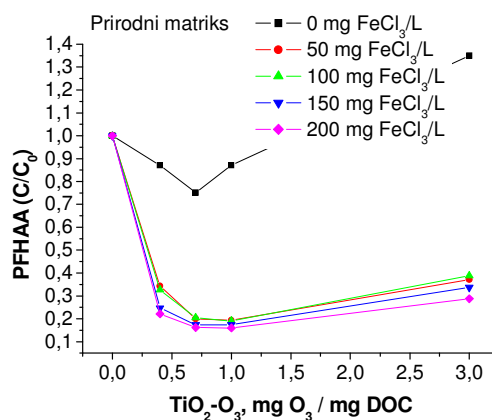


**Slika 101.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaj prekursora HAA u koagulisanjoj vodi (pH 7)

U slučaju  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije postignuto je 66-84% smanjenja PFHAA (tabela 40 i slika 102) u zavisnosti od primenjene doze ozona i koagulant. Povećanje doze ozona 0,7-3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC ne rezultuje daljom redukcijom prekursorskog materijala HAA procesom koagulacije. Maksimalna efikasnost procesa, u pogledu smanjenja sadržaja prekursora HAA (84%), postignuta je primenom 0,7 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC u kombinaciji sa 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L i 200 mg  $\text{FeCl}_3$ . Kombinovanje procesa ozonizacije i koagulacije rezultovalo je smanjenjem sadržaja prekursora MBAA, TCAA i BCAA, a povećanjem sadržaja prekursora DBAA u odnosu na sirovu vodu.

**Tabela 40.** Uticaj  $\text{TiO}_2$ - $\text{O}_3$  procesa na promenu sadržaja prekursora HAA u koagulisanjoj vodi (pH 7)

$\text{TiO}_2$ - $\text{O}_3$ , doza ozona (mg $\text{O}_3$ /mg DOC)	Doza koagulant (mg $\text{FeCl}_3$ /L)	PFMCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFMBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	<MDL	107	<MDL	191	11,9	0,50	309
0,4	50,0	<MDL	18,3	<MDL	77,6	7,44	2,13	106
	100	<MDL	17,6	<MDL	74,5	6,87	1,84	101
	150	<MDL	15,2	<MDL	54,6	5,48	1,13	76,4
	200	<MDL	13,1	<MDL	50,1	4,13	0,92	68,3
0,7	50,0	<MDL	10,1	<MDL	45,6	4,05	2,05	61,8
	100	<MDL	9,45	<MDL	48,6	3,65	1,61	63,3
	150	<MDL	7,33	<MDL	40,1	3,45	3,02	53,9
	200	<MDL	6,48	<MDL	39,3	2,05	2,24	50,1
1,0	50,0	<MDL	9,45	<MDL	43,9	3,05	2,22	58,6
	100	<MDL	8,88	<MDL	44,1	3,73	2,41	59,1
	150	<MDL	7,69	<MDL	40,7	3,22	2,36	54,0
	200	<MDL	6,76	<MDL	37,2	2,78	2,11	48,8
3,0	50,0	<MDL	19,9	<MDL	83,7	9,30	1,60	115
	100	<MDL	25,1	<MDL	87,0	6,57	0,97	120
	150	<MDL	29,7	<MDL	65,2	8,03	1,27	104
	200	<MDL	15,0	<MDL	55,6	5,15	0,84	89,1

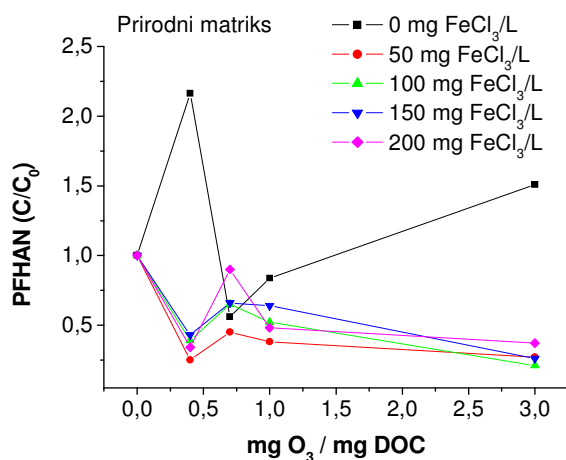


**Slika 102.** Uticaj  $\text{TiO}_2$ - $\text{O}_3$  procesa na promenu sadržaja prekursora HAA u koagulisanjoj vodi (pH 7)

U tabeli 41 i na slici 103 predstavljeni su rezultati dobijeni primenom kombinovanih procesa ozonizacije i koagulacije i flokulacije na sadržaj prekursora haloacetonitrila.

**Tabela 41.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja prekursora HAN u koagulisanjoj vodi (pH 7)

Doza ozona (mgO <sub>3</sub> /mg DOC)	Doza koagulantna (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	PFTCAN (µg/L)	PFDCAN (µg/L)	PFBCAN (µg/L)	PFDBAN (µg/L)	PFHAN (µg/L)
0	0	<MDL	6,00	5,60	<MDL	11,6
0,4	50,0	<MDL	1,12	1,78	<MDL	2,90
	100	<MDL	1,74	3,47	<MDL	5,21
	150	<MDL	1,54	2,87	<MDL	4,41
	200	<MDL	1,10	2,04	<MDL	3,14
0,7	50,0	<MDL	1,43	3,05	<MDL	4,48
	100	<MDL	2,05	5,45	<MDL	7,50
	150	<MDL	1,97	4,07	<MDL	6,04
	200	<MDL	1,23	1,22	<MDL	2,45
1,0	50,0	<MDL	1,54	3,45	<MDL	5,01
	100	<MDL	2,64	5,07	<MDL	7,71
	150	<MDL	3,02	4,42	<MDL	7,44
	200	<MDL	1,33	1,69	<MDL	3,02
3,0	50,0	<MDL	1,22	2,77	<MDL	3,99
	100	<MDL	3,10	7,25	<MDL	10,4
	150	<MDL	2,01	3,58	<MDL	5,59
	200	<MDL	1,22	3,07	<MDL	4,29



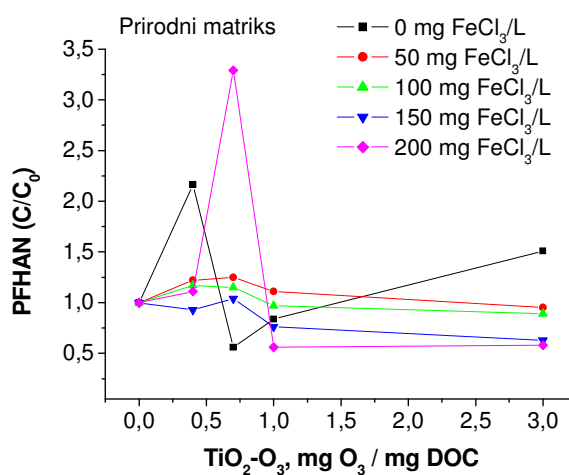
**Slika 103.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja prekursora HAN u koagulisanjoj vodi (pH 7)



Proces ozonizacije dovodi do poboljšanja uklanjanja prekursorsog materijala HAN u koaguliranoj vodi u odnosu na samu koagulaciju, čijom je primenom postignuto 44% smanjenja PFTHM u odnosu na sirovu vodu. Primenom 0,7 mgO<sub>3</sub>/mg DOC i 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L postignuto je maksimalno smanjenje vrednosti PFHAN od 79% u odnosu na sirovu vodu. Pri tom se generalno može reći da je tokom kombinovanih tretmana ozonizacije i koagulacije smanjen sadržaj prekursora DCAN, a povećan sadržaj prekursora BCAN u odnosu na sirovu vodu.

**Tabela 42.** Uticaj TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa na promenu sadržaja prekursora HAN u koaguliranoj vodi (pH 7)

TiO <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> , doza ozona (mgO <sub>3</sub> /mg DOC)	Doza koagulantna (mg FeCl <sub>3</sub> /L)	PFTCAN (µg/L)	PFDCAN (µg/L)	PFBCAN (µg/L)	PFDBAN (µg/L)	PFHAN (µg/L)
0	0	<MDL	6,00	5,60	<MDL	11,6
0,4	50,0	<MDL	3,95	10,2	<MDL	14,2
	100	<MDL	3,58	10,9	<MDL	14,5
	150	<MDL	3,69	9,4	<MDL	12,9
	200	<MDL	2,59	8,7	<MDL	11,0
0,7	50,0	<MDL	3,58	10,0	<MDL	13,6
	100	<MDL	3,14	10,2	<MDL	13,3
	150	<MDL	2,89	8,45	<MDL	11,3
	200	<MDL	2,54	7,78	<MDL	10,3
1,0	50,0	<MDL	3,68	7,15	<MDL	10,8
	100	<MDL	4,59	7,46	<MDL	12,1
	150	<MDL	2,18	6,58	<MDL	8,76
	200	<MDL	1,87	5,42	<MDL	7,29
3,0	50,0	<MDL	3,60	9,32	<MDL	12,9
	100	<MDL	10,6	27,6	<MDL	38,2
	150	<MDL	1,91	4,53	<MDL	6,44
	200	<MDL	2,18	4,56	<MDL	6,74



**Slika 104.** Uticaj TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa na promenu sadržaja prekursora HAN u koaguliranoj vodi (pH 7)

Sa druge strane, kada je  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  primenjivan kao predtretman koagulaciji zabeleženo je povećanje sadržaja prekursora BCAN u odnosu na sirovu vodu. Može se pretpostaviti da se organske materije koje nastaju oksidacijom POM tokom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa teže uklanjaju koagulacijom, zaostaju u koagulisanjoj vodi i daju doprinos formiranju HAN (tabela 42 i slika 104). Poređenje tretmana ukazuje da je efikasnost uklanjanja prekursora HAN primenom kombinovanih procesa  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  i koagulacije manja u odnosu na samu koagulaciju.

**Tabela 43.** Uticaj procesa ozonizacije na promenu sadržaja prekursora CP i HK u koagulisanjoj vodi

Doza ozona ( $\text{mgO}_3/\text{mg DOC}$ )	Doza koagulantna ( $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$ )	PFDCP ( $\mu\text{g/L}$ )	PFTCP ( $\mu\text{g/L}$ )	PFHK ( $\mu\text{g/L}$ )	PFPCP ( $\mu\text{g/L}$ )
0	0	46,4	0,57	47,0	<MDL
0,4	50,0	6,98	2,12	9,10	1,05
	100	7,05	3,14	10,1	2,26
	150	8,21	1,05	9,26	1,69
	200	4,56	1,64	6,20	1,54
0,7	50,0	6,32	1,05	7,37	1,87
	100	6,11	1,12	7,23	2,23
	150	5,48	2,58	8,06	2,07
	200	4,03	2,05	6,08	1,55
1,0	50,0	3,33	<MDL	3,33	0,98
	100	5,01	<MDL	5,01	0,63
	150	4,45	<MDL	4,45	0,79
	200	4,11	<MDL	4,11	0,56
3,0	50,0	3,24	<MDL	3,24	0,76
	100	6,82	1,53	8,35	2,41
	150	4,64	0,86	5,50	0,94
	200	4,01	0,88	4,89	0,89

Uvođenje oksidacionih procesa (ozonizacije ili  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije) kao predtretmana koagulaciji rezultuje povećanjem sadržaja prekursora CP u odnosu na sirovu vodu i iznosi 0,56-2,41  $\mu\text{g/L}$  (tabele 43 i 44). Iako literatura o načinu formiranja HAN, CP i HK još uvek vrlo oskudna, na osnovu strukture POM se može pretpostaviti da su hidrofilna jedinjenja koja zaostaju u koagulisanjoj vodi prekursori ovih semivolatilnih DBP, koja u slučaju HAN i CP sadrže azot (npr. aminokiseline). *Lee i sar.(2007)* i *Hu i sar.(2010)* su takođe ukazali da su osnovni prekursori azotnih DBP neke od aminokiselina.

Sa druge strane, sadržaj prekursora HK je primenom ozonizacije ili  $\text{TiO}_2$ -katalizovane ozonizacije u kombinaciji sa koagulacijom smanjen za 90% (primenom 1,0  $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$  u kombinaciji sa svim dozama koagulantna 50,0-200  $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$ ), pri čemu je PFHK iznosio 3,33-10,1  $\mu\text{g/L}$  u zavisnosti od doze ozona i koagulantna.

