



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



Anita S. Leovac Maćerak

**Adsorpciono ponašanje odabranih organskih
ksenobiotika na sorbentima relevantnim za
tretman voda**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2016. godina

Dragoj doc. dr Mileni Dalmacija

PREDGOVOR

Ova doktorska disertacija urađena je u Laboratoriji za zaštitu životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“ na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Istraživanja, sprovedena u okviru ove disertacije, su urađena u okviru dva projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije („Uticaj vodenog matriksa i fizičko-hemijskih osobina relevantnih organskih ksenobiotika na ekotoksičnost i ponašanje u odabranim procesima prečišćavanja voda“ - OI 172028, rukovodilac prof. dr Ivana Ivančev-Tumbas i „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu zagađenih lokaliteta“ – III 43005, rukovodilac prof. dr Božo Dalmacija).

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj mentorki, prof. dr Ivani Ivančev-Tumbas na sugestijama i savetima u toku doktorskih studija.

Zahvalnost dugujem i prof. dr Božu Dalmacija koji mi je omogućio da budem deo njegovog istraživačkog tima. Prof. dr Marini Šćiban se zahvaljujem na uloženom interesovanju i sugestijama tokom izrade ovog rada. Van. prof. dr Jeleni Tričković i docentu dr Aleksandri Tubić želim da se zahvalim na njihovom doprinosu tokom stvaranja ove disertacije.

Takođe se iskreno zahvaljujem kolegicama doc. dr Đurđi Kerkez, doc. dr Marijani Kragulj Isakovski i dr Jeleni Molnar-Jazić na pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dela i tumačenja rezultata.

Zahvalnost dugujem i Prof. Dr.-Ing. Volfgangu Ulu i dr Ekaterini Vasjukovoj, sa Tehničkog univerziteta u Drezdenu, Nemačka, na sprovedenoj karakterizaciji vodenih matriksa primenom LC-OCD frakcionacije, kao i na savetima i pomoći tokom pisanja zajedničkog naučnog rada. Dr.-Ing. Ralfu Hobiju, sa Univerziteta u Duizburgu, Nemačka, se zahvaljujem što me je uveo u svet adsorpcione analize. Dr. rer. nat. Hilmaru Borniku, sa Tehničkog univerziteta u Drezdenu, Nemačka, se zahvaljujem zbog znanja koje je nesebično pružio vezano za modelovanje transportnih procesa u životnoj sredini. Snežani Trifunović, iz Centra za instrumentalnu analizu, IHTM, Beograd se zahvaljujem na rezultatima elementalne analize, a kolegama sa Departmana za fiziku, Univerziteta u Novom Sadu na rezultatima rendgeno-strukturne analize sorbenata. Prof. dr Tatjani Đaković-Sekulić se zahvaljujem na podacima vezanim za deskriptore ksenobiotika koji su korišteni u ovom radu.

Zahvalnost dugujem i mojim studentima koji su zajedno sa mnom radili na ovoj problematici.

Hvala mojim roditeljima, Stanimiru i Ljiljani, kao i sestrama, Tatjani i Vesni na bezrezervnoj ljubavi, veri i podršci, koji su me naučili da nema odustajanja bez obzira kako naporno bilo.

Na kraju, najveću zahvalnost dugujem mom sinu Sergeju i suprugu Goranu koji su najveća smisao mog života i podsticaj za dalji napredak.

Autor

Novi Sad, 4.11.2016.

LISTA SKRAĆENICA

ADE	advekciono-disperziona jednačina (<i>eng. Advection-Dispersion Equation</i>)
AL	alahlor
AT	atrazin
BPA	bisfenol A (<i>eng. Bisphenol A</i>)
BTC	krive proboja (<i>eng. Breakthrough Curve</i>)
BTEA jon	benziltriethylamonijum jon
CSH	kalcijum-silikat-hidroksid
CTMA-B	cetiltrimetilamonijum-bentonit
D sediment	dunavski sediment
DOC	rastvoreni organski ugljenik (<i>eng. Dissolved Organic Carbon</i>)
DODMA jon	didodecildimetilamonijum jon
DOM	rastvorena organska materija (<i>eng. Dissolved Organic Matter</i>)
EBCT	vreme zadržavanja u praznoj koloni (<i>eng. Empty Bed Contact Time</i>)
EDA interakcije	elektron-donorsko-akceptorske interakcije (<i>eng. Electron-Donnor-Acceptor Interaction</i>)
EQS	standardi kvaliteta životne sredine (<i>eng. Environmental Quality Standards</i>)
FAF	frakcija fulvinske frakcije (<i>eng. Fulvic Acid Fraction</i>)

GAC	granulovani aktivni ugalj (<i>eng. Granular Activated Carbon</i>)
GC/μECD	gasna hromatografija sa detektorom sa zahvatom elektrona (<i>eng. Gas Chromatography with Electron Capture Detector</i>)
GC/MS	gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (<i>eng. Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>)
HDTMA-B	heksadeciltrimetilamonijum-bentonit
HPI-A	kisela hidrofilna frakcija (<i>eng. Hydrophilic Acid Fraction</i>)
HPI-NA	nekisela hidrofilna frakcija (<i>eng. Hydrophilic Non-Acid Fraction</i>)
HPO-A	hidrofobna frakcija (<i>eng. Hydrophobic Acid Fraction</i>)
HSDM	modeli difuzije kroz film na homogenoj površini (<i>eng. Homogenous Surface Diffusion Model</i>)
IAST teorija	teorija idealne adsorpcije u rastvoru (<i>eng. Ideal Adsorbed Solution Theory</i>)
LC-OCD	tečna hromatografija sa detektorom za organski ugljenik (<i>eng. Liquid chromatography with Organic Carbon Detection</i>)
LDF	model linearne pokretačke sile (<i>eng. Linear Driving Force model</i>)
LEM	model lokalne ravnoteže (<i>eng. Local Equilibrium Model</i>)
M sediment	model sediment
MTBE	metil-terc-butyl-etar

OC	organski ugljenik (<i>eng. Organic Carbon</i>)
OM	organska materija (<i>eng. Organic Matter</i>)
PAC	aktivni ugalj u prahu (<i>eng. Powdered Activated Carbon</i>)
POM	prirodne organske materije
PTMA-B	feniltrimetilamonijum-bentonit
TCE	trihloreten
TF	trifluralin
TMA-B	tetrametilamonijum-bentonit
TMA-K	tetrametilamonijum-kaolinit
TOC	ukupni organski ugljenik (<i>eng. Total Organic Carbon</i>)
UPOV	uređaj za prečišćavanje otpadnih voda
WFD	Okvirna direktiva o vodama (<i>eng. Water Framework Directive</i>)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO.....	5
2.1. Organski ksenobiotici u vodi	5
2.2. Sorpcioni procesi u tretmanu voda	14
2.2.1. Vrste sorbenata u tretmanu voda i njihovo mesto i uloga u procesima	17
2.2.1.1. <i>Prirodni adsorbenti.....</i>	<i>17</i>
2.2.1.1.1. <i>Interakcije između organskih ksenobiotika i geosorbenata.....</i>	<i>30</i>
2.2.1.2. <i>Industrijski adsorbenti</i>	<i>33</i>
2.2.1.2.1. <i>Interakcije između organskih ksenobiotika i aktivnih ugljeva.....</i>	<i>38</i>
2.2.2. Matematički modeli za opisivanje sorpcije.....	43
2.2.2.1. <i>Sorpcija u ravnotežnim uslovima.....</i>	<i>43</i>
2.2.2.1.1. Adsorpcija iz višekomponentnih sistema.....	48
2.2.2.2. <i>Sorpciona kinetika</i>	<i>50</i>
2.2.2.3. <i>Transport polutanta kroz materijal akvifera.....</i>	<i>54</i>
3. EKSPERIMENTALNI DEO	59
3.1. Materijali	61

3.1.1.	Organski ksenobiotici	61
3.1.2.	Sorbenti	64
3.1.3.	Vodeni matriksi.....	65
3.2.	Metode izvođenja sorpcionih eksperimenata	66
3.2.1.	Šaržni sorpcioni testovi na geosorbentima	66
3.2.2.	Kolonski sorpcioni testovi na sedimentu	68
3.2.3.	Adsorpcioni testovi na aktivnom uglju u prahu	70
3.3.	Metode fizičko-hemijske karakterizacije sorbenata i vode.....	72
3.3.1.	Karakterizacija sorbenata.....	72
3.3.2.	Karakterizacija vodenih matriksa	73
3.3.3.	Analiza organskih ksenobiotika.....	77
3.4.	Analiza podataka	79
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	81
4.1.	Rezultati karakterizacije sorbenata	81
4.1.1.	Geosorbenti	81
4.1.2.	Aktivni ugljevi u prahu	86
4.2.	Rezultati karakterizacije vodenih matriksa	89
4.3.	Sorpciono ponašanje herbicida na geosorbentima	99
4.3.1.	Rezultati šaržnih sorpcionih testova na sedimentima	99
4.3.1.1.	<i>Ispitivanje vremena uravnotežavanja</i>	<i>99</i>

4.3.1.2.	<i>Ravnotežni sorpcioni parametri za sediment.....</i>	<i>102</i>
4.3.2.	Rezultati šaržnih sorpcionih testova na organoglinama.....	109
4.3.2.1.	<i>Ispitivanje vremena uravnotežavanja</i>	<i>109</i>
4.3.2.2.	<i>Ravnotežni sorpcioni parametri za organogline.....</i>	<i>112</i>
4.3.3.	Uticaj karakteristika geosorbenata na sorpciono ponašanje herbicida.....	117
4.3.4.	Uticaj karakteristika vodenih matriksa na sorpciono ponašanje herbicida.....	123
4.3.5.	Sorpciono-desorpciona histereza	126
4.3.6.	Rezultati kolonskih sorpcionih testova na sedimentu.....	132
4.4.	Adsorpciono ponašanje odabranih herbicida i prirodnih organskih materija na aktivnom uglju u prahu	140
4.4.1.	Rezultati šaržnih sorpcionih testova za herbicide	140
4.4.2.	Rezultati šaržnih sorpcionih testova za prirodne organske materije	154
5.	ZAKLJUČAK	167
6.	LITERATURA.....	177
PRILOG I	205
PRILOG II	209
PRILOG III	213

PRILOG IV	217
PRILOG V.....	223
PRILOG VI	231
PRILOG VII.....	235

1. UVOD

Prisustvo organskih ksenobiotika u životnoj sredini je posledica sve veće industrijalizacije i urbanizacije. Oni obuhvataju sredstva za ličnu higijenu, pesticide, lekove, kozmetičke proizvode, usporivače gorenja, hormonski aktivne supstance, dijetetske proizvode, industrijske hemikalije i sva ostala jedinjenja koja nisu prirodno prisutna u životnoj sredini, već je njihovo prisustvo posledica ljudskih aktivnosti. Njihovo prisustvo u vodi predstavlja problem sa aspekta zaštite izvorišta i ponovnog korišćenja većine komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Ova problematika je već nekoliko decenija u fokusu naučne i stručne javnosti. Kako bi se omogućilo dugoročno snabdevanje hemijski i mikrobiološki ispravnom vodom za piće, neophodno je zaštititi izvorište, upravljati vodenim resursima i efikasnim prečišćavanjem voda.

Organski ksenobiotici dospevaju u površinske vode direktnim ispuštanjem otpadnih voda iz industija, bolnica, domaćinstava i uređaja za prečišćavanje otpadnih voda (UPOV). Spiranjem i izluživanjem sa poljoprivrednog zemljišta mogu dospeti i u podzemne vode. Prisutni su u površinskim i podzemnim vodama u koncentracijama koje se nalaze u opsegu od ng/l do nekoliko stotina $\mu\text{g/l}$, pa čak i više, ukoliko se radi o posledicama akcidentnih situacija.

Sorpcija organskih ksenobiotika predstavlja jedan od glavnih mehanizama kojima se organski ksenobiotici koji su dospeli u životnu sredinu uklanjaju iz vode i to, kako na geosorbentima u prirodnim uslovima, tako i na različitim procesnim materijalima pri obradi otpadnih ili voda za piće. U preradi vode za piće obalska filtracija je često prvi korak tretmana voda u okviru koga dolazi do njihovog namernog ili nenamernog uklanjanja, ali i mikrobioloških transformacija, a nakon

kojeg sledi dalja obrada, obično aktivnim ugljem. Veliki broj istraživanja mehanizama retardacije pojedinih ksenobiotika na geosorbentima i njihovom uklanjanju na aktivnim ugljevima je urađen u svetu, a u novije vreme i na modifikovanim prirodnim sorbentima, specijalno dizajniranim za uklanjanje različitih organskih ksenobiotika. Međutim, zbog izuzetno velikog broja ksenobiotika, o čemu je formirana svest tek nakon ekspanzije razvoja analitičkih tehnika devedesetih godina prošlog veka, i specifičnih karakteristika vodenih matriksa koji utiču na njihovo ponašanje u zavisnosti od lokalnih uslova kvaliteta vode, sistematizacija znanja još uvek nije upotpunjena u smislu interakcija sorbent-sorbent-matriks koje su određene karakteristikama svake od ove tri komponente. Poseban problem predstavljaju polarna organska jedinjenja koja lako prolaze kroz postojeće tehnološke procese koji se primenjuju, dok se slabo rastvorna i nepolarna jedinjenja vrlo lako uklanjaju. Efikasnosti procesa zavise od lokalnih uslova, pa ih je, u cilju dobijanja podloge za optimizaciju tehnologije, neophodno testirati svaki put, bez obzira na postojeće generalizovano znanje.

Fokus ove doktorske disertacije je bilo izučavanje sorpcionog ponašanja tri herbicida koji se nalaze na listi prioriternih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o vodama EU (2000/60/EC) (WFD) sa generalnim ciljem dobijanja podataka korisnih za prioritizaciju sa aspekta tretmana voda, a na osnovu novog fundamentalnog znanja o efikasnosti (ad)sorpcije za uklanjanje ovih supstanci iz vode u lokalno specifičnim uslovima. Odabrani su ksenobiotici različite rastvorljivosti, hidrofobnosti i donorsko-akceptorskih osobina, koji pripadaju različitim klasama herbicida (dinitroanilinski - trifluralin, hlороacetamidni - alahlor i triazinski - atrazin) sa detaljnim ciljevima istraživanja:

- kvantifikovanja i boljeg razumevanja njihovog sorpcionog ponašanja na relevantnim sorbentima za tretman voda (komercijalni aktivni ugljevi) i u uslovima lokalno relevantnih vodenih matriksa (sediment i voda Dunava, organogline) određivanjem relevantnih adsorpcionih parametara i efikasnosti uklanjanja;

- utvrđivanja uticaja rastvorenih organskih materija, u lokalno važnim vodenim matriksima na procese sorpcije, za koji se pretpostavlja da može biti značajan (npr. poređenje sa prirodnim matriksom izuzetno bogatim organskim materijama, kao i izmenjenim prirodnim matriksima u procesu predozonizacije).

2. OPŠTI DEO

2.1. Organski ksenobiotici u vodi

Pod terminom “organski ksenobiotici” smatraju se organske zagađujuće supstance koje nisu prirodno prisutne u organizmu ili životnoj sredini. Reč potiče od grčkih reči *xenos*-stran i *bios*-život. Drugi izrazi koji se mogu naći u literaturi su: “organski mikropolutanti”, “sintetske organske hemikalije” ili pak, u novije vreme, “emergentni polutanti”. “Emergentni polutanti” prema NORMAN-u (eng. *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*) (<http://www.norman-network.net>) su polutanti koji trenutno nisu obuhvaćeni rutinskim monitoring programima na evropskom nivou, a koji su potencijalni kandidati za buduće regulative u oblasti voda, u zavisnosti od njihove ekotoksičnosti, odnosno ponašanja u životnoj sredini.