**Tabela 44.** Uticaj  $TiO_2-O_3$  procesa na promenu sadržaja prekursora CP i HK u koagulisanjoj vodi (pH 7)

$TiO_2-O_3$ , doza ozona ( $mgO_3/mg\ DOC$ )	Koagulacija ( $mg\ FeCl_3/L$ ) i flokulacija	PFDCP ( $\mu g/L$ )	PFTCP ( $\mu g/L$ )	PFHK ( $\mu g/L$ )	PFPCP ( $\mu g/L$ )
0	0	46,4	0,57	47,0	<MDL
0,4	50	2,95	<MDL	5,00	14,0
	100	7,93	2,05	9,98	15,4
	150	4,52	0,93	5,45	16,2
	200	3,57	0,78	4,02	9,23
0,7	50	1,42	1,11	2,53	12,0
	100	1,05	0,57	1,62	9,87
	150	1,32	0,69	2,01	11,6
	200	0,98	0,52	1,50	8,44
1,0	50	1,39	<MDL	1,39	22,5
	100	1,25	<MDL	1,25	12,7
	150	1,26	<MDL	1,26	9,87
	200	0,97	<MDL	0,97	8,88
3,0	50	3,24	<MDL	3,24	15,1
	100	6,82	1,53	8,35	29,5
	150	4,64	0,86	5,50	6,50
	200	4,01	0,88	4,89	8,78

Dobijeni rezultati ukazuju da i ozonizacija i  $TiO_2-O_3$  proces pozitivno utiču na uklanjanje POM koagulacijom, pri čemu se kao efikasnije pokazalo kombinovanje ozonizacije i koagulacije. Pri tom je zabeleženo da veće doze ozona i koagulantna pogoduju uklanjanju ukupnih organskih materija, dok niže doze pozitivno utiču na smanjenje sadržaja prekursora DBP. Tako je najefikasnije smanjenje sadržaja DOC (32%) i  $UV_{254}$  (73%) postignuto primenom 3,0  $mgO_3/mg\ DOC$  i 200  $mg\ FeCl_3/L$ . Maksimalno smanjenje vrednosti PFTHM (82%) i PFHAA (89%) postignuto je kombinovanjem 1,0  $mgO_3/mg\ DOC$  i 200  $mg\ FeCl_3/L$ , dok je za HAN najpogonija doza ozona 0,7  $mgO_3/mg\ DOC$  u kombinaciji sa 200  $mg\ FeCl_3/L$  (79% smanjenja PFHAN). Povećanje vrednosti PFPCP nakon oksidacionih tretmana i koagulacije ukazuju da prekursori ovih DBP zaostaju u vodi jer se teže uklanjaju koagulacijom.

Međutim iako je koagulacija limitirana za uklanjanje niskomolekularnih struktura koje se formiraju prvenstveno  $TiO_2-O_3$  procesom, ovaj proces bi mogao da pronade svoju širu primenu kao predtretman nekom sorpcionom procesom, kao što su npr. aktivni ugljevi, ili pak biofiltraciji, na šta su ukazala i nedavna istraživanja autora Chen i sar. (2009).

## 7. ZAKLJUČAK

U radu su predstavljeni rezultati laboratorijskih ispitivanja odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj i strukturu prirodnih organskih materija, kao prekursora dezinfekcionih nusprodukata hlora (trihalometana, halosirćetnih kiselina, haloacetonitrila, hlorpikrina i haloketona), i to:

- **Fenton proces** (optimizovanje pH, uslova mešanja i reakcionog vremena, sa posebnim akcentom na ispitivanje uticaja koncentracije 0,10-0,50 mM Fe<sup>2+</sup> i molarnog odnosa sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:5-1:20);
- **Ozonizacija i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>** (ispitivanje uticaja pH (6-10), doze ozona (0,4-3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) i katalizatora od 1 i 10 mg TiO<sub>2</sub>/L);
- **O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces** (ispitivanje uticaja doze ozona 0,4-3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1 i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L);
- **Kombinovani procesi ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa i koagulacije i flokulacije** (ispitivanje uticaja doze ozona 0,4-3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L i 50,0-200 mg FeCl<sub>3</sub>/L).
- **Karakterizacija POM** frakcionisanjem izvršena je pre i nakon procesa unapređene oksidacije (ozonizacija i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>, primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L, na pH 6-10; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces, primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1 i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L, na pH 7-7,5) i koagulacije (200 mg FeCl<sub>3</sub>/L).

Za ispitivanja je odabrana sirova podzemna voda sa teritorije srednjeg Banata, kao realan prirodni matriks i rastvor komercijalne huminske kiseline, *Fluka* (model supstanca POM), kao sintetički matriks. Praćenje promena sadržaja i strukture POM pre i nakon navedenih procesa vršeno je određivanjem vrednosti DOC, UV<sub>254</sub> apsorbancije, kao i sadržaja prekursora najzastupljenijih dezinfekcionih nusprodukata hlora: THM i HAA i prekursora HAN, CP i HK, kao nedovoljno istraženih, visoko prioriternih „DBP u razvoju“.

Analiza hemijskih karakteristika prirodnog matriksa je ukazala da voda sadrži visoke koncentracije prirodnih organskih materija (DOC sirove iznosi 9,92±0,87 mg/L, a UV<sub>254</sub> apsorbancija 0,469±0,02 cm<sup>-1</sup>). U strukturi POM prirodnog matriksa preovlađuju visokomolekularne materije hidrofobnog karaktera (14% huminskih i 68% fulvinskih kiselina, od ukupne vrednosti DOC), dok udeo hidrofilne frakcije iznosi 21% (12% HPIA i 9% HPI-NA). U slučaju sintetičkog matriksa (sadržaj DOC 11,2±0,37 mg/L i vrednost UV<sub>254</sub> 1,17±0,07 cm<sup>-1</sup>) zastupljena je samo frakcija huminske kiseline, te je iz tog razloga sintetički matriks znatno hidrofobniji u odnosu na prirodni.

Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim matriksom, rezultovao je i većim sadržajem prekursora najzastupljenijih dezinfekcionih nusprodukata hlora, trihalometana i halosirćetnih kiselina. Vrednosti za PFTHM iznose 438±88,2 µg/L za prirodni matriks, odnosno 3646±41,3 µg/L za sintetički matriks, dok PFHAA prirodnog matriksa iznosi 339±68,9 µg/L, odnosno 559±20,5 µg/L za sintetički matriks. Sadržaj semivolatilnih DBP (HAN, CP i HK) je znatno niži u poređenju sa prekursorima THM i HAA. PFHAN iznosi 3,65 µg/L za prirodni, odn. 7,98 µg/L za sintetički matriks, dok prekursori hlorpikrina nisu detektovani. Prekursori haloketona su zastupljeni samo u strukturi POM prirodnog matriksa i PFHK iznosi 46,9±5,08 µg/L.

Hidrofoban materijal, kao dominantan u strukturi POM ispitivanih matriksa, je ujedno i osnovni prekursorski materijal najzastupljenijih DBP: THM i HAA. Prekursori semivolatilnih DBP: haloacetonitrila i haloketona u najvećoj meri su zastupljeni u hidrofilnoj frakciji, prvenstveno u hidrofilnoj ne-kiseloj frakciji.

**Tokom ispitivanja uticaja Fenton procesa** na sadržaj i strukturu POM kao optimalni reakcioni uslovi su definisani pH 5, reakciono vreme od 15 min. i brzina mešanja 30 o/min. Pri ovim uslovima, u zavisnosti od primenjene doze  $\text{Fe}^{2+}$  i molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  postignuto je smanjenje sadržaja DOC 80-82% za prirodni, odn 91-95% za sintetički matriks, prekursora THM 70-99% za prirodni, odn. 99% za sintetički matriks i prekursora HAA 37-92% za prirodni, odn. 94-99% za sintetički matriks. Na osnovu dobijenih rezultata generalno se može zaključiti sledeće:

- za uklanjanje ukupnih organskih materija najefikasniji je koagulacioni korak Fenton procesa, koji podrazumeva manji molarni odnos  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:5 (sadržaj DOC smanjen za 82% u slučaju prirodnog, odn za 95% u slučaju sintetičkog matriksa);
- za uklanjanje prekursorskog materijala koji vodi formiranju THM i HAA najefikasnija je oksidacija POM radikalskim lančanim mehanizmima primenom većeg molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  od 1:20 (PFTHM i PFHAA smanjen za 99%).

Utvrđeno je da se u zavisnosti od strukture POM one tokom oksidacionog tretmana drugačije ponašaju i da značajnu ulogu na efikasnost Fenton procesa pored strukture POM ima i sam matriks (npr. sadržaj bikarbonata koji deluju kao skavendžeri hidroksil radikala umanjujući efikasnost procesa za prirodni uzorak u odnosu na sintetički). Fluktacije i blago povećanje sadržaja prekursora HAN, HK i CP tokom tretmana posledica je oksidacije hidrofobnog organskog supstrata u smeru povećanja hidrofilnosti, kao i povećanja sadržaja prekursora azotnih DBP tokom procesa.

**Ispitivanjem uticaja ozonizacije u vodi pri različitim pH (6-10)** na sadržaj i strukturu POM utvrđeno je da je ozonizacija u baznoj sredini efikasnija za uklanjanje POM u odnosu na ozonizaciju u kiseloj sredini. Tako je primenom ozonizacije sa 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC u baznoj sredini postignuta maksimalna efikasnost smanjenja sadržaja:

- DOC (25% u slučaju prirodnog i 48% za sintetički matriks),
- prekursora THM (75% za prirodni i 98% za sintetički matriks) i prekursora HAA (68% za prirodni i 88% za sintetički matriks).

Tokom oksidacionog tretmana prekursorski materijal semivolatilnih DBP: HAN, CP i HK se drugačije ponaša u poređenju sa najviše zastupljenim THM i HAA, pri čemu je:

- smanjenje sadržaja prekursora HAN ozonizacijom postignuto samo u baznoj sredini (57% za prirodni, odn. 21% za sintetički matriks, primenom 1,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC);
- najefikasnije smanjenje sadržaja prekursora HK (97%), postignuto je u kiseloj sredini primenom 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC;
- oksidacija POM ozonom rezultovala je formiranjem prekursora CP samo u slučaju prirodnog matriksa i čiji sadržaj u zavisnosti od primenjene doze ozona i pH iznosi 0,72-14,9  $\mu\text{g}/\text{L}$ .

**Primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u vodi različitim pH (6-10)** postignuto je efikasnije smanjenje sadržaja kako ukupnih organskih materija, tako i specifičnih prekursora DBP u poređenju sa ozonizacijom. Primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini (3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC i 1,0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ ) za prirodni matriksa je postignuta maksimalna efikasnost smanjenja sadržaja:

- DOC (30%) i
- prekursora THM (94%), prekursora HAA (92%), prekursora HAN (97%) i prekursora HK (100%).
- $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces pri svim pH vrednostima proizvodi manji sadržaj CP u odnosu na ozonizaciju.

Pri tome se generalno može reći da je efikasnije smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  postignuto u vodi bez korekcije pH, dok je za ciljano uklanjanje prekursora DBP pogodnija bila katalizovana ozonizacija u baznoj sredini (pH 10).

U slučaju sintetičkog matriksa, nije zabeleženo dalje smanjenje sadržaja POM primenom  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  u odnosu na ozonizaciju, ali pri nekim uslovima oksidacionog tretmana  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces ne rezultuje formiranjem semivolatilnih DBP.

Kada je u pitanju mehanizam oksidacije POM ispitivanih matriksa primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa, pri svim pH (6-10) postignuta je potpuna oksidacija frakcije huminske kiseline do fulvinske kiseline i hidrofilnih jedinjenja. Sa povećanjem pH vrednosti sredine, usled povećane produkcije hidroksil radikala iz ozona, povećao se i udeo odnosno sadržaj DOC u hidrofilnoj frakciji ozonirane vode (do 86% u slučaju prirodnog, odn. do 90% za sintetički matriks). Veći sadržaj hidrofilnih struktura POM koje se formiraju ozonizacijom sintetičkog matriksa u odnosu na prirodni ukazuje da je frakcija huminske kiseline podložnija oksidacionom tretmanu u odnosu na fulvinsku, kao dominantnu frakciju POM prirodnog matriksa.