Prisustvo organskih ksenobiotika u hidrološkom ciklusu je dobro poznata činjenica (*Bester i sar., 2008*). Međutim, znanje o njihovoj sudbini i efektima na ekosisteme, kao i načinu da se spreči emisija u životnu sredinu ili vrši uklanjanje iz životne sredine je već duži niz godina interes istraživanja. Prisustvo organskih zagađujućih supstanci u akvatičnoj sredini predstavlja jedan od najvećih izazova za održivo upravljanje vodama, naročito u sušnim regionima, gde se nameće potreba ponovne upotrebe vode.

U tabeli 1 dat je pregled novijih literaturnih nalaza vezanih za sadržaj i vrstu organskih ksenobiotika u različitim vodenim sredinama.

Tabela 1. Pregled najnovijih literaturnih nalaza vezanih za sadržaj i vrstu organskih ksenobiotika u različitim vodenim sredinama

<i>Ksenobiotici</i>	<i>Tip vodenog matriksa i opseg koncentracija (ng/l)</i>	<i>Referenca</i>
<i>Površinske vode</i>		
ibuprofen	1 – 67	<i>Stasinakis i sar.(2012)</i>
naproksen	3 – 322	
ketoprofen	0,4 – 39,5	
diklofenak	0,8 – 1043	
karbamazepin	< 4 – 595	<i>Kim i sar. (2009)</i>
atenolol	< 100 – 690	
sulfametoksazol	0,3 – 60	<i>Lin i sar. (2011)</i>
trimetoprim	1 – 2,1	
triklosan	5 – 95	<i>Kasprzyk-Hordern i sar. (2009)</i>
bisfenol A	6 – 68	
atrazin	11 – 39	<i>Köck i sar. (2010)</i>
diazinon	10 – 216	
diuron	72 – 408	
atrazin	100 – 3910	<i>Byer i sar. (2011)</i>
trifluralin	950	<i>Konstantinou i sar. (2006)</i>
<i>Podzemne vode</i>		
naproksen	145 – 263	<i>Teijon i sar. (2010)</i>
diklofenak	35 – 477	
gemfibrozil	12 – 574	
atenolol	18 – 106	
sulfametoksazol	2 – 117	
kofein	4 – 505	
ibuprofen	3 – 395	<i>Loos i sar. (2010)</i>
ketoprofen	26 – 286	
diklofenak	0 – 24	
karbamazepin	12 – 390	
nonilfenol	83 – 3850	
bisfenol A	79 – 2299	
primidon	110 – 12000	<i>Lapworth i sar. (2012)</i>
salicilna kiselina	43 – 1225	
bisfenol A	470 – 9300	
estron	0,1 – 45	
atrazin	106,8	<i>Yue i sar. (2013)</i>
alahlor	100-1600	<i>Kalita i sar. (1997); Cerejeira i sar. (2003)</i>

Organske zagađujuće supstance najčešće dospevaju u vodotoke, preko nedovoljno prečišćenih otpadnih voda (komunalnih, industrijskih, bolničkih, ocednih otpadnih voda), zatim prilikom akcidentnih situacija (*Ivančev-Tumbas, 2009*). Značajan izvor njihove emisije je i poljoprivredna aktivnost.

U prirodnim vodama (u sistemu voda/sediment), organske zagađujuće supstance podležu različitim procesima. Od fizičko-hemijskih, odnosno biohemijskih procesa, koji određuju njihove oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu u životnoj sredini, posebno su značajni: rastvaranje, sorpciono-desorpcioni procesi, isparavanje, fotoliza, hidroliza, metabolički procesi i bioakumulacija (*Dalmacija i sar., 2008*). To u mnogome komplikuje detekciju i analizu ksenobiotika i njihovih produkata razgradnje u vodama, mada može doprineti smanjenju zagađenja (*Teijon i sar., 2010*). Kontaminacija površinskih voda zavisi od tipa zemljišta i njegovih karakteristika, osobina vodnog tela (dubina, protok) i klimatskih uslova (temperatura, kiša, vlažnost vazduha i vetar) (*Bermúdez-Couso i sar., 2013*). Generalno, zagađenje koje potiče od ksenobiotika je mnogo veće u oblastima gde je gustina naseljenosti velika.

U odnosu na površinsku vodu, podzemna voda je manje zagađena organskim supstancama (*Loos i sar., 2010; Vulliet i Cren-Olivé, 2011*). Kontaminacija podzemnih voda je najčešće posledica izluživanja sa deponija, infiltracije kontaminiranih voda sa poljoprivrednih površina ili curenja iz septičkih jama i kanalizacionih sistema. Koncentracije organskih ksenobiotika u podzemnim vodama sa deponije i iz septičkih jama se kreću od 10 do 10^4 ng/l (*Lapworth i sar., 2012*). Tretirano zemljište predstavlja glavni izvor zagađenja pesticidima (*González-Rodríguez i sar., 2011*). Zagađujuće supstance mogu dospeti u podzemnu vodu i putem obalske filtracije i veštačkog prihranjivanja recikliranom vodom (*Stepien i sar., 2013*).

Prisustvo zagađujućih supstanci u površinskim vodama je najčešće posledica ispuštanja efluenta iz uređaja za prečišćavanje otpadnih voda (UPOV) (*Kasprzyk-Hordern i sar., 2009*). Nakon tretmana u UPOV, zagađujuće supstance podležu sorpciji na suspendovanim česticama i sedimentima, fotolizi, aerobnoj degradaciji (*Pal i sar., 2010*), a dolazi i

do razblaženja njihove koncentracije. Tako su na primer koncentracije lekova najmanje jedan red veličine manje nego u efluentima. *Wang i sar. (2011)* su saopštili da su lekovi u vodama u letnjem periodu manje prisutni nego u zimskom, što može biti posledica biodegradacije na većim temperaturama i/ili većeg razblaženja tokom kišnog perioda.

Postrojenja za tretman otpadnih voda ne mogu u potpunosti da uklone organske zagađujuće supstance. Mnoge od njih prolaze procese u UPOV, zbog svoje perzistentnosti i stalnog priliva. Posledično, mnoge zagađujuće supstance mogu da završe u akvatičnoj sredini, predstavljajući problem za živi svet i izvorišta vode za piće. Lokalna proizvodnja i upotreba proizvoda koji sadrže organske zagađujuće supstance određuju njihovu količinu u postrojenjima za tretman otpadnih voda. Visoke koncentracije 55 lekova ($> 10 \mu\text{g/l}$), koji pripadaju različitim grupama kao što su antiinflamatorni lekovi, diuretici, antiepileptici, beta-blokatori, antidepresivi, lekovi za kardiovaskularni sistem u sirovim otpadnim vodama u Velikoj Britaniji i Velsu mogu biti posledica široke upotrebe (*Kasprzyk-Hordern i sar., 2009*). Istraživanja ukazuju da klimatski uslovi utiču na fluktuaciju unosa zagađujućih supstanci u otpadne vode (*Kolpin i sar., 2004*), kao i sezonska upotreba pesticida i padavine. *Kasprzyk-Hordern i sar. (2009)* su zaključili da su koncentracije lekova i sredstava za ličnu higijenu udvostručene u sušnom periodu, ukazujući da kiša utiče na smanjenje njihovih koncentracija u kanizacionoj vodi. Organske zagađujuće supstance su u influentima prisutne u koncentraciji od 0,1 do $10 \mu\text{g/l}$. Generalno, zagađujuće supstance sa najvećim koncentracijama u influentu ($> 10 \mu\text{g/l}$) su ibuprofen, atenolol, kofein i nonilfenol. Na primer, ibuprofen je detektovan u influentima čak četiri UPOV u koncentracionom opsegu od 3,73 do $603 \mu\text{g/l}$ (*Santos i sar., 2009*), dok je kofein prisutan u koncentraciji od $50 \mu\text{g/l}$ u komunalnim otpadnim vodama u Kini (*Zhou i sar., 2010*). Steroidni hormoni su prisutni u koncentracijama manjim od $1 \mu\text{g/l}$. Koncentracije većine zagađujućih supstanci u efluentima se kreću u opsegu od 0,001 do $1 \mu\text{g/l}$ što je jedan ili dva reda veličine manje od onih u influentu.

U tabeli 2 je dat kratak literaturni pregled ulaznih koncentracija organskih ksenobiotika u otpadnim vodama zajedno sa procentom efikasnosti ili izlaznom koncentracijom u efluentu, nakon tretmana u UPOV.

Tabela 2. Vrsta i sadržaj organskih ksenobiotika u UPOV

<i>Ksenobiotici</i>	<i>Ulazna koncentracija (µg/l)</i>	<i>Efikasnost tretmana (%) ili izlazna koncentracija (µg/l)</i>	<i>Tretman</i>	<i>Referenca</i>
ibuprofen diklofenak naproksen karbamazepin sulfametoksazol tonalid galaksolid	31,9 10,0 10,4 20,0 10,0 0,83 1,14	12,0* 21,6* 31,8* 6,3* 6,0* 83,4* 79,2*	koagulacija sa FeCl ₃ /Al ₂ (SO ₄) ₃ kao predtretman influenta odn. sirovih otpadnih voda iz bolnice	<i>Suárez i sar. (2009)</i>
bisfenol A dietilheksilftalat (DEHP) nonilfenol	100 50 100	< 50* > 50* > 90*	koagulacija sa FeCl ₃ i sedimentacija ocedne vode sa deponije	<i>Asakura and Matsuto (2009)</i>
diklofenak trimetoprim karbamazepin kofein primidon N, N'-dietil-m-toluamid(DEET)	0,22 0,61 0,23 80 0,10 1,5	< 0,01 [#] < 0,01 [#] 0,001 [#] 0,017 [#] 0,046 [#] 0,018 [#]	membranska filtracija + GAC tretman (EBCT:15 min) vode nastale nakon primarnog tretmana	<i>Yang i sar. (2011)</i>
lorazepam oksazepam hloropromazin	0,294 0,286 0,364	0,205 [#] 0,186 [#] 0,099 [#]	primarni + sekundarni (biološki) tretman sirove otpadne vode iz bolnice	<i>Yuan i sar. (2013)</i>

* *efikasnost tretmana, # izlazna koncentracija u efluentu*

Nastavak tabele 2.

<i>Ksenobiotici</i>	<i>Ulazna koncentracija (µg/l)</i>	<i>Efikasnost tretmana (%)[*] ili izlazna koncentracija (µg/l)[#]</i>	<i>Tretman</i>	<i>Referenca</i>
estriol estron triklosan	0,06 0,057 0,3	66,8 [*] 93,7 [*] 55,3 [*]	peskolovi + primarno prečišćavanje + konvencionalni aktivni mulj+dezinfekcija hlorom sirove otpadne vode	<i>Blair i sar. (2015)</i>
metoprolol salbutamol atenolol diklofenak ibuprofen	0,09 0,09 14,2 0,26 2,29	0,04 [#] 0,01 [#] 2,12 [#] 0,18 [#] 0,14 [#]	tretman sirove otpadne vode aktivnim muljem	<i>Kasprzyk-Hordern i sar. (2009)</i>
mekoprop 2,4D	0,106 0,088	0,017 [#] 0,043 [#]	sekundarni (biološki) i tercijarni tretman (hlorisanje, mikrofiltracija, koagulacija, flokulacija) sirove otpadne vode	<i>Köck-Schulmeyer i sar. (2013)</i>
atrazin izoproturon	0,011 0,0033	0,005 [#] 0,0030 [#]	tretman sirove otpadne vode aktivnim muljem	<i>Campo i sar. (2013)</i>

^{*} efikasnost tretmana, [#] izlazna koncentracija u efluentu

Nastavak tabele 2.

<i>Ksenobiotici</i>	<i>Ulazna koncentracija (µg/l)</i>	<i>Efikasnost tretmana (%)[*] ili izlazna koncentracija (µg/l)[#]</i>	<i>Tretman</i>	<i>Referenca</i>
ibuprofen karbamazepin ketoprofen naproksen	69,7 0,53 1,58 4,83	4,13 [#] 0,58 [#] 0,86 [#] 2,74 [#]	primarni (taloženje) i sekundarni (aktivni mulj) tretman sirove otpadne vode	<i>Santos i sar. (2009)</i>
4-nonilfenol triklosan bisfenol A	0,23 4,90 0,73	0,18 [#] 1,10 [#] 0,15 [#]	sedimentacija, aktivni mulj, uklanjanje bioloških nutrijenata, hlorisanje, UV dezinfekcija, anaerobna digestija, mehaničko bistrenje sirove otpadne vode	<i>Stasinakis i sar. (2008)</i>
acetaminofen kofein karbamazepin kotinin diklofenak	2,3 2,5 0,110 1,0 0,070	2,0 [#] 2,3 [#] 0,022 [#] 0,16 [#] 0,047 [#]	adsorpcija primenom PAC (50 mg/l) sirove otpadne vode	<i>Sheng i sar. (2016)</i>
acetaminofen kofein karbamazepin kotinin diklofenak	2,3 2,5 0,110 1,0 0,070	1,8 [#] 0,025 [#] 0,484 [#] 0,03 [#] 0,110 [#]	adsorpcija primenom PAC (50 mg/l) + ultrafiltracija sirove otpadne vode	<i>Sheng i sar. (2016)</i>

^{*} *efikasnost tretmana, [#]izlazna koncentracija u efluentu*

Postoji ograničen broj informacija o prisustvu organskih ksenobiotika u vodi za piće (*Vulliet i sar., 2011*). Brojna istraživanja ukazuju da je u finalnoj vodi u tretmanu vode za piće koncentracija zagađujućih supstanci ispod limita detekcije i kvantitacije (*Benotti i sar., 2008*;

Huerta-Fontela i sar., 2011; Kleywegt i sar., 2011; Wang i sar., 2011). Njihovo prisustvo zavisi od izvora vode i sezonskih perioda (veće koncentracije u zimskom periodu) (*Wang i sar., 2011*). U tabeli 3 dat je pregled novijih literaturnih nalaza vezanih za sadržaj, vrstu organskih ksenobiotika u vodi za piće, kao i efikasnost različitih tretmana u preradi vode za piće.

Tabela 3. Sadržaj i vrsta organskih ksenobiotika u vodi za piće

<i>Voda za piće</i>	<i>Ulazna koncentracija (ng/l)</i>	<i>Efikasnost tretmana (%)[*] ili izlazna koncentracija (ng/l)[#]</i>	<i>Tretman</i>	<i>Referenca</i>
acetaminofen atrazin karbamazepin kofein diklofenak metoprolol triklosan nonilfenol trimetoprim	19 75 4 16 24 3 106 186 11	n.d. [*] 39,6 [*] 94,5 [*] 81,7 [*] 23,7 [*] 63,8 [*] 38,8 [*] 40,6 [*] 43,4 [*]	predozonizacija, flokulacija i sedimentacija površinske vode	<i>Padhye i sar. (2014)</i>
fenitoin atenolol	56 470	9 [#] 12 [#]	predhlorisanje+peščana filtracija+ ozonizacija + GAC filtracija površinske vode	<i>Huerta-Fontela i sar. (2011)</i>
karbamazepin ibuprofen gemfibrozil tetraciklin	749 79 9 35	601 [#] 25 [#] 4 [#] 15 [#]	adsorpcija primenom GAC površinske vode	<i>Kleywegt i sar. (2011)</i>
alahlor atrazin endrin hlorfenvinfos simazin trifluralin	500 551 500 500 554 566	85 [*] 80 [*] 85 [*] 90 [*] 80 [*] 95 [*]	ozonizacija i adsorpcija na PAC površinske vode	<i>Ormad i sar. (2008)</i>

^{*} *efikasnost tretmana, [#]izlazna koncentracija u efluentu*

Nastavak tabele 3.