Raspodela DOC nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa pri svim pH vrednostima je oko 70% i 50% u hidrofilnoj frakciji prirodnog i sintetičkog matriksa, redom. Frakcija koja se dominantno formira nakon navedenih oksidacionih tretmana je hidrofilna ne-kisela frakcija. Za razliku od procesa ozonizacije, može se pretpostaviti da se mehanizam oksidacije POM  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom odigrava simultanom hemisorpcijom ozona i deprotonovanih funkcionalnih grupa POM za kisela mesta na katalizatoru, te je smanjenje sadržaja POM posledica i oksidacije (ozonom i hidroksil radikalima generisanim iz ozona) i sorpcije.

Veći stepen smanjenja sadržaja ukupnih organskih materija sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim, kao i drugačiji mehanizam oksidacije organskih materija u prisustvu katalizatora usled uticaja matriksa, odrazio se i na ponašanje prekursorskog materijala DBP. Rezultati frakcionisanja nakon oksidacionih tretmana ukazuju da su prekursori THM i HAA kako hidrofobne aromatične strukture, tako i hidrofilna jedinjenja polarnih i kiselih funkcionalnih grupa. Glavni prekursorski materijal semivolatilnih DBP (HAN, CP i HK) sadržan je u hidrofilnoj frakciji POM, HPI-NA i HPIA.

***Ispitivanjem uticaja  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa u vodi (pH 7-7,5) na sadržaj i strukturu POM utvrđeno je sledeće:***

- primenom  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa postignuto je efikasnije smanjenje sadržaja DOC (20% za prirodni, odnosno 45% za sintetički matriks primenom 3,0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC;  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ ) u poređenju sa  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesom;
- primena  $\text{H}_2\text{O}_2$  umanjuje efikasnost smanjenja sadržaja THM i HAA prirodnog matriksa ozonizacijom i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesom (PFTHM i PFHAA su se povećali u odnosu na sirovu vodu i u zavisnosti od uslova tretmana iznose 382-510  $\mu\text{g/L}$  i 386-666  $\mu\text{g/L}$ , redom), dok je u slučaju sintetičkog matriksa njihov sadržaj smanjen za 94 i 83%, redom;

- najefikasnije smanjenje sadržaja prekursora HAN (do 43% za prirodni i potpuno uklanjanje za sintetički matriks) postignuto je primenom 3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1 i 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L;
- najefikasnije smanjenje sadržaja prekursora HK prirodnog matriksa (92%) postignuto je primenom 0,4 mg O<sub>3</sub>/mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1 i 1,0 mg TiO<sub>2</sub> /L, dok je u slučaju sintetičkog matriksa došlo do formiranja prekursora HK (1,56-2,16 µg/L, u zavisnosti od uslova tretmana);
- prekursori CP se nakon O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa formiraju samo u slučaju prirodnog matriksa u koncentraciji 0,48-2,99 µg/L, u zavisnosti od uslova tretmana.

Poređenjem oksidacionih tretmana zasnovanih na primeni ozona (pH 7-7,5) zabeleženo je da se uvođenjem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postiže još veći stepen oksidacije hidrofobne frakcije POM i povećanje udela hidrofilne frakcije (87%) ispitivanih matriksa u odnosu na ozonizaciju i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> (oko 70%). Dobijeni rezultati se mogu pripisati većem stepenu generisanja hidroksil radikala usled sinergističkog efekta ozona, vodonik-peroksida i katalizatora. Može se pretpostaviti da je neselektivna oksidacija POM hidroksil radikalima rezultovala povećanjem sadržaja reaktivnih kiseoničnih funkcionalnih grupa i reaktivnosti frakcije fulvinske kiseline, što se odrazilo na povećanje sadržaja THM i HAA nakon tretmana u odnosu na sirovu vodu. Frakcija huminske kiseline je podložna oksidaciji i ozonom i hidroksil radikalima, te je u slučaju sintetičkog matriksa postignuto smanjenje sadržaja prekursora THM i HAA. Najreaktivniji prekursorski materijal HK, kao i THM i HAA sadrži frakcija fulvinske kiseline, dok je najveći sadržaj prekursora azotnih DBP (HAN i CP) zastupljen u hidrofilnoj frakciji.

*Ispitivanjem kombinovanih procesa ozonizacije i TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> i koagulacije i flokulacije* utvrđeno je da oksidacioni tretmani imaju pozitivne efekte na proces koagulacije. Samom koagulacijom sa 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L postignuto je 23% i 91% smanjenja DOC za prirodni i sintetički matriks. Frakcija huminske kiseline se u potpunosti uklanja koagulacijom. U slučaju prirodnog matriksa distribucija DOC u koaguliranoj vodi jednaka je u hidrofobnoj i hidrofilnoj frakciji i iznosi oko 50%.

Uvođenjem oksidacionih predtretmana postignuto je efikasnije uklanjanje POM u poređenju sa koagulacijom. Utvrđeno je da se efikasnije smanjenje sadržaja ukupnih organskih materija i prekursora DBP postiže primenom ozonizacije kao predtretmana koagulaciji u poređenju sa TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> kao predtretmanom, pri čemu:

- veće doze ozona i koagulant (3,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC i 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L) pogoduju uklanjanju ukupnih organskih materija (32% DOC);
- niže doze ozona pozitivno utiču na smanjenje sadržaja prekursora DBP, pri čemu je maksimalno smanjenje vrednosti PFTHM (82%) i PFHAA (89%) postignuto primenom 1,0 mg O<sub>3</sub>/mg i 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L;
- za smanjenje sadržaja prekursora HAN i HK (oko 80%) najpogonija je doza ozona 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC u kombinaciji sa 200 mg FeCl<sub>3</sub>/L;
- povećanje vrednosti PFCP i PFHAN nakon oksidacionih tretmana i koagulacije ukazuju da prekursori ovih DBP zaostaju u vodi jer se teže uklanjaju koagulacijom.



Rezultati dobijeni tokom istraživanja ukazuju da se primenom različitih oksidacionih i unapređenih oksidacionih procesa može smanjiti sadržaj POM i prekursora DBP do određenog stepena. Kao najefikasniji u uklanjanju kako ukupnih organskih materija, tako i specifičnih prekursora DBP se pokazao Fenton proces, usled uklanjanja POM oksidacijom, koagulacijom i precipitacijom. Kada su u pitanju unapređeni procesi oksidacije zasnovani na primeni ozona, uvođenje katalizatora ili H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao oksidanta u proces ozonizacije, kao i odabir optimalne pH vrednosti procesa može unaprediti oksidabilnost organskih molekula. Pri tom, poznavanje mehanizama oksidacije POM iz različitih izvora primenom ozona i/ili hidroksil radikala, kao i mehanizma uklanjanja POM koagulacijom može se primeniti za odabir i optimizovanje odgovarajućeg procesa u tretmanu vode za piće, a u zavisnosti od kvaliteta sirove vode.

## 8. LITERATURA

1. Abbaszadegan, M., Mayer, B.K., Ryu, H., Nwachuk, N. (2007) Efficacy of Removal of CCL Viruses under Enhanced Coagulation Conditions, *Environ Sci Technol* **41**, 971–977.
2. Abbt-Braun, G., Lankes, U., Frimmel, F.H. (2004) Structural characterization of aquatic humic substances – the need for a multiple method approach, *Aquat Sci* **66**, 151-170.
3. Agbaba, J. (2002) *Ozonizacija*, u: Prirodne organske materije u vodi (Ed. Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I.) Univerzitet u Novom sadu, PMF, Departman za hemiju, 115-135.
4. Agbaba, J., Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Klašnja, M. (2004) Formation of by-products in the course of intermediate ozonation of groundwater pretreated with ozone and polyaluminium chloride, *Water Sci Technol* **49**, 63-68.
5. Agbaba, J. (2005) Ozon kao dezinfekciono sredstvo, "Dezinfekcija vode", (urednici Dalmacija B., Agbaba J., Klašnja M.) PMF-Departman za hemiju, Novi Sad, 135-174.
6. 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.
7. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Organic Geochem* **18**, 567-573.
8. Alsheyab, M., Muñoz, A.H. (2006) Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) *Desalination* **194**, 121-126.
9. Andreozzi, R., LoCasale, M.S., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. (2000) N-methyl-p-aminophenol (metol) ozonation in aqueous solution: kinetics, mechanism and toxicological characterization of ozonized samples, *Water Res* **34**, 4419-4429.
10. Annon (1999) EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants ([http://www.epa.gov/ogwdw000/mdbp/pdf/alter/chapt\\_7.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw000/mdbp/pdf/alter/chapt_7.pdf)).
11. APHA - AWWA - WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*, Washington.
12. Archer, A.D., Singer, P.C. (2006) An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using ICR, *J Am Water Ass* **98**, 110-123.
13. Ates, N., Kaplan, S.S., Sahinkaya, E., Kitis, M., Dilek, F.B., Yetis, U. (2007) Occurrence of disinfection by-products in low DOC surfacewaters in Turkey, *J Hazard Mater* **142**, 526–534.
14. Banerjee, K., Helwick, R.P., Gupta, S. (1999) A treatment process for removal of mixed inorganic and organic arsenic species from groundwater, *Environ Prog* **18**, 280-284.
15. Barber, L.B., Leenheer, J.A., Noyes, T.I., Stiles, E.A. (2001) Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands, *Environ Sci Technol* **35**, 4805-4816.
16. Baytak, D., Sofuoglu, A., Inal, F., Sofuoglu, S.C. (2008) Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in IZMIR and associated human health risks, *Sci Total Environ* **407**, 286-296.
17. Bekbolet, M., Uyguner, C.S., Selcuk, H., Rizzo, L., Nikolaou, A.D., Meriç, S., Belgiorno, V. (2005) Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products, *Desalination* **176**, 155-166.
18. Beltran, F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A. (1998) Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation, *Ind Eng Chem Res* **37**, 32.

19. Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R. (2002) Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor, *Appl Catal B-Environ* **39**,221-231.
20. 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.
21. Bond, T., Goslan, E.H., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2010) Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX<sup>®</sup> and nanofiltration, *Water Res* **44**, 1645-1653.
22. Bose, P., Reckhow, D.A. (2007) The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation, *Water Res* **41**, 1516–1524.
23. Bourbigot, M.M., Dodin, A., Lheritier, R. (1984) Bacterial flora in distribution systems, *Water Res* **18**, 585-91.
24. Bulanin, K.M., Lavalley, J.C., Tsyganenko, A.A. (1995) IR spectra of adsorbed ozone, *Colloid Surface A* **101**, 153-158.
25. 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.
26. Chang, S.D., Singer, P.C. (1991) The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors, *J Am Water Ass* **83**, 71-79.
27. 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.
28. 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.
29. Chiang, P.C., Chang, E.E., Liang, C.H. (2002) NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere* **46**, 929-936.
30. Chiang, P.C., Chang, E.E., Chang, P.C., Huang, C.P. (2009) Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation, *Sci Total Environ* **21**,5735-5742.
31. Chin, A., Bérubé, P.R. (2005) Removal of Disinfection By-Product Precursors Using Ozone-UV Advanced Oxidation, *Water Res* **39**, 2136-2144.
32. Chow, C.W.K., Fabris, R., van Leeuwen, J., Wang, D., Drikas, M. (2008) Assessing Natural Organic Matter Treatability Using High Performance Size Exclusion Chromatograph, *Environ Sci Technol* **42**, 6683-6689.
33. Chowdhury, S., Champagne, P., McLellan, (2009) Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review, *Sci Total Environ* **407**, 4189-4206.
34. Christman, R.F., Norwood, D.L., Millington, J.D., Stevens, A.A. (1983) Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review, *Environ Sci Technol* **17**, 625-628.
35. Christopher W.K. Chow, J.A. van Leeuwen, Fabris, R., Drikas, M. (2009) Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon, *Desalination* **245**, 120–134.
36. Ciotti, C., Baciocchi, R., Tuhkanen, T. (2009) Influence of the operating conditions on highly oxidative radicals generation in Fenton's systems, *J Hazard Mater* **161**, 402-408.
37. Cooper, C., Burch, R. (1999) An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation, *Water Res* **33**, 3695–3700.
38. Criegee, R. (1975) Ozone, *Chemiker-Zeitung* **99**, 138-141.