<i>Voda za piće</i>	<i>Ulazna koncentracija (ng/l)</i>	<i>Efikasnost tretmana (%)[*] ili izlazna koncentracija (ng/l)[#]</i>	<i>Tretman</i>	<i>Referenca</i>
acetaminofen karbamazepin diklofenak estron gemfibrozil ketoprofen naproksen pentoksifilin	500 ng/l	46 [*] 35 [*] 36 [*] 33 [*] 29 [*] 38 [*] 52 [*] 24 [*]	konvencionalna filtracija površinske vode	<i>McKie i sar. (2016)</i>
kofein bisfenol A nonilfenol	190 360 1400	60 [#] 220 [#] 1100 [#]	mehaničko čišćenje + bistrenje + dezinfekcija sa NaClO + peščana i GAC filtracija + dezinfekcija (uklanjanje reziduala hlora) površinske vode	<i>Stackelberg i sar., 2007</i>
atenolol metopropol naproksen pravastatin	9,1 0,6 3,1 1,6	1,0 [#] n.d. [#] n.d. [#] n.d. [#]	filtracija+ koagulacija/flokulacija + peščana i GAC filtracija + ozonizacija + hlorisanje površinske vode	<i>Vulliet i sar., 2011</i>

^{*}efikasnost tretmana, [#]izlazna koncentracija u efluentu, n.d.-nije detektovano

Hemijsko zagađenje voda predstavlja veliki rizik za akvatičnu sredinu, sa efektima kao što su akutna i hronična toksičnost, akumulacija organskih ksenobiotika u ekosistemu, nestanak prirodnih staništa i biodiverziteta i, na kraju, efekat na ljudsko zdravlje. Neophodno je identifikovati uzroke zagađenja i emisije organskih ksenobiotika. Zbog toga Okvirna direktiva

o vodama, *WFD* sadrži strategiju protiv zagađenja voda, kojom je između ostalog identifikovano ukupno 45 supstanci (*Direktiva 2013/39/EU*) i definisani standardi kvaliteta životne sredine, a propisi vezani za kvalitet vode za piće takođe regulišu sadržaj ograničenog broja jedinjenja među kojima su pesticidi (*Direktiva 98/83/EC; Direktiva 2015/1787/EU*).

2.2. Sorpcioni procesi u tretmanu voda

Sorpcioni procesi različitog tipa koji mogu imati mehanizme adsorpcije i jonske izmene značajni su za mnoge procese u tretmanu voda. Sorpcija se odvija na prelazu faza gde je vodena faza u kontaktu sa nekim čvrstim materijalom, pri čemu može doći do akumulacije i retardacije organskih supstanci. To mogu biti prirodni materijali izvorišta na kojima se odvijaju procesi (bio)filtracije spontano ili kontrolisano tokom obalske filtracije. Pored prirodnih materijala u tretmanu voda koriste se različiti procesni materijali poput peska, aktivnog uglja, makroporoznih jonoizmenjivačkih smola na kojima se takođe odigravaju sorpcioni procesi manjim ili većim intenzitetom.

Sudbina ksenobiotika zavisi pre svega od njihovih fizičko-hemijskih osobina i biodegradabilnosti, ali i od sredine u kojoj se nalaze. Prilikom transporta vode kroz porozne medijume može doći do retardacije nedegradabilnih i slabo degradabilnih supstanci, do biorazgradnje u oksidnim, anoksičnim i anaerobnim uslovima, ali i do nesmetanog prolaska ksenobiotika u podzemne vode što ugrožava kvalitet izdani koje se koriste kao izvorišta vode za piće. U tom smislu poseban problem predstavljaju polarne supstance koje se teško uklanjaju sorpcijom i lako transportuju vodom. Do prodora nepolarnih organskih ksenobiotika može doći ukoliko medijum kroz koji voda prolazi nema izražene sorpcione karakteristike.

U okviru hidrološkog ciklusa se dešava samoprečišćavanje na prirodnim geosorbentima sorpcijom i biodegradacijom. U slučaju kontaminiranih područja moguće je primeniti i specijalne sorbente. Prirodne gline imaju slab afinitet prema većini hidrofobnih organskih jedinjenja, i zbog toga se

retko koriste kao sorbenti. Međutim, organogline se koriste kao efikasni sorbenti za uklanjanje organskih jedinjenja iz vode i vazduha, kao sorptivne barijere za remedijaciju kontaminiranih podzemnih voda i deponija (Zhu i sar., 2009).

Sanchez-Himenez i sar. (2012) su ispitivali mogućnost nekoliko vrsta glina kao materijala koji će služiti kao barijere na lokalnim deponijama za sprečavanje izluživanja otpadnih voda u podzemlje. Ispitivana je sorpcija organskih ksenobiotika različite polarnosti i rastvorljivosti u vodi (atrazina, benzamida, metomila, parakvata i toluena) na glinama koje potiču sa nekoliko lokacija u Španiji. Dobijeni podaci su modelovani Lengmirovom izotermom. Veći adsorpcioni kapaciteti su dobijeni za parakvat (50 – 62 mmol/kg) i toluen (19 – 34 mmol/kg), dok su manje hidrofobna jedinjenja imala manje adsorpcione kapacitete (0,7 – 2,5 mmol/kg). Zaključeno je da ispitivane gline mogu biti korišćene kao barijere u kontrolisanim gradskim deponijama. *Chen i sar. (2008)* su ispitivali sorpciju naftalena, p-nitrotoluena, nitrobenzena i m-dinitrobenzena iz vode na prirodnom bentonitu i cetiltrimetilamonijum-bentonitu (CTMA-bentonit). Afiniteti jedinjenja prema prirodnom bentonitu su bili izuzetno slabi sa K_d vrednostima od 0,41 do 0,94 ml/g. Međutim, sorpcija ovih jedinjenja se drastično povećala u prisustvu CTMA-bentonita, a K_d vrednosti su se povećale 5360, 780, 40 i 200 puta za naftalen, p-nitrotoluen, nitrobenzen i m-dinitrobenzen, redom.

Ukoliko organski ksenobiotici prođu u izvorište i u vodozahvat, te se nađu u sirovoj vodi koja se prerađuje u vodovodu, za većinu njih je najefikasniji način uklanjanja adsorpcija na aktivnom uglju koji se može primeniti u formi uglja u prahu ili granulovanog aktivnog uglja. *Westerhoff i sar. (2005)* su ispitivali uklanjanje preko 60 hormonski aktivnih supstanci, lekova i proizvoda za ličnu higijenu čije su početne koncentracije bile u opsegu od 10 do 250 ng/l primenom PAC (5 mg/l, vreme kontakta 4 h). Efikasnost uklanjanja se kretala u opsegu od 50 do više od 98% za jedinjenja koja se analiziraju pomoću GC/MS/MS, i 10% do više od 95% za jedinjenja koje se analiziraju primenom LC/MS/MS. Pokazano je da efikasnost uklanjanja raste sa porastom doze uglja, ali je važno napomenuti da je procenat uklanjanja bio nezavisan od početne

koncentracije jedinjenja i da je prisustvo DOC u uzorcima površinske vode uticalo na smanjenje uklanjanja skoro svih hormonski aktivnih supstanci za 45% u odnosu na uklanjanje u ultračistoj vodi. U novije vreme razvijaju se specijalni sorbenti za uklanjanje upravo polarnih ksenobiotika za koje je utvrđeno da ne mogu biti efikasno uklonjeni konvencionalnim procesima (*Crini i Badot, 2010*). Ostali procesi koji mogu doprineti, ali u mnogo manjoj meri uklanjanju ksenobiotika jesu oksidacije, delimično peščana filtracija i eventualno koagulacija. Rezultati *Westerhoff i sar. (2005)* za 60 hormonski aktivnih supstanci, lekova i proizvoda za ličnu higijenu ukazuju da je ozon oksidovao većinu jedinjenja koja se analiziraju LC/MS/MS tehnikom (efikasnost veća od 80%) sem atrazina, meprobamata, tri-(2-hloroetil)-fosfat (TCEP) koji nemaju aromatične strukture, i ibuprofena koji je elektron-deficitaran. Jedinjenja koja se određuju GC/MS/MS tehnikom i koja su pretrpela minimalnu oksidaciju ozonom su BHC, hlordan, dieldrin, heptahlorepoksid, mireks i keton mošusa. Estrogeni koji sadrže fenolne grupe su lakše oksidovani od onih koji ih nemaju. Peščana filtracija se pokazala neefikasnim tretmanom u slučaju različitih lekova kao što su ibuprofen, diklofenak, karbamazepin, sulfametoksazol kako sorpcionim mehanizmom tako i biorazgradnjom (*Kuhlmann i sar., 2006*). Rezultati *Summers i sar. (2006)* su ukazali da efikasnost uklanjanja metil-izoborneola, u sporim peščanim filtrima zavisi od temperature. Tako je na laboratorijskoj temperaturi tokom 4 meseca, postignuta efikasnost od 50%, dok na temperaturi od 4 °C nije postignuto nikakvo uklanjanje. Uklanjanje organskih ksenobiotika primenom koagulacije se pokazalo efikasnim u slučajevima herbicida niske rastvorljivosti (*Fobbe i sar., 2006*), mikrocistina i nekih dioksina (*Gomes, 2003*). U većini slučajeva, koagulacija se mora kombinovati sa drugim procesima. Uklanjanje pesticida veće hidrofobnosti kao što su aldrin i dieldrin ($\log K_{OW} > 3$) je efikasnije u odnosu na pesticide manje hidrofobnosti ($\log K_{OW} < 3$) (*Pham i sar., 2006*).

2.2.1. Vrste sorbenata u tretmanu voda i njihovo mesto i uloga u procesima

Adsorbenti koji se koriste u tretmanima voda mogu biti prirodni ili proizvedeni industrijski (*Worch, 2012; Rashed 2013*).

U prirodne adsorbente ubrajaju se minerali glina, prirodni zeoliti, oksidi i biopolimeri. Industrijski proizvedeni ili aktivirani adsorbenti se dele na ugljenične, polimerne, oksidne i zeolitna molekulska sita. Među ugljeničnim adsorbentima, aktivni ugalj se najčešće koristi u tretmanima voda. U novije vreme intenzivirana su istraživanja raznih jeftinih, alternativnih adsorbenata kao što su organski modifikovane gline, poljoprivredni i industrijski otpadni proizvodi (*Srinivasan, 2011*).

2.2.1.1. Prirodni adsorbenti

Poslednjih decenija, primena prirodnih (drvo, ugalj, treset, hitin/hitosan, gline i prirodni zeoliti), ili alternativnih adsorbenata (*eng. low-cost adsorbent*) (organogline, leteći pepeo, poljoprivredni i industrijski otpad) je u fokusu naučnih istraživanja (*Worch, 2012*). U naučnim radovima mogu se naći različite procedure njihove pripreme, sa i bez prethodnog fizičko-hemijskog tretmana, kao što su zagrevanje ili tretman određenim hemijskim reagensima. Istraživanja adsorpcionih osobina alternativnih adsorbenata su uglavnom usmerena ka uklanjanju ksenobiotika iz industrijskih otpadnih voda. Međutim, zbog nedostatka sistematizovanih i komparativnih istraživanja alternativnih adsorbenata pod definisanim uslovima, nije lako proceniti njihovu praktičnu primenu (*Worch, 2012*).

Geosorbenti

Geosorbent je prirodni sorbent poput zemljišta i materijala vodonosnih slojeva. Geosorbenti predstavljaju heterogenu fazu čiji sastav direktno utiče na sorpciju i zadržavanje organskih ksenobiotika. Sastoji se iz mineralnog i organskog dela.

Poznato je da organska materija sedimenta ima ključni uticaj na sorpciju organskih polutanata (*Liu i sar., 2008; Chefetz and Xing, 2009*). Organska materija geosorbenata se može podeliti na amorfnu („gumenu“) ugljenu fazu, kao što su huminske kiseline i kondenzovanu („staklenu“) ugljenu fazu kao što su kerogen i čađ ili crni ugljenik. Ove dve faze su odgovorne za transport i vezivanje organskih ksenobiotika, posebno hidrofobnih. Amorfna faza je prvenstveno odgovorna za njihovu raspodelu dok je kondenzovana faza odgovorna za adsorpciju (*Ehlers i Loibner, 2006; Liu i sar, 2008; Zhang i He, 2010*). Organska materija geosorbenata se sastoji od velikog broja struktura koje se razlikuju po fizičkim i hemijskim osobinama, kao što su biopolimeri (lignin, polisaharidi, lipidi i proteini), huminske supstance, kerogen i crni ugljenik. Huminske supstance predstavljaju dominantne organske komponente, koje nastaju reakcijama polimerizacije, kondenzacije, umrežavanja niskomolekularnih proizvoda mikrobiološke razgradnje u veoma složene i još uvek nedefinisane strukture. Prema rastvorljivosti se dele na: huminsku i fulvinsku kiselinu i humin. Huminske kiseline imaju nizak sadržaj karboksilnih i fenolnih grupa, kao i nizak H/C i O/C odnos što ih čini manje polarnim u odnosu na fulvinske kiseline. Za razliku od njih, humin predstavlja makromolekulsku strukturu koja je nerastvorna, koja se sastoji od organske materije sastavljene od biopolimera kao što su lignin i polisaharidi, huminskih kiselina, kerogena i crnog ugljenika (*Huang i sar., 2003*).

Među neorganskim komponentama, prisutnim u geosorbentu, minerali gline i raznih oksida (oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi Al i Fe) su pokazali značajni doprinos sorpciji pesticida (*Wauchope i sar., 2002; Ehlers i Loibner, 2006; Kah i Brown, 2006*), usled čega se može zaključiti da sorpcioni kapacitet geosorbenta prema pesticidima zavisi od minerala prisutnih u glini, sadržaja Fe- i Al-oksida, kao i od sadržaja i sastava organske materije.

Neorganska frakcija sedimenta sastoji se pretežno od minerala gline (kaolinit, smektit, hlorit i dr.), alumosilikata (zeoliti, kvarc, feldspat), kalcijum-karbonata (kalцит, dolomit) i minerala gvožđa (getit, hematit, magnetit, siderit, pirit). Usled naelektrisanja površine na njoj dolazi do

adsorpcije različitih jonskih oblika supstanci. Značaj mineralne frakcije se ogleda u potencijalu da promeni sposobnost huminskih supstanci da vezuju organske ksenobiotike. Interakcije između amorfnokondenzovane organske materije i mineralne površine dovode do premeštanja amorfnih regiona i stvaranja kondenzovanih oblasti koji će poboljšati sorpciju organskih ksenobiotika (*Six i sar., 2004; Bronick i Lal, 2005; Jasinka i sar., 2006; Kögel-Knabner i sar., 2008*). U strukturi sorbenta razlikuju se makropore (veličine pora veće od 50 nm), mezopore (veličina pora između 2 i 50 nm) i mikropore (veličina pore manja od 2 nm). One u većoj ili manjoj meri utiču na advektivni i difuzni transport ksenobiotika. Transport ksenobiotika na površini geosorbenta ili unutar njegovih pora, omogućava im da dosegnu potencijalne domene sorpcije ili mesta najreaktivnije površine. Pore povećavaju dodirnu površinu geosorbenta na kojoj može doći do interakcije sa ksenobioticima. U slučaju slabe polarnosti i blage rastvorljivosti ksenobiotika u vodi (≤ 1 mg/l), sorpcija se dešava pretežno na površini geosorbenta koja je organskog porekla (*Wauchope i sar., 2002*). Međutim, kada sadržaj organske materije geosorbenta opadne ($< 0,1\%$), ostatak reaktivnih površina će favorizovati sorpciju ksenobiotika.