39. Croué J.P., Korshin, G.V., Benjamin, M. (2000) Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water, *American Water Works Association Research Foundation: Denver, CO*, 2000.
40. Damas, C., Naejus, R., Coudert, R. (1999) Micellar properties of short chain 1,2 perfluorodiols, *Colloid Surfaces A* **152**, 73-77.
41. De Laat, J., Dore, M., Mallevalle, J. (1991) Effects of preozonation on the adsorbability and the biodegradability of aquatic humic substances and on the performance of granular activated carbon filters, *Water Res* **25**, 151-164.
42. Deng, Y., Englehardt, J.D. (2006) Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Res* **40**, 3683-3694.
43. Dhandapani, B., Oyama, S.T. (1997) Gas phase ozone decomposition catalysts, *App Catal, B-Environ* **11**, 129-166.
44. Directive 98/83/EC of 16 February 1998 on the quality of water for human consumption. *Official Journal L* 123.24.4.1998.26-40.
45. Domany, Z., Galambos, I., Vatai, G., Bekassy-Molnar, E. (2002) Humic substances removal from drinking water by membrane filtration, *Desalination* **145**, 333-337.
46. Downer, A., Eastoe, J., Pitt, A.R., Penfold, J., Heenan, R. (1999) Adsorption and micellisation of partially- and fully-fluorinated surfactants, *Colloid Surfaces A* **156**, 33-48.
47. Duan, J., Gregory, J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv Colloid Interface* **100-102**, 475-502.
48. Edwards, M., Benjamin, M.M. (1992) Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions, *J Am Water Ass* **84**, 63-72.
49. Edzwald, J.K. (1993) Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulations, *Water Sci Technol* **27**, 21-35.
50. Edzwald, J.K., Tobiason, J.E. (1999) Enhanced coagulation: US requirements and a broader view, *Water Sci Technol* **40**, 63-70.
51. 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 Technol* **4**, 47-54.
52. EPA Method 5030B: Purge and Trap for aqueous samples.
53. EPA Method 8260B: Volatile organic compounds by gas chromatography-Mass spectrometry (GC/MS).
54. EPA Method 552.2: Determination of haloacetic acids and haloacetonitriles in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection.
55. EPA Method 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection.
56. 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**, 4188-4196.
57. Frimmel, F.H., Hesse, S., Kleiser, G. (1999) *Technology-related characterization of hydrophilic DBPs in aqueous samples*, u: Natural organic matter and disinfection byproducts, American Chemical Society.
58. Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B. (1996) Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure and Environmental Role, ACS Symposium Series 651, ACS, Washington DC.
59. Gjesing, E.T. (1998) Plenarno predavanje „Prirodne organske materije u vodi“ održano u Zimskoj školi za zaštitu životne sredine – *Kvalitet vode za piće*, PMF - Institut za hemiju, Novi Sad.

60. Gerrity, D., Mayer, B., Rye, H., Crittenden, J., Abbaszadegan, M. (2009) A comparison of pilot-scale photocatalysis and enhanced coagulation for disinfection byproduct migration, *Water Res* **43**, 1597-1610.
61. Giri, R.R., Ozaki, H., Taniguchi, S., Takanami, R. (2008) Photocatalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO<sub>2</sub> fiber, *Int J Environ Sci Technol* **5**, 17-26.
62. Glaze, W.H., Kang, J.W. (1989) Advanced Oxidation processes test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind Eng Chem Res* **28**, 1581.
63. Golfinopoulos, S.K., Arhonditsis, G.B. (2002a) Multiple regression models: a methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characterisations, *Chemosphere* **47**, 1007-1018.
64. Golfinopoulos, S.K., Arhonditsis, G.B. (2002b) Quantitative assessment of trihalomethane formation using simulations of reaction kinetics, *Water Res* **36**, 2856-2868.
65. 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.
66. 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**, 1113-1119.
67. Gracia, R., Cortés, R., Sarasa, S., Ormad, P., Ovelleiro, J.L. (1999) TiO<sub>2</sub>-catalysed ozonation and photocatalysis, *Ozone Sci Eng* **25**, 497-505.
68. Gracia, R., Cortés, R., Sarasa, S., Ormad, P., Ovelleiro, J.L. (2000) TiO<sub>2</sub>-catalysed ozonation of raw Ebro river water, *Water Res* **34**, 1525-1532.
69. Grasso, D., Weber, W.J., DeKam, J.A. (1989) Effects of preoxidation with ozone on water quality: a case study, *J Am Water Ass* **81**, 85-92.
70. Grün, M., Kurganov, A.A., Schacht, S., Schueth, F., Unger, K.K. (1996) Comparison of an ordered mesoporous aluminosilicate, silica, alumina, titania and zirconia in normal-phase high-performance liquid chromatography, *J Chromatogr A* **740**, 1-9.
71. Haag, W.R., Hoign, J. (1983) Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ Sci Technol* **17**, 261-267.
72. Hayek, N.A., Legube, B., Dore, M. (1989) Ozonation catalytique (Fe III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Du phénol et de ses produits d'ozonation, *Environmental Technology Letters* **10**, 415-426.
73. He, P.J., Zheng, Z., Zhang, H., Shao, L.M., Tang, Q.Y. (2009) PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition, *Sci Total Environ* **407**, 4928-4933.
74. Hebert, A., Forestier, D., Lenes, D., Benanou, D., Jacob, S., Arfi, C., Lambomez, 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.
75. Heller-Grossman, L., Idin, A., Limoni-Relis, B., Rebhun, M. (1999) Formation of Cyanogen Bromide and Other Volatile DBPs in the Disinfection of Bromide-Rich Lake Water, *Environ Sci Technol* **33**, 932-937.
76. Heller-Grossman, L., Manka, J., Lamoni-Relis, B., Rebhun, M. (2001) THM, haloacetic acids and other organic DBPs formation in disinfection of bromide rich Sea of Galilee (Lake Kinneret) water, *Water Sci Technol: Water Supply* **1**, 259-266.
77. Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P. (2009) Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Sci Total Environ* **407**, 3473-3481.

78. Hoffmann, H., Würtz, J. (1997) Unusual phenomena in perfluorosurfactants, *J Mol Liq* **72**, 191–230.
79. 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.
80. <http://www.lenntech.com/ozone/ozone-decomposition.htm>
81. Hu, J., Song, H., Addison, J.W., Karanfil, T. (2010) Halonitromethane formation potentials in drinking waters, *Water Res* **44**, 105–114.
82. 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.
83. Hua, G., Reckhow, D.A. (2007) Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size, *Environ Sci Technol* **41**, 3309–3315.
84. Hwang, C.J., Krasner, S.W., Schlimenti, M.J., Amy, G.L., Dickenson, E., Bruchet, A., Prompsy, C., Filippi, G., Croué, J.P. and Violleau, D., (2001) Polar NOM: characterization, DBPs, treatment. *Report 90877, AWWA Research Foundation, USA.*
85. IARC (2004) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic, vol. 84, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
86. Ikehata, K., El-Din, M.G. (2005) Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (part II), *Ozone Sci Eng* **27**, 173–202.
87. Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G. (2006) Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review, *Ozone Sci Eng* **28**, 353–414.
88. Irabelli, A., Jasim, S., Biswas, N. (2008) Pilot-Scale Evaluation of Ozone vs. Peroxone for Trihalomethane Formation, *Ozone Sci Technol* **30**, 356–366.
89. Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B. (2001) Effects of Coagulation processes on aldehydes formation in Groundwater treated with common oxidative agents, *Water Res* **35**, 3950–3958.
90. Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M., Randtke, S.J. (1995) Selected processes for removing NOM: an overview, *J Am Water Ass* **87**, 64–77.
91. Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S.A. (2004) Characterising natural organic matter flocs, *Water Sci Technol: Water Supply* **4**, 79–87.
92. Jekel, M.R. (1994) Flocculation effects of ozone, *Ozone Sci Eng* **16**, 55–66.
93. Kamm, S., Mohler, O., Naumann, K.H., Saathoff, H., Schurath, U. (1999) The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol, *Atmos Environ* **33**, 4651–4661
94. Kargaliogly, J., McMillan, B.J., Minear, R.A., Plewa, M.C. (2002) Analysis of the cytotoxicity and mutagenicity of drinking water disinfection by-products in Salmonella typhimurium, *Teratogenesis, Carcinogenesis and Mutagenesis* **22**, 113–128.
95. Karlović, E. (2009) *Hemijske metode u pripremi vode za piće*, u: *Savremene metode u pripremi vode za piće* (Ed. Dalmacija, B. i sar) Uviverzitet u Novom sadu, PMF, Departman za hemiju, biohemiju I zaštitu životne sredine, 267–283.
96. Kaptijin, J.P. (1997) The Ecoclear process. Results from full-scale installations, *Ozone Sci Eng* **19**, 297–305.
97. 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 (2008), 995 (Disinfection By-Products in Drinking Water) pp. 363.



98. Karlović, E. (1998) Neki aspekti uklanjanja huminskih materija u procesima prerade vode za piće – problemi i rešenja (Ed. Dalmacija, B.), Water Workshop 1998, Institut za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 36-47.
99. Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M., Nawrocki, J. (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *ApplCatal B Environ* **46**, 639–669.
100. Kastl, G., Sathasivan, A., Fisher, I., Leewen, J. (2004) Modeling DOC removal by enhanced coagulation, *J Am Water Ass* **96**, 79-89.
101. Key, B.D., Howell, R.D., Criddle, C.S. (1997) Fluorinated Organics in the Biosphere, *EnvironSciTechnol* **31**, 2445-2454.
102. Kim, H., Shim, J., Lee, S. (2002) Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water, *Chemosphere* **46**, 123-130.
103. Kim, H.S., Jang, H.J., Cho, K.H., Hahn, S.J., Kim, M.J., Yoon, S.H., Jo, Y.H., Kim, M.S., Rhie, D.J. (2006) Serotonin inhibits the induction of NMDA receptor-dependent long-term potentiation in the rat primary visual cortex, *Brain Res* **1103**, 49-55.
104. 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.
105. Kleiser, G., Frimmel, F.H. (2000) Removal of precursors for disinfection by-products (DBPS) - differences between ozone- and OH-radical induced oxidation, *Sci Total Environ* **256**, 1–9.
106. Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J.E. (2002) Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Res* **35**, 2225–2234.
107. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Casinos, D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ Int* **35**, 402–417.
108. Koechling, M.T., Shukairy, H.M.S., Summers, R.S. (1996) Effect of Ozonation and Biotreatment on Molecular Size and Hydrophilic Fractions of Natural Organic Matter u: Water Disinfection and Natural Organic Matter, American Chemical Society, pp 196–210.
109. 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.
110. Kurganov, A., Truedinger, U., Isaeva, T., Unger, K. (1996) Native and modified alumina, titania and zirconia in normal and reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Chromatographia* **42**, 217-222.
111. Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J.Y. (1999) Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Res* **33**, 210–218.
112. Lanao, M., Ormad, M.P., Ibarz, C., Miguel, N., Ovelleiro, J.L. (2008) Bactericidal Effectiveness of O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> on *Clostridium perfringens*, *Ozone Sci Eng* **30**, 431-438.
113. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. (Eds) (1991) *Ozone in Water Treatment; Application and Engineering*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA.
114. 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.



115. Lee, S., Cho, J., Elimelech, M. (2005) Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling, *J Membrane Sci* **262**, 27-41.
116. 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.
117. 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, pp. 238.
118. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment, *Chem Rev (Washington, DC, United States)* **93**, 671-698.
119. Leenheer, J.A., Croué, J.P. (2003) Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ Sci Technol* **37**, 18A-26A.
120. 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.
121. Libecki, B., Dziejowski, J. (2008) Optimization of Humic Acids Coagulation with Aluminum and Iron(III) Salts, *Pol J Environ Stud* **17**, 397-403.
122. Lin, J., Kawai, A., Nakajima, T. (2002) Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone, *App Catal B Environ* **39**, 157-165.
123. Liu, R., Kameya, T., Kobayashi, T., Sugimura, Y., Kubo, T., Sawai, A., Urano, K. (2006) Evaluating the fish safety level of river water and wastewater with a larval medaka assay, *Chemosphere* **66**, 452-459.
124. Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Chiang, K., Drikas, M., Amal, R. (2008) Removal of humic acid using TiO<sub>2</sub> photocatalytic process – Fractionation and molecular weight characterization studies, *Chemosphere* **72**, 263-271.
125. Logenmann, F.P., Annee, J.H.J. (1997) Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process, *Water Sci Technol* **35**, 353-360.
126. Lu, J., Zhang, T., Ma, J., Chen, Z. (2009) Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water, *J Hazard Mater* **162**, 140-145.
127. Ma, J., Graham, N.J.D. (1999) Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances, *Water Res* **33**, 785-793.
128. Marhaba, T.F., Van, D., Lippincott, R. (2000) Rapid identification of dissolved organic matter fractions in water by spectral fluorescent signatures, *Water Res* **34**, 3543-3550.
129. Marhaba, T.F., Pu, Y., Bengraïne, K. (2003) Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *J Hazard Mater* **101**, 43-53.
130. Matilainen, A., Lindqvist, N., Tuhkanen, T. (2005) Comparison of the efficiency of aluminum and ferric sulfate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process, *Environ Technol* **26**, 867-876.
131. Matilainen, A., Sillanpää, M. (2010) Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* **80**, 351-365.

132. Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv Colloid Interface Sci* **159**, 189-197.
133. Meyn, T., Bahn, A., Leiknes, T.O. (2008) Significance of flocculation for NOM removal by coagulation–ceramic membrane microfiltration, *Water Sci Technol: Water Supply* **8**, 691–700.
134. Miao, H., Tao, W. (2008) Ozonation of humic acid in water, *J Chem Technol Biot* **83**, 336-344.
135. Ming-Chun, L., Gwo-Dong, R., Jong-Nan, C., Chin-Pao, H. (1996) Adsorption characteristics of dichlorvos onto hydrous titanium dioxide surface, *Water Res* **30**, 1670-1676.
136. Moncayo-Lasso, A., Pulgarin, C., Benitez, N. (2008) Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor, *Water Res* **42**, 4125-4132.
137. Mortazavi, S.B., Asgari, Gh, Hashemian, S.J., Moussavi, G. (2010) Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal, *Reac Kinet Cat* **100**, 471-485.
138. Mosteo, R., Miguel, N., Martín-Muniesa, N., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L. (2009) Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process, *J Hazard Mater* **172**, 661-666.
139. Munro, N.B., Talmage, S.S., Griffin, G.D., Waters, L.C., Watson, A.P., King, J.F., Hauschild, V. (1999) The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products, *Environ Health Persp* **107**, 933-974.
140. Munter, R. (2001) Advanced oxidation processes – current status and prospects, *proc. Estonian Acad Sci Chem* **50**, 59-80.
141. Murray, C.A., Parsons, S.A. (2004) Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere* **54**, 1017-1023.
142. Na, C.Z., Olson, T.M. (2006) Mechanism and Kinetics of Cyanogen Chloride Formation from the Chlorination of Glycine, *Environ Sci Technol* **40**, 1469-1477.
143. Na, C.Z., Olson, T.M. (2007) Relative reactivity of amino acids with chlorine in mixtures, *Environ Sci Technol* **41**, 3220-3225.
144. Nawrocki, J., Rigney, M.P., McCormick, A., Carr, P.W. (1993) Chemistry of zirconia and its use in chromatography, *J Chromatogr A* **657**, 229-282.
145. Nawrocki, J., Biłozor, S. (2000) *Uzdatnianie wody, Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa-Poznań.
146. Neyens, E., Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J Hazard Mater* **98**, 33–50.
147. Naydenov, A., Stoyanova, R., Mehandjiev, D. (1995) Ozone decomposition and CO oxidation on CeO<sub>2</sub>, *J Mol Catal A Chem* **98**, 9-14.
148. Ni, C.H., Chen, J.N. (2001) Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst, *Water Sci Technol* **43** (2, 1st World Water Congress, Part 2: Industrial Wastewater and Environmental Contaminants, 2000), 213-220.
149. Nokes, C.J., Fenton, E., Randal, C.J. (1999) Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters, *Water Res* **33**, 3557-3568.

150. Obolensky, A., Singer, P.C. (2005) Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database, *Environ Sci Technol* **39**, 2719-2730.
151. Orren, D.S., John, E.T. (2000) Preozonation effects on coagulation, *J Am Water Ass* **92**, 74-87.
152. Paillard, H., Doré, M., Bourbigot, M.M. (1991) Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment, *10th Ozone World Congress of the International Ozone Association, Monaco*, March 1991, 1, 313.
153. Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., Serpaud, B., Bollinger, J.C. (2010) Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment, *J Colloid Interf Sci* **342**, 26-32.
154. Park, S., Yoon, T. (2007) The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids, *Desalination* **208**, 181-191.
155. Parks, G.A., Bruyn, P.L. (1962) The zero point of charge of oxides, *J Phys Chem* **66**, 967-973.
156. Panyapinyopol, B., Marhaba, T.F., Kanokkantapong, V., Pavasant, P. (2005) Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water, *J Hazard Mater* **B120**, 22-236.
157. Pearson, R.G. (Ed.) (1973) *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA.
158. Pei, Y., Yu, J., Guo, Z., Zhang, Y., Yang, M., Zhang, J. and Junji, H. (2007) Pilot study on pre-ozonation enhanced drinking water treatment process, *Ozone Sci Eng* **29**, 317-323.
159. 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.
160. Pines, D., Humayan, R., Reckhow, D.A (1994) in: *Proceedings of the AWWA Congress on Water Quality Technology*, San Francisco, USA, 6-10 November 1994, pp. 1483.
161. Plewa, M.J., Wagner, E.D., Richardson, S.D., Thruston, A.D. Jr., Woo, Y.T., McKague, B.A. (2004) Chemical and Biological Characterization of Newly Discovered Iodoacetic Drinking Water Disinfection Byproducts, *Environ Sci Technol* **38**, 4713-4722.
162. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1998) (Službeni list SRJ, br. 42/98-4)
163. Pulgarin, C., Kiwi, J. (1996) Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides, *Chimia* **50**, 50-55.
164. Qin, J.J., Oo, M.H., Kekre, K.A., Knops, F., Miller, P. (2006) Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water, *Sep Purif Technol* **49**, 295-298.
165. Reckhow, D.A., Singer, P.C. (1984) The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation, *J Am Water Ass* **76**, 151-157.
166. Reckhow, D.A., Legube, B. and Singer, P.C. (1986) The ozonation of organic halide precursors: effect of bicarbonate, *Water Res* **20**, 987-998.
167. Reckhow, D.A.; Knocke, W.R.; Kearney, M.J.; Parks, C.A. (1991) Oxidation of iron and manganese by ozone, *Ozone Sci Eng* **13**, 675-95.
168. Rice, J., MacCarthy, P. (1989) Isolation of humin by liquid-liquid partitioning, *Sci Total Environ* **81-82**, 61-69.
169. Richardson, S.D. (1998) Drinking water disinfection by-products, U: *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, New York, Wiley & Sons, **3**, 1398-1421.

170. Richardson, S.D. (2003) Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *Trac Trend Anal Chem* **22**, 666-684.
171. Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and 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**, 178-242.
172. Rincon, A.G., Pulgarin, C. (2006) Comparative evaluation of Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water, *App Catal B Environ* **63**, 222-231.
173. Rosal, R., Rodríguez, A., Gonzalo, M.S., García-Calvo, E. (2008) Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide, *App Catal B Environ* **84**, 48-57.
174. Schmit, 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**, 3541-3550.
175. Seredynska-Sobecka, B., Tomaszewska, M., Morawski, A.W. (2006) Removal of humic acid by the ozonation-biofiltration process, *Desalination* **198**, 265-273.
176. Sharp, E.I., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2006a), Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment, *Sci Total Environ* **363**, 183-194.
177. Sharp, E.I., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2006b), The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts, *Environm Pollut* **140**, 436-443.
178. Siddiqui, M.S., Amy, G.L., Murphy, B.D. (1997) Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources, *Water Res* **31**, 3098-3106.
179. Simpson, K.J., Hayes, K.P. (1998) Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective, *Water Res* **32**, 1522-1528.
180. Singer, P.C. (1993) Formation and characterization of DBPs, u: Craun GF ed. Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks. Washington, DC, ILSI Press.
181. Singer, P.C., Bilyk, K. (2002). Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin, *Water Res* **36**, 4009-4022.
182. Smith, E., Kamal, Y. (2009), Optimizing treatment for reduction of disinfection by-product (DBP) formation, *Water Sci Technol* **9**, 191-198.
183. Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Yoon, Y. (2006) Bromide ion incorporation into brominated disinfection by-products, *Water Air Soil Pollution* **174**, 265-277.
184. 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**, 1173-1179.
185. Staehelin, J., Hoigne, J. (1982) Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ Sci Technol* **16**, 676-681.
186. Steinberg, C.E.W. (2003) Ecology of Humic Substances in Freshwaters, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
187. Stevenson, F.J. (1994) Humic Chemistry: genesis, composition, reactions. *John Wiley & Sons Inc.*, New York, USA.
188. Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., Semiat, R. (2010) Humic substances fouling in ultrafiltration processes, *Desalination* **261**, 218-231.
189. Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczek-Stanislawiak, U., Nawrocki, J. (2004) Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Res* **38**, 547-558.

190. Szlachta, M., Adamski, W. (2009) Effects of natural organic matter removal by integrated processes: alum coagulation and PAC-adsorption, *Water Sci Technol* **59**, 1951–1957.
191. Takahashi, Y., Tsuchiya, Y., Nishio, T., Morita, M. (1995) Volatile disinfectant byproduct in supply water, *Kankyo Kagaku* **5**, 404-405.
192. Tan, K.H. (2003) Humic matter in soil and the environment: principles and controversies, *Marcel Dekker, Inc.*, New Your, USA.
193. Teel, A.L., Watts, R.J. (2002) Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, *J Hazard Mater* **B94**, 179-189.
194. Teksoy A., Alkan U., Baskaya H.S. (2008) Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water, *Sep Purif Technol* **61**, 447-454.
195. These, A., Reemtsma T. (2005) Structure-dependent reactivity of low molecular weight fulvic acid molecules during ozonation, *Environ Sci Technol* **39**, 8382-8387.
196. Thurman, E.M., and R.L. Malcolm (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ Sci Technol* **15**, 463-466.
197. 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**, 781-788.
198. Tubić, A., Agbaba, J., Dalmacija, B., Rončević, S., Klačnja, M., Ivančev-Tumbas, I. (2010) Effects of O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Coagulation on Natural Organic Matter and Arsenic Removal from Typical Northern Serbia Source Water, *Separation Science and Technology* **45**, 2453-2464.
199. Tubić, A. (2010) Efekti primene ozona, ozon/vodonik-peroksida i hipohlorita na promenu sadržaja prirodnih organskih materija i oksidacionih nusproizvoda u vodi nakon procesa koagulacije, flokulacije i adsorpcije, Doktorska disertacija, PMF, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
200. USEPA (1997) Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
201. USEPA (1999a) Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual, EPA 815-R-99-012. Office of Water and Drinking Ground Water, Washington, DC, 20-50 (available at: <http://www.epa.gov/ogwdw/mdbp/coaguide.pdf>, accessed: April, 2009)
202. USEPA (1999b) Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. EPA 815-R-99-014 U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
203. 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.
204. 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.
205. Uslu, M.O., Balcioglu, I.A. (2009) Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure, *Sci Total Environ* **407**, 3450-3458.
206. Uyak, V., Ozdemir, K., Toroz, I. (2007a) Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoir, *Sci Total Environ* **378**, 269-280.



207. Uyak, V., Toroz, I. (2007b) Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply, *J Hazard Mater* **149**, 445-451.
208. Uyguner, C.S., Suphandag, S.A., Kerc, A., Bekbolet, M. (2007) Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques, *Desalination* **210**, 183-193.
209. Vik, E.A., Eikebrokk, B. (1989) Coagulation process for removal of humic substances from drinking water, u: Aquatic humic substances – influence on fate and treatment of pollutants (Suffet, I.H. i MacCarthy, P., Eds) Adv. Chem. Ser. 219, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 385-408.
210. von Sonntag, C. (1996) Degradation of aromatics by advanced oxidation processes in water remediation: some basic considerations, *J Water SRT-Aqua* **45**, 84-91.
211. Volk, C., Roche, P., Joret, J.C., Paillard, H. (1997) Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution, *Water Res* **31**, 650-656.
212. Volk, K., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G., Lechevallier, M. (2000) Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water, *Water Res* **34**, 3247-3257.
213. Xiong, F., Graham, N.J.D. (1992) Removal of atrazine through ozonation in the presence of humic substances, *Ozone SciEng* **14**, 263-268.
214. Yan, M., Wang, D., You, S., Qu, J., Tang, H. (2006) Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant, *Water Res* **40**, 3621 – 3627.
215. Yan, M.Q., Wang, D.S., Shi, B.Y., Wang, M., Yan, Y. (2007) Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water, *Chemosphere* **69**, 1695-1702.
216. Yan, M., Wang, D., Ni, J., Qu, J., No, W., Leeuwen, J.V. (2009) Natural organic matter (NOM) removal in typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques, *Sep Purif Technol* **68**, 320-327.
217. Yang, Y., Ma, J., Qin, Q., Zhai, X. (2007) Degradation of nitrobenzene by nano-TiO<sub>2</sub> catalyzed ozonation, *J Mol Catal A Chem* **267**, 41-48.
218. Yoon, S.H., Lee, C.H., Kim, K.J., Fane, A.G. (1998) Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production, *Water Res* **32**, 2180-2186.
219. Yoon, J., Lee, Y., Kim, S. (2001) Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment, *Water Sci Technol* **44**, 15-21.
220. Wadley, S., Waite, T.D. (2006) Fenton processes, u: Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing.
221. Wang, G.S., Hsieh, S.T., Hong, C.S. (2000) Destruction of humic acid in water by UV light - catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Water Res* **34**, 3882-3887.
222. Watts, R.J., Teel, A.L. (2005) Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations – CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation, *J Environ Eng* **131**, 612-622.
223. WHO (1996) Guidelines for drinking-water quality - Volume 2: Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization.