Adsorpcija rastvorenih organskih supstanci na sedimentu je veoma važna u atenuaciji organskih ksenobiotika prilikom obalske filtracije (*Amiri i sar., 2005*) ili prilikom remedijacije, s obzirom da različiti sorbenti mogu sprečiti izluživanje organskih jedinjenja u reke, jezera i podzemne vode. *Li i sar. (2005)* su proučavali sorpciju hidrofobnih pesticida hlörpirifosa i naftalena na zemljištu u prisustvu DOC i ukazali na smanjenu sorpciju ovih jedinjenja, koja može biti pripisana ili formiranju kompleksa DOC-sorbat ili kompetitivnom efektu DOC za sorpciona mesta na zemljištu. Dodatno, autori su ukazali da smanjenje sorpcije može biti rezultat povećanja rastvorljivosti naftalena i hlörpirifosa od strane DOC pri čemu se na taj način omogućava njihovo izluživanje iz zemljišta. Do sličnih zaključaka su došli *Delgado-Moreno i sar. (2010)* koji su izučavali uticaj DOC različitog porekla na sorpciju piretroida na sedimentu. Sorpcija piretroida je urađena primenom dve metodologije: prva se ogleda u sorpciji piretroida u prisustvu DOC, a druga je obuhvatala sorpciju piretroida na DOC. Interakcije između DOC i piretroida, koje su

prethodile sorpciji na sedimentu su smanjile sorpciju jedinjenja ukazujući da su DOC-piretroid kompleksi stabilni u rastvoru. *Song i sar. (2008)* su ispitivali uticaj DOM (rastvorenih organskih materija) na sorpciono-desorpciono ponašanje hlortolurona ($\log K_{OW} = 2,46$) na sedimentu pri čemu su ukazali da prisustvo DOM ne samo da smanjuje sorpciju hlortolurona, već i povećava njegovu desorpciju preko formiranja rastvorenih stabilnih pesticid-DOM kompleksa ili izmene DOM čestica sa sorbovanim hlortoluronom. *Gao i sar. (1998)* su zaključili da pesticidi (atrazin- $\log K_{OW} = 2,61$ i bifenoks- $\log K_{OW} = 3,50$) mogu da se vežu za DOC rezultujući visokom ukupnom koncentracijom pesticida u pornoj vodi i smanjenoj sorpciji. Sve ovo ukazuje na izuzetnu kompleksnost interakcija koje se mogu reflektovati i u rezultatima dobijenim u ovoj tezi.

Dodatno, upotreba organski modifikovanih glina kao geosorbenata se pokazala kao efikasan pristup u uklanjanju organskih ksenobiotika u tretmanu voda (*Srinivasan, 2011*). U tabeli 4 dat je prikaz literature vezane za sorpciju različitih ksenobiotika na različitim geosorbentima i njihovim frakcijama.

Tabela 4. Pregled literature vezane za sorpciju organskih ksenobiotika na različitim geosorbentima

Geosorbenti i njihove frakcije/uslovi eksperimenata	Ksenobiotici	Rezultati sorpcionog eksperimenta	Komentar	Referenca
<ul style="list-style-type: none"> • 0,01 M CaCl₂, • OC^a zemljišta i sorbenata na bazi poljoprivrednog otpada u opsegu od 0,73 - 49,28%, • opseg koncentracija herbicida: 0,005-1 mg/l • K_d računato za $C_e = 200 \mu\text{g/l}$ 	atrazin alahlor trifluralin	K_d (l/kg) = 23-50,50 K_d (l/kg) = 35,3-46,3 K_d (l/kg) = 133-886	sorpcija efikasnija na sorbentu sa većim sadržajem OM ^b	Rojas i sar. (2014)
<ul style="list-style-type: none"> • 0,01 M CaCl₂, • OC^a zemljišta 0,35-7,45%, • K_d računato kao C_{solid}/C_{water} za $C_0 = 1000 \mu\text{g/l}$ 	atrazin	K_d (l/kg) = 0,51-10,53	sorpcija efikasnija na sorbentu sa većim sadržajem OM ^b	Oliveira i sar. (2001)
<ul style="list-style-type: none"> • 0,01 M NaNO₃ • dva sedimenta, dva zemljišta i ekstrakti organske materije sedimenata i zemljišta: NHC^c, BC^d, HA^e (%C = 0,88 - 65,79) • K_{OC} računato za $C_e = 0,01 S_w$ 	fluridon norflurazon	K_{OC} (l/kg) = 2,98-4,43 K_{OC} (l/kg) = 2,09-3,79	sorpcija jedinjenja efikasnija na ekstraktima organske materije sedimenata i zemljišta u odnosu na same sedimente i zemljišta. Na sorpciju utiču kondenzovani regioni frakcija OM (NHC, BC).	Sun i sar. (2012)

^aOC – organski ugljenik; ^bOM – organska materija; ^cNHC - nehidrolizovani ugljenik; ^dBC – crni ugljenik; ^eHA - huminska kiselina.

Nastavak tabele 4.

Geosorbenti i njihove frakcije i uslovi eksperimenata	Ksenobiotici	Rezultati sorpcionog eksperimenta	Komentar	Referenca
<ul style="list-style-type: none"> • 10 mg/l KNO₃ + 0,1 mg/l Na₂HPO₄ + 140 mg/l KCl+ 565 mg/l CaSO₄ – sastav ocedne vode • C₀ atrazina: 0,1 mg/l • sorpcija na FeS i organo-zeolitu 	atrazin	% uklanjanja = 66,3 -87,1	sorpcija atrazina efikasnija na organo-zeolitu u odnosu na FeS	<i>Allred (2009)</i>
<ul style="list-style-type: none"> • 0,02 M NaCl + 200 mg/l NaN₃ • huminska kiselina na bazi uglja – CHA - 58,2% C i huminska kiselina zemljišta – SHA - 48,6% C) 	fenantren 1,2,4,5 – tetrahlorobenzen 2,4-dihlorfenol	$K_f(\text{mmol/l})/(\text{mmol/kg})^n = 110-5700 (n=0,81-0,88)$ $K_f(\text{mmol/l})/(\text{mmol/kg})^n = 110-7000 (n=0,90-0,94)$ $K_f(\text{mmol/l})/(\text{mmol/kg})^n = 117-350 (n=0,78-0,80)$	sorpcija efikasnija na CHA huminskoj kiselini koja se sastoji od aromatičnih struktura u odnosu na SHA huminsku kiselinu koja sadrži lignin, ugljene hidrate i peptide	<i>Sun i sar. (2008)</i>
<ul style="list-style-type: none"> • ultračista voda • zemljište (53% gline, 3,3% C) • zemljište (40% gline, 15% C) • K_d računato za C_e = 2 mg/l 	izoproturon hlorotoluron	$K_d (l/kg) = 0,69-7,74$ $K_d (l/kg) = 1,73-13,9$	sorpcija efikasnija na zemljištu sa većim sadržajem organskog ugljenika	<i>ElGouzi i sar. (2012)</i>

Nastavak tabele 4.

<i>Geosorbenti i njihove frakcije i uslovi eksperimenata</i>	<i>Ksenobiotici</i>	<i>Rezultati sorpcionog eksperimenta</i>	<i>Komentar</i>	<i>Referenca</i>
<ul style="list-style-type: none"> • 0,1 M CaCl₂ • Smektit i đubrivo kao organska materija (OM) • K_d računato za $C_e = 0,01 S_W$ 	4,6-dinitro-o-krezol karbaril atrazin dihlorobenil	K_d (l/kg) = 184-2490 K_d (l/kg) = 54,2-235 K_d (l/kg) = 47,1-54,2 K_d (l/kg) = 179-275	Sorpcija na smektitu efikasnija u odnosu na đubrivo kao OM	<i>Sheng i sar. (2001)</i>

^aOC – organski ugljenik; ^b OM – organska materija; ^cNHC - nehidrolizovani ugljenik; ^dBC – crni ugljenik; ^eHA - huminska kiselina.

Gline

Među prirodnim sorbentima, minerali glina zauzimaju posebno mesto zbog niske cene, stabilnosti u životnoj sredini, visokih adsorpcionih/desorpcionih kapaciteta i jonoizmenjivačkih karakteristika (*Babel i Kurniawan, 2003; Park i sar., 2011*). Zbog svog negativnog naelektrisanja, prirodne gline kao što su bentonit (montmorilonit), kaolinit, smektit, prirodni zeoliti se koriste za uklanjanje katjona teških metala. Relativno visoki adsorpcioni kapaciteti su zapaženi i kod uklanjanja boja iz otpadnih voda tekstilne industrije (*Lee i Tiwari, 2012*).

Generalno, minerali glina su hidratizirani alumosilikati finih čestica. Najčešće korišćene gline su iz grupe montmorilonita sa formulom $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, i kaolinita sa formulom $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Montmorilonit pripada mineralnoj grupi 2:1, podgrupi dioktaedarskih smektita, čija se osnovna strukturna jedinica sastoji od dva tetraedarski koordinisana sloja silicijumovih jona, između kojih je jedan oktaedarski sloj izgrađen od aluminijumovih jona. Usled izomorfne supstitucije, koja podrazumeva zamenu Si^{4+} u tetraedarskim slojevima sa Al^{3+} i moguću ugradnju Fe^{2+} ili Mg^{2+} na mesto Al^{3+} u oktaedarskom sloju, javlja se permanentno negativno naelektrisanje na česticama montmorilonita. Kaolinit je sastavljen od jednog oktaedarskog i jednog tetraedarskog sloja i zbog toga pripada mineralnoj grupi 1:1 (*Park i sar., 2011*).

Postoji veliki broj istraživanja koji opisuju primenu prirodnih glina za uklanjanje organskih i neorganskih ksenobiotika (*Kowalska i sar., 1994; Banat i sar., 2000; Abollino i sar., 2003*). Prirodne gline sadrže u svojoj strukturi izmenjive jone koji se ponašaju kao prirodni „skavendžeri“ katjona i/ili anjona kroz procese jonske izmene ili adsorpcije. Najvažniji joni koji se nalaze na površini glina su: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} i NO_3^- (*Renault i sar., 2010*). One su od posebne važnosti u uklanjanju dugo-živećih anjonskih radionuklida i anjona tipa CN^- , CrO_4^{2-} i AsO_4^{3-} (*Dultz i Bors, 2000*) i nejonskih jedinjenja (*Shen, 2004*) što je posledica hidrofilnih karakteristika površine prirodnih glina.

Organogline

Organogline se dele na adsorptivne i organofilne gline u zavisnosti od strukture surfaktanta i mehanizma adsorpcije između sorbata i sorbenta. Da bi se poboljšao sorpcioni kapacitet glina i njihova relevantnost, one se obično modifikuju primenom različitih organskih katjona, kao što su kvarternerni amonijumovi katjoni, koji se mogu predstaviti kao $[\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ili $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2]^+$ gde je R ugljenični supstituent. Umetanje katjonskog surfaktanta između slojeva gline menja površinu iz veoma hidrofilne u hidrofobniju (*Park i sar., 2011*). Na ovaj način se povećava bazalni prostor između slojeva rezultujući stvaranjem novih sorpcionih mesta na glini za sorpciju organskih supstanci. Adsorptivne gline nastaju sintezom nativne gline i surfaktanta sa kratkim alkil grupama i/ili benzil grupama, kao što su benziltriethylamonijum (BTEA) ili tetrametilamonijum (TMA)/trimetilfenilamonijum (TMPA). Organofilne gline nastaju sintezom nativne gline i surfaktanta sa dužim alkilnim grupama kao što su heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA) i didodecildimetilamonijum (DODMA). Organofilne gline stvaraju sredinu gde ne dolazi do kompetitivne sorpcije već raspodele supstance između vodene i organske faze gline kao posledica konglomeracije velikih ugljovodoničnih nizova. Sorpcija na adsorptivnim organoglinama je najčešće posledica adsorpcije organskog jedinjenja na sorpciona mesta dostupna na spoljašnjoj i unutrašnjoj površini minerala. Postoje mnoga istraživanja vezana za adsorpciju i primenu organoglina u tretmanima efluenata, remedijaciji podzemnih voda i inkapsuliranju čvrstog otpada. One se koriste za uklanjanje pesticida, herbicida, anjonskih kontaminanata, teških metala i farmaceutika (*Park i sar., 2011*). Prema *Brixie i Boyd (1994)* organogline predstavljaju dobre imobilizacione agense za nejonske organske polutante niske rastvorljivosti u vodi. Zbog toga su organogline predložene kao nosači formulacija koji treba da smanje izlučivanje pesticida/herbicida iz zemljišta u vodu (*Carrizosa i sar., 2000; Rodríguez-Cruz i sar., 2007*). *Dordio i Carvalho (2013)* su ukazali na veliki broj istraživanja u kojima se organogline koriste za uklanjanje velikog broja i klasa organskih jedinjenja u šaržnim eksperimentima prvenstveno iz čiste vode i ukazuju na nedostatak znanja vezano za uticaj DOM na ovakve sisteme. Autori su u svom preglednom

radu naveli da su elektrostatičke interakcije sa površinom glina i mehanizmi kao što su izmena katjona, formiranje mostova između katjona i površine gline, kompleksiranje na površini i vodonične veze glavni procesi u “zarobljavanju” organskih molekula iz vodene sredine. Dodatno, bubrenje ovih mineralnih površina i prisustvo vode koja se asocira sa razmenjenim katjonima u međuslojevima omogućava razmenu hidratiranih jona sa mnogo većim organskim molekulima i njihovu interkalaciju između alumosilikatnih slojeva. Surfaktant omogućava stvaranje dvostrukog sloja koji svojim naelektrisanjem privlači anjone, dok se neutralne vrste raspedeljuju u hidrofobnom jezgru, i na taj način stvaraju nova sorpciona mesta na organoglinama.

Pored mogućnosti primene u tretmanu vode za piće (*Srinivasan, 2011*), organski modifikovane gline se koriste i kao slabo propustljive barijere koje će sprečiti izlučivanje organskih ksenobiotika sa deponija u podzemne i površinske vode, što je značajno sa aspekta zaštite zemljišta i podzemnih voda (*Sanchez-Himenez i sar., 2012*). U tabeli 5 dat je uporedni pregled literature o adsorpciji organskih ksenobiotika na prirodnim i organski modifikovanim glinama.

Pal i Vanjara (2001) su dobili rezultate koji pokazuju da su efikasnosti uklanjanja malationa i butahlora na prirodnom kaolinitu i bentonitu manje u odnosu na kaolinit i bentonit koji su modifikovani pomoću tetradeciltrimetil-amonijum bromida, dodeciltrimetil-amonijum bromida i cetilpiridinium-horida. Uklanjanje malationa na prirodnim glinama iznosi do 42%, dok se na organoglinama kreće i do 92%. Efikasnost uklanjanja butahlora na prirodnim glinama se kreće do 44%, a na organoglinama do 82%. Veće vrednosti Frojndlihovih koeficijenata za polarni metalaksil su dobijeni za prirodne gline ($K_F = 0,05 - 14 (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/ml})^n$, $n = 1,12 - 1,84$) u odnosu na organogline ($K_F = 9,13 - 142 (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/ml})^n$, $n = 0,78 - 0,96$). Za hidrofobni penkonazol vrednosti K_F se kreću u opsegu od $8,11 - 24,1 (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/ml})