224. WHO (2004) Guidelines for Drinking-water Quality, 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 1, Recommendations, Geneva.
225. Weinberg, H.S., Krasner, S.W., Richardson, S.D., Thurston Jr, A.D. (2002) The Occurrence of Disinfection By-products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurrence Study, EPA/600/R-02/068, United States Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Athens, GA, USA.
226. White, M.C., Thompson, J.D., Harrington, G.W., Singer P.C. (1997) Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *J Am Water Ass* **89**, 64-77.
227. Worrall, F., Burt, T.P. (2009) Changes in DOC treatability: Indications of compositional changes in DOC trends, *J Hydrol* **366**, 1-8.
228. Wu, Y.; Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., Ye, X. (2010) Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid, *J Hazard Mater* **179**, 533-539.
229. Zhang, P., Jian, L. (2006) Ozone-enhanced photocatalytic degradation of natural organic matter in water, *Water Sci Technol: Water Supply* **6**, 53-61.
230. Zhang, T., Lu, J., Ma, J., Qiang, Z. (2008) Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water, *Water Res* **42**, 1563-1570.
231. Zhang, Q., Kuang, W., Liu, L., Li, K., Wong, K., Chow, A.T., Wonga, P. (2009) Trihalomethane, haloacetonitrile, and chloral hydrate formation potentials of organic carbon fractions from sub-tropical forest soils, *J Hazard Mater* **172**, 880-887.
232. Zhao, H., Hu, C., Liu, H., Zhao, X., Qu, J. (2008) Role of Aluminum Speciation in the Removal of Disinfection Byproduct Precursors by a Coagulation Process, *Environ Sci Technol* **42**, 5752-5758.



# **PRILOG I**

**Tabela P-1.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih THM u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa

Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFHL ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBR ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHL ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBR ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	78,3	2,64	0,31	<MDL	81,3	325	0,348	<MDL	<MDL	325
FAF	28,2	0,66	0,05	<MDL	28,9	-	-	-	-	-
HPI-NA	25,0	16,0	10,4	1,61	53,0	-	-	-	-	-
HPIA	25,6	5,39	1,54	<MDL	32,5	-	-	-	-	-

**Tabela P-2.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa

Frakcije	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
	PFMCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFMBAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFMCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFMBAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAA ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	2,43	24,2	<MDL	54,3	0,33	0,52	81,8	<MDL	11,9	<MDL	37,7	0,127	0,173	49,9
FAF	<MDL	5,88	<MDL	11,4	0,10	<MDL	17,4	-	-	-	-	-	-	-
HPI-NA	<MDL	16,7	<MDL	28,4	4,25	12,7	62,1	-	-	-	-	-	-	-
HPI	2,02	9,06	<MDL	8,43	1,06	0,51	21,1	-	-	-	-	-	-	-

**Tabela P-3.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAN u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa

Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFTCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	<MDL	0,89	2,59	<MDL	3,48	<MDL	0,646	0,066	<MDL	0,712
FAF	<MDL	<MDL	0,21	<MDL	0,21	-	-	-	-	-
HPI-NA	<MDL	0,39	4,70	<MDL	5,09	-	-	-	-	-
HPIA	<MDL	<MDL	1,65	<MDL	1,65	-	-	-	-	-

**Tabela P-4.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HK i CP u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa

Frakcije	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
	PFDCP ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCP ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHK ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFCP ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCP ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCP ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHK ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFCP ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	0,50	<MDL	0,50	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
FAF	0,49	<MDL	0,49	<MDL	-	-	-	-
HPI-NA	0,37	<MDL	0,37	<MDL	-	-	-	-
HPIA	0,12	<MDL	0,12	<MDL	-	-	-	-

**Tabela P-5.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih THM u frakcijama ozonirane vode prirodnog i sintetičkog matriksa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFHL (µg/mg DOC)	PFBDHM (µg/mg DOC)	PFDBHM (µg/mg DOC)	PFBR (µg/mg DOC)	PFTHM (µg/mg DOC)	PFHL (µg/mg DOC)	PFBDHM (µg/mg DOC)	PFDBHM (µg/mg DOC)	PFBR (µg/mg DOC)	PFTHM (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	5,53	1,16	0,12	<MDL	6,81	14,9	2,02	<MDL	<MDL	16,9
	HPI-NA	20,3	11,0	0,98	0,13	32,4	1,70	0,52	<MDL	<MDL	2,22
	HPIA	4,93	1,55	0,54	<MDL	7,02	6,81	0,79	<MDL	<MDL	7,60
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	29,4	3,21	0,13	<MDL	32,7	45,7	5,28	<MDL	<MDL	51,0
	HPI-NA	15,0	7,31	1,24	0,24	23,8	9,71	0,34	<MDL	<MDL	10,1
	HPIA	29,9	1,18	0,10	-	27,2	21,6	1,65	<MDL	<MDL	23,3
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	23,0	6,57	0,54	<MDL	30,1	23,3	7,08	<MDL	<MDL	30,4
	HPI-NA	9,48	3,91	0,97	0,13	14,5	1,75	0,11	<MDL	<MDL	1,86
	HPIA	44,2	6,54	0,71	<MDL	51,5	9,24	1,33	<MDL	<MDL	10,6

**Tabela P-6.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih THM u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFHL (µg/mg DOC)	PFBDHM (µg/mg DOC)	PFDBHM (µg/mg DOC)	PFBR (µg/mg DOC)	PFTHM (µg/mg DOC)	PFHL (µg/mg DOC)	PFBDHM (µg/mg DOC)	PFDBHM (µg/mg DOC)	PFBR (µg/mg DOC)	PFTHM (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	6,71	1,47	0,14	<MDL	8,32	90,9	4,99	<MDL	<MDL	95,9
	HPI-NA	9,82	3,82	0,90	0,07	14,6	17,4	3,98	<MDL	<MDL	21,4
	HPIA	7,54	2,78	0,91	<MDL	11,2	64,8	3,68	<MDL	<MDL	68,5
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	26,0	2,56	0,14	<MDL	28,7	2,72	3,48	<MDL	<MDL	6,20
	HPI-NA	21,9	6,58	0,59	0,04	29,1	94,3	5,48	<MDL	<MDL	99,8
	HPIA	26,4	1,18	0,12	<MDL	27,7	35,4	1,81	<MDL	<MDL	37,2
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	1,63	1,38	0,31	<MDL	3,01	6,19	2,17	<MDL	<MDL	8,36
	HPI-NA	2,78	1,39	0,35	0,041	4,56	30,8	1,74	<MDL	<MDL	32,5
	HPIA	9,65	5,67	0,35	<MDL	15,7	61,5	13,2	<MDL	<MDL	74,7

**Tabela P-7.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama ozonirane vode prirodnog i sintetičkog matriksa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
		PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)	PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	6,46	<MDL	2,16	0,63	0,60	9,85	<MDL	20,9	<MDL	6,97	2,05	1,95	31,9
	HPI-NA	<MDL	10,1	<MDL	5,49	2,36	1,93	19,9	<MDL	3,38	<MDL	1,81	0,79	0,65	6,63
	HPIA	<MDL	12,4	<MDL	5,32	4,03	2,46	24,2	<MDL	8,05	<MDL	3,44	2,81	1,06	15,4
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	7,04	<MDL	6,95	1,36	0,71	16,1	<MDL	19,8	<MDL	19,6	1,98	1,04	42,4
	HPI-NA	<MDL	18,0	<MDL	13,7	4,33	1,26	37,3	<MDL	6,24	<MDL	5,02	1,21	0,35	12,8
	HPIA	<MDL	12,2	<MDL	12,4	6,30	1,54	32,4	<MDL	8,31	<MDL	8,43	4,28	1,05	22,1
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	2,0	<MDL	12,2	5,41	2,18	46,9	<MDL	22,0	<MDL	14,5	2,73	1,12	40,4
	HPI-NA	<MDL	6,97	<MDL	3,20	1,25	1,20	12,6	<MDL	3,32	<MDL	1,52	0,60	0,58	6,02
	HPIA	<MDL	87,4	<MDL	27,4	26,8	10,1	152	<MDL	13,7	<MDL	4,30	4,20	1,08	23,3

**Tabela P-8.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
		PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)	PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	3,40	<MDL	1,68	1,20	0,36	6,64	<MDL	4,24	<MDL	2,10	1,83	0,20	8,37
	HPI-NA	<MDL	30,1	<MDL	1,15	0,90	0,70	32,9	<MDL	13,2	<MDL	5,48	0,83	0,52	20,0
	HPIA	<MDL	4,49	<MDL	3,71	3,29	2,26	13,8	<MDL	4,91	<MDL	1,04	0,76	0,67	7,38
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	25,2	<MDL	9,49	8,32	1,31	44,3	<MDL	5,55	<MDL	1,14	1,03	0,16	7,87
	HPI-NA	<MDL	39,1	<MDL	15,7	7,36	2,64	64,8	<MDL	12,1	<MDL	4,83	2,29	0,82	20,0
	HPIA	<MDL	43,2	<MDL	16,1	12,4	3,92	75,6	<MDL	8,83	<MDL	3,29	2,49	0,81	15,4
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	5,74	<MDL	2,19	1,25	0,38	9,56	<MDL	4,05	<MDL	1,55	0,89	0,27	6,76
	HPI-NA	<MDL	8,59	<MDL	2,73	2,10	1,27	14,7	<MDL	15,8	<MDL	5,02	3,86	2,33	27,0
	HPIA	<MDL	30,6	<MDL	8,73	10,8	2,95	53,1	<MDL	16,3	<MDL	4,66	5,78	1,58	28,3



**Tabela P-9.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAN u frakcijama ozonirane vode prirodnog i sintetičkog matriksa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFTCAN (µg/mg DOC)	PFDCAN (µg/mg DOC)	PFBCAN (µg/mg DOC)	PFDBAN (µg/mg DOC)	PFHAN (µg/mg DOC)	PFTCAN (µg/mg DOC)	PFDCAN (µg/mg DOC)	PFBCAN (µg/mg DOC)	PFDBAN (µg/mg DOC)	PFHAN (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	0,38	0,96	<MDL	1,34	<MDL	11,0	38,5	<MDL	49,5
	HPI-NA	<MDL	0,30	1,83	0,07	2,20	<MDL	1,10	3,64	<MDL	4,74
	HPIA	<MDL	0,59	1,44	<MDL	2,03	<MDL	12,1	33,3	<MDL	45,4
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	2,79	0,52	<MDL	5,37	<MDL	1,69	5,84	<MDL	7,53
	HPI-NA	<MDL	0,25	0,39	0,34	0,98	<MDL	0,34	1,05	<MDL	1,39
	HPIA	<MDL	2,06	0,72	<MDL	2,78	<MDL	1,77	3,21	<MDL	4,98
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	0,95	1,42	<MDL	2,37	<MDL	23,3	43,0	<MDL	66,3
	HPI-NA	<MDL	0,04	0,61	0,05	0,70	<MDL	1,74	5,61	<MDL	7,35
	HPIA	<MDL	3,45	5,71	<MDL	9,16	<MDL	18,5	32,9	<MDL	51,4

**Tabela P-10.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAN u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
		PFTCAN (µg/mg DOC)	PFDCAN (µg/mg DOC)	PFBCAN (µg/mg DOC)	PFDBAN (µg/mg DOC)	PFHAN (µg/mg DOC)	PFTCAN (µg/mg DOC)	PFDCAN (µg/mg DOC)	PFBCAN (µg/mg DOC)	PFDBAN (µg/mg DOC)	PFHAN (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	1,30	3,42	<MDL	4,72	<MDL	2,09	11,0	<MDL	13,1
	HPI-NA	<MDL	0,06	0,36	<MDL	0,42	<MDL	4,14	13,6	<MDL	17,7
	HPIA	<MDL	2,69	9,02	<MDL	11,7	<MDL	5,77	26,2	<MDL	32,0
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	0,44	0,54	<MDL	0,98	-	-	-	-	-
	HPI-NA	<MDL	0,58	0,35	<MDL	0,93	-	-	-	-	-
	HPIA	<MDL	<MDL	0,86	<MDL	0,86	-	-	-	-	-
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	0,12	0,10	<MDL	0,22	<MDL	5,12	7,21	<MDL	12,3
	HPINA	<MDL	0,12	0,51	<MDL	0,63	<MDL	4,38	11,2	<MDL	15,6
	HPIA	<MDL	0,35	1,07	<MDL	1,42	<MDL	16,1	20,6	<MDL	36,7

**Tabela P-11.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HK i CP u frakcijama ozonirane vode prirodnog i sintetičkog matriksa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
		PFDCP (µg/mg DOC)	PFTCP (µg/mg DOC)	PFHK (µg/mg DOC)	PFPCP (µg/mg DOC)	PFDCP (µg/mg DOC)	PFTCP (µg/mg DOC)	PFHK (µg/mg DOC)	PFPCP (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	0,20	<MDL	0,20	2,03	8,51	0,65	9,16	2,70
	HPI-NA	0,26	0,14	0,40	0,62	1,48	<MDL	1,48	0,22
	HPIA	0,23	<MDL	0,23	1,18	10,6	<MDL	10,6	1,47
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	2,32	0,16	2,48	0,99	2,70	<MDL	2,70	6,87
	HPI-NA	0,14	0,12	0,26	0,23	0,22	<MDL	0,22	0,29
	HPIA	1,33	0,22	1,55	2,42	1,79	<MDL	1,79	9,67
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	2,54	<MDL	2,54	0,50	14,4	0,85	15,3	11,3
	HPI-NA	0,45	0,16	0,61	0,20	1,47	<MDL	1,47	0,79
	HPIA	8,16	<MDL	8,16	1,35	21,1	<MDL	21,1	19,6

**Tabela P-12.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HK i CP u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L; pH 6-10)

pH	Frakcije	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
		PFDCP (µg/mg DOC)	PFTCP (µg/mg DOC)	PFHK (µg/mg DOC)	PFPCP (µg/mg DOC)	PFDCP (µg/mg DOC)	PFTCP (µg/mg DOC)	PFHK (µg/mg DOC)	PFPCP (µg/mg DOC)
pH 6	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	2.66	0.10	2.76	0.89
	HPI-NA	<MDL	<MDL	<MDL	0.19	3.75	<MDL	3.75	0.64
	HPIA	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	7.19	<MDL	7.19	3.28
pH 7-7,5	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	1,44	<MDL	1,44	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,28
	HPI-NA	0,40	<MDL	0,40	0,33	<MDL	<MDL	<MDL	0,89
	HPIA	1,04	<MDL	1,04	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	0,34
pH 10	HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
	FAF	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	3.61	0.06	3.67	0.20
	HPI-NA	<MDL	<MDL	<MDL	0,12	3.86	<MDL	3.86	0.84
	HPIA	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	11.1	<MDL	11.1	0.59

**Tabela P-13.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih THM u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ / mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFHL ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBR ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHL ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBR ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	113	34,3	10,6	<MDL	158	110	3,00	<MDL	<MDL	113
HPI-NA	37,7	2,23	1,97	0,205	42,1	27,7	0,59	<MDL	<MDL	28,3
HPIA	24,0	4,24	1,98	<MDL	30,2	46,5	0,61	<MDL	<MDL	47,1

**Tabela P-14.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih THM u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ / mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; 1,0 mg  $TiO_2/L$ ; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFHL ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBR ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHL ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBDHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBR ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTHM ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	130	34,1	8,86	<MDL	173	71,6	1,55	<MDL	<MDL	73,2
HPI-NA	26,6	1,88	0,64	0,16	29,3	26,1	0,61	<MDL	<MDL	26,7
HPIA	28,5	4,48	1,41	<MDL	34,4	27,3	0,94	<MDL	<MDL	28,2

**Tabela P-15.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
	PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)	PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	<MDL	89,8	<MDL	43,9	17,0	2,83	154	<MDL	50,9	<MDL	22,6	9,18	1,59	84,3
HPI-NA	<MDL	35,5	<MDL	13,7	3,82	1,28	54,3	<MDL	4,15	<MDL	2,71	0,84	0,24	7,94
HPIA	<MDL	18,9	<MDL	14,4	5,24	1,86	40,4	<MDL	7,20	<MDL	5,20	2,05	0,63	15,1

**Tabela P-16.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon TiO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa (3,0 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC; O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:1; 1,0 mg TiO<sub>2</sub>/L; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks							Sintetički matriks						
	PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)	PFMCAA (µg/mg DOC)	PFMBAA (µg/mg DOC)	PFDCAA (µg/mg DOC)	PFTCAA (µg/mg DOC)	PFBCAA (µg/mg DOC)	PFDBAA (µg/mg DOC)	PFHAA (µg/mg DOC)
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	<MDL	104	<MDL	102	14,3	6,49	227	<MDL	55,7	<MDL	20,1	9,16	2,42	87,4
HPI-NA	<MDL	7,29	<MDL	18,1	3,18	0,84	29,4	<MDL	4,29	<MDL	2,21	1,06	0,44	8,00
HPIA	<MDL	21,7	<MDL	6,05	4,50	2,57	34,8	<MDL	6,98	<MDL	4,07	2,04	0,82	13,9

**Tabela P-17.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAN u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ / mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFTCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	<MDL	0,69	0,41	<MDL	0,83	<MDL	1,55	1,05	<MDL	2,60
HPI-NA	<MDL	0,34	0,24	0,15	0,73	<MDL	0,27	0,16	<MDL	0,43
HPIA	<MDL	1,19	0,30	<MDL	1,49	<MDL	1,26	0,72	<MDL	1,98

**Tabela P-18.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ / mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; 1,0 mg  $TiO_2/L$ ; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks					Sintetički matriks				
	PFTCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFTCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFBCAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFDBAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )	PFHAN ( $\mu\text{g}/\text{mg DOC}$ )
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	<MDL	0,75	0,54	<MDL	1,29	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
HPI-NA	<MDL	0,50	0,47	<MDL	0,97	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
HPIA	<MDL	0,88	0,55	<MDL	1,43	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL



**Tabela P-19.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HK i CP u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ / mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
	PFDCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFTCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFHK ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFDCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFTCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFHK ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	1,33	2,10	3,43	0,72	2,22	<MDL	2,22	<MDL
HPI-NA	0,15	<MDL	0,15	0,28	0,29	<MDL	0,29	<MDL
HPIA	0,29	0,39	0,68	0,29	0,69	<MDL	0,69	<MDL

**Tabela P-20.** Rezultati određivanja distribucije pojedinačnih HAA u frakcijama prirodnog i sintetičkog matriksa nakon  $TiO_2-O_3/H_2O_2$  procesa (3,0 mg  $O_3$ / mg DOC;  $O_3:H_2O_2=1:1$ ; 1,0 mg  $TiO_2/L$ ; pH 7-7,5)

Frakcije	Prirodni matriks				Sintetički matriks			
	PFDCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFTCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFHK ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFDCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFTCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFHK ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)	PFCP ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ DOC)
HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
FAF	3,39	<MDL	3,39	<MDL	3,53	<MDL	3,53	<MDL
HPI-NA	0,27	0,20	0,47	0,15	0,49	<MDL	0,49	<MDL
HPIA	0,43	<MDL	0,43	0,23	1,24	<MDL	1,24	<MDL

## BIOGRAFIJA



*Jelena Molnar* rođena je 13.08.1984. godine u Somboru. Diplomirala je iz oblasti hemije i tehnologije vode 2007. godine, sa prosekom 9,67. Iste godine upisala je doktorske studije na Prirodno – matematičkom fakultetu, Departmanu za hemiju, iz oblasti zaštite životne sredine. Od oktobra 2007. godine angažovana je na Departmanu za hemiju najpre u okviru FP6 projekta "Reinforcement of the laboratory for environmental protection at the faculty of science of the University of Novi Sad as a centre of excellence for environmental chemistry and risk assessment".

Član je stručnih asocijacija: IWA – International Water Association, Srpsko hemijsko društvo, Srpsko društvo za zaštitu voda.

Autor je jednog rada u vodećem međunarodnom časopisu, koautor tri poglavlja u monografijama i preko 10 radova na međunarodnim i domaćim konferencijama. Do sada je, kao saradnik, učestvovala na više domaćih i međunarodnih projekata.

*U Novom Sadu, 2011. godine*

*Jelena Molnar*

---

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

Redni broj:  
RBR

Identifikacioni broj:  
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija  
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal  
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija  
VR

Autor: Jelena Molnar  
AU

Mentor: dr Jasmina Agbaba, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu  
MN

Naslov rada: Efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj  
prirodnih organskih materija u vodi

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)  
JP

Jezik izvoda: Srpski (latinica)  
JI

Zemlja publikovanja: R. Srbija  
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina  
UGP

Godina: 2011.  
GO

Izdavač: Autorski reprint  
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

MA

Fizički opis rada: 8/191/232/44/104/-/1  
(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)  
FO

Naučna oblast: Hemija  
NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine  
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: prirodne organske materije, dezinfekcioni nusproduktu, unapređeni procesi oksidacije, koagulacija, voda za piće.

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja  
Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -  
VN

Izvod: Cilj ovog rada bio je da se u laboratorijskim uslovima ispituju efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije (Fenton proces, ozonizacija,  $\text{TiO}_2$ -katalizovana ozonizacija, perokson proces i  $\text{TiO}_2$ -katalizovan perokson proces) i koagulacije na sadržaj i strukturu prirodnih organskih materija u vodi, kao prekursora dezinfekcionih nusprodukata hlora. Karakterizacija POM frakcionisanjem pre i nakon navedenih oksidacionih tretmana i koagulacije izvršena je u cilju ispitivanja mehanizama oksidacije i uklanjanja POM, kao i utvrđivanja promene reaktivnosti prekursorskog materijala DBP (trihalometana i haloacetonskih kiselina, kao najviše zastupljenih DBP, i haloacetonitrila, hlorpikrina i haloetona, kao nedovoljno istraženih, visoko prioritarnih „DBP u razvoju“).

Analizom hemijskih karakteristika prirodnog matriksa utvrđeno je da voda sadrži visoke koncentracije prirodnih organskih materija (DOC sirove iznosi  $9,92 \pm 0,87$  mg/L) uz dominaciju materija hidrofobnog karaktera (14% huminskih i 65% fulvinskih kiselina). U slučaju sintetičkog matriksa (sadržaj DOC  $11,2 \pm 0,37$  mg/L) zastupljena je samo frakcija huminske kiseline, te je iz tog razloga sintetički matriks znatno hidrofobniji u odnosu na prirodni. Veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa u poređenju sa prirodnim matriksom, rezultovao je i većim sadržajem prekursora najzastupljenijih dezinfekcionih nusprodukata hlora, THM i HAA. Vrednosti za PFTHM iznose  $438 \pm 88,2$   $\mu\text{g/L}$  za prirodni matriks, odnosno  $3646 \pm 41,3$   $\mu\text{g/L}$  za sintetički matriks, dok PFHAA prirodnog matriksa iznosi  $339 \pm 68,9$   $\mu\text{g/L}$ , odnosno  $559 \pm 20,5$   $\mu\text{g/L}$  za sintetički matriks. Sadržaj HAN, CP i HK je znatno niži u poređenju sa prekursorima THM i HAA. PFHAN iznosi  $3,65$   $\mu\text{g/L}$  za prirodni, odn.  $7,98$   $\mu\text{g/L}$  za sintetički matriks, dok prekursori CP nisu detektovani. Prekursori HK su zastupljeni samo u strukturi POM prirodnog matriksa i PFHK iznosi  $46,9 \pm 5,08$   $\mu\text{g/L}$ . Hidrofoban materijal, kao dominantan u strukturi POM ispitivanih matriksa, je ujedno i osnovni prekursorski materijal THM i HAA, dok su prekursori haloacetonitrila i haloetona u najvećoj meri zastupljeni u hidrofobnoj frakciji.

Ispitivanjem uticaja Fenton procesa na sadržaj POM, pri optimalnim reakcionim uslovima (pH 5, reakciono vreme od 15 min. i brzina mešanja 30 o/min), postignuto je u zavisnosti od primenjene doze  $\text{Fe}^{2+}$ , molarnog odnosa  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i matriksa 80-95% smanjenja saržaja DOC, 70-99% PFTHM, 37-92% PFHAA. Kao posledica uklanjanja POM oksidacijom i koagulacijom, zabeležene su blage fluktuacije u sadržaju prekursora HAN, CP i HK.

Ispitivanjem uticaja ozonizacije u vodi pri različitim pH na sadržaj i strukturu POM utvrđeno je da je ozonizacija u baznoj sredini efikasnija za uklanjanje POM u odnosu na ozonizaciju u kiseloj sredini. Katalizovanje procesa ozonizacije primenom  $\text{TiO}_2$  u vodi različitim pH unapređuje smanjenje sadržaja kako ukupnih organskih materija, tako i specifičnih prekursora DBP u poređenju sa ozonizacijom. Najefikasnije smanjenje sadržaja POM postignuto je  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa u baznoj sredini primenom 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L (30% DOC, 92-100% PFTHM, PFHAA, PFHAN i PFHK).  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  proces pri svim pH vrednostima produkuje manji sadržaj CP u odnosu na ozonizaciju. Veća efikasnost primenjenih procesa u smanjenju sadržaja POM sintetičkog matriksa u odnosu na prirodni ukazuju da je frakcija huminske kiseline podložnija oksidacionom tretmanu u odnosu na fulvinsku, kao dominantnu frakciju POM prirodnog matriksa. Kada je u pitanju mehanizam oksidacije POM ispitivanih matriksa, primenom ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa, pri svim pH postignuta je potpuna oksidacija frakcije huminske kiseline do fulvinske kiseline i hidrofilnih jedinjenja. U slučaju ozonizacije, sa povećanjem pH vrednosti sredine, usled povećane produkcije hidroksil radikala iz ozona, povećao se i udeo odnosno sadržaj DOC u hidrofilnoj frakciji ozonirane vode (86%-90%). Raspodela DOC nakon  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  procesa pri svim pH vrednostima je oko 70% i 50% u hidrofilnoj frakciji prirodnog i sintetičkog matriksa, redom. Frakcija koja se dominantno formira nakon navedenih oksidacionih tretmana je hidrofilna ne-kisela frakcija. Frakcionisanjem POM nakon oksidacionih tretmana je utvrđeno da su prekursori THM i HAA kako hidrofobne aromatične strukture, tako i hidrofilna polarna jedinjenja, dok je najreaktivniji prekursorski materijal HAN, CP i HK sadržan u hidrofilnoj frakciji POM.

Uvođenjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  u proces ozonizacije ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) u slabo baznoj sredini (pH 7-7,5) postignut je još veći stepen oksidacije POM i povećanje udela hidrofilnih struktura (oko 88%) ispitivanih matriksa u odnosu na ozonizaciju i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  (oko 70%), primenom 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC;  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  i 1,0 mg  $\text{TiO}_2$ /L. Povećanje sadržaja prekursora THM i HAA samo u slučaju prirodnog amtriksa posledica je povećanja reaktivnosti frakcije fulvinske kiseline nakon  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  procesa, u kojoj su ujedno i prekursori HK najzastupljeniji. Najveći sadržaj azotnih DBP (HAN i CP) sadrži hidrofilna frakcija POM.

Ispitivanjem kombinovanih procesa ozonizacije i  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  i koagulacije utvrđeno je da oksidacioni tretmani imaju pozitivne efekte u uklanjaju POM koagulacijom. Maksimalna efikasnost smanjenja sadržaja DOC od 32% postignuto je primenom 3,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i 200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L, dok su nešto niže doze ozona pogodne za uklanjanje prekursora DBP (80-89% PFTHM, PFHAA, PFHAN i PFHK, primenom 0,7-1,0 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC i 200 mg  $\text{FeCl}_3$ /L). Prekursori CP koji se formiraju ozonizacijom zaostaju u vodi nakon koagulacije.

Rezultati dobijeni tokom istraživanja ukazuju da se primenom različitih oksidacionih i unapređenih oksidacionih procesa može smanjiti sadržaj POM i prekursora DBP do određenog stepena. Kao najefikasniji u uklanjaju kako ukupnih organskih materija, tako i specifičnih prekursora DBP se pokazao Fenton proces. Kada su u pitanju unapređeni procesi oksidacije zasnovani na primeni ozona, uvođenje katalizatora ili  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao oksidanta u proces ozonizacije, kao i odabir optimalne pH vrednosti procesa može unaprediti oksidabilnost organskih molekula. Pri tom, poznavanje mehanizama oksidacije POM iz različitih izvora primenom ozona i/ili hidroksil radikala, kao i mehanizma uklanjanja POM koagulacijom

može se primeniti za odabir i optimizovanje odgovarajućeg procesa u tretmanu vode za piće, a u zavisnosti od kvaliteta sirove vode.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 28.01.2010.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Jasmina Agbaba, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor Tehnološkog fakulteta 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: Printed text

TR

Contents code: PhD thesis

CC

Author: Jelena Molnar

AU

Mentor: dr Jasmina Agbaba, Assistant Professor, Faculty of Science, Novi Sad

MN

Title: The effects of selected advanced oxidation processes and coagulation on natural organic matter content in water

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian (Latin alphabet)

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2011.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3  
PP

Physical description: : 8/191/232/44/104/-/1  
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)  
PD

Scientific field: Chemistry  
SF

Scientific discipline: Environmental protection  
SD

Keywords: natural organic matter, disinfection by-products, advanced oxidation processes, coagulation, drinking water.

UC

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3  
HD

Note: -

Abstract: The aim of this work was to examine under laboratory conditions the effects of certain advanced oxidation processes (Fenton process, ozonation, TiO<sub>2</sub>-catalyzed ozonation, peroxone process and TiO<sub>2</sub>-catalyzed peroxone process) and coagulation on the content, structure and role of natural organic matter in water as the precursors of chlorine disinfection byproducts. The NOM was characterized by fractionation before and after these oxidation treatments and coagulation, in order to investigate NOM oxidation mechanisms and identify the changes in the reactivity of DBP precursor material (trihalomethanes and haloacetic acids, as the most abundant DBP, and haloacetonitriles, chloropicrin and haloketones, as under-researched, high priority “emerging DBP”).

Through analysis of the chemical characteristics of the natural matrix, it was found that the water contains high concentrations of natural organic matter (raw water DOC was  $9.92 \pm 0.87$  mg/L) dominated by substances with a hydrophobic character (14% humic and 65% fulvic acids). The synthetic matrix studied (DOC content of  $11.2 \pm 0.37$  mg/L) contained only the humic acid fraction, and was therefore significantly more hydrophobic compared to the natural one. The greater degree of hydrophobicity in the synthetic matrix relative to the natural matrix resulted in a higher content of precursors of the most frequent chlorine disinfection byproducts, THM and HAA. The THMFP of the natural matrix was  $438 \pm 88.2$  mg/L, compared to  $3646 \pm 41.3$  mg/L for the synthetic matrix, while the HAAFP of the natural matrix was  $339 \pm 68.9$  mg/L, compared to  $559 \pm 20.5$  mg/L for the synthetic matrix. The contents of HAN, CP, and HK precursors were much lower than the THM and HAA precursors. HANFP were 3.65 mg/L for natural, and 7.98 mg/L for the synthetic matrix, whilst CP precursors were not detected. HK precursors were present only in the structure of the natural NOM matrix, with a HKFP of  $46.9 \pm 5.08$  mg/L. Hydrophobic material, as the dominant structure in the investigated NOM matrix, is the basic precursor material of THM and HAA, while the precursors of haloacetonitriles and haloketones are represented mostly in the hydrophilic fraction.



Whilst examining the influence of the Fenton process on the NOM content, under optimal reaction conditions (pH 5, reaction time of 15 min and stirring speed of 30 rpm), depending upon the applied dose of  $\text{Fe}^{2+}$ , the molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and the matrix, reductions in the DOC content of 80-95%, in the THMFP of 70-99%, and in the HAAFP of 37-92%, were achieved. As a result of removing NOM by oxidation and coagulation, mild fluctuations in the contents of HAN, CP and HK precursors were recorded.

The investigation into the effects of ozonation at different pH levels on the content and structure of NOM has shown that ozonation under alkaline conditions is more effective at removing NOM than ozonation under acidic conditions. Catalyzing the ozonation process using  $\text{TiO}_2$  in water with different pH promotes the reduction of both total organic matter and specific DBP precursors in comparison with ozonation alone. The most effective NOM reduction was achieved using the  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  process in alkaline conditions using 3.0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC and 1.0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$  (30% DOC, 92-100% THMFP, HAAFP, HANFP and HKFP). The  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  process produces lower amounts of CP at all pH values, relative to ozonation. The applied processes showed increased efficacy in reducing the NOM content of the synthetic matrix compared with the natural matrix, which shows that the humic acids fraction is more susceptible to oxidation treatments than the fulvic acids which are the dominant fraction of the natural NOM matrix. Regarding the NOM oxidation mechanism in the investigated matrices, using ozonation and the  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  process, complete oxidation of the humic acid fraction to fulvic acids and hydrophilic compounds was achieved at all pH levels. In the case of ozonation, increasing the pH in the matrix lead to an increase in hydroxyl radicals production from ozone, and the proportion or content of DOC in the hydrophilic fraction of ozonated water (86%-90%) increased. The distribution of DOC after the  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  process at all pH values was about 70% and 50% in the hydrophilic fraction of the natural and synthetic matrices, respectively. The dominant fraction formed after the oxidation treatments was the hydrophilic non-acid fraction. By NOM fractionation after the oxidation treatments, it was shown that the THM and HAA precursors are hydrophobic aromatic structures and hydrophilic polar compounds, whilst the most reactive precursor materials for HAN, CP and HC are contained in the hydrophilic NOM fraction.

Introducing  $\text{H}_2\text{O}_2$  into the ozonation process ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) in weak basic conditions (pH 7 to 7.5) enhances further the degree of NOM oxidation and increases the proportion of hydrophilic structures (88%) in the examined matrices in comparison to ozonation and  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  (about 70%), using 3.0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC;  $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$  and 1.0 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$ . An increase in the THM and HAA precursor contents occurred in the case of the natural matrix as a result of the increased reactivity of the fulvic acid fraction after the  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  processes, and HK precursors were also present. The highest content of nitrogen DBP (HAN and CP) was found in the hydrophilic NOM fraction.

By examination of the combined processes of ozonation,  $\text{TiO}_2\text{-O}_3$  and coagulation, it was shown that oxidative treatments have a positive effect on NOM removal by coagulation. A maximum efficacy in reducing DOC by 32% was achieved with 3.0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC and 200 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$ , whereas slightly lower ozone doses are suitable for the removal of DBP precursors (80-89% THMFP, HAAFP, HANFP and HKFP, using 0.7-1.0 mg  $\text{O}_3/\text{mg}$  DOC and 200 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$ ). CP precursors which are formed during ozonation remain in the water after coagulation.

The results obtained during this investigation show that the application of different oxidation and enhanced oxidation processes can reduce the contents of NOM and DBP precursors to some degree. The most effective process at removing both total organic matter and specific DBP precursors proved to be the Fenton process. With respect to enhanced oxidation processes based upon the use of ozone, by introducing catalysts or  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidant in the ozonation process and by selecting the optimum pH for the process, the oxidizability of

organic molecules can be improved. In addition, knowledge of the NOM oxidation mechanisms from different sources using ozone and / or hydroxyl radicals, as well as the mechanism of NOM removal by coagulation, can be used to select and optimize the most appropriate process in drinking water treatment, depending upon the quality of the raw water.

Accepted by the Scientific Board on: 28.01.2010.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: dr Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Jasmina Agbaba, Assistant Professor, Faculty of Science, Novi Sad, advisor

Member: dr Mile Klačnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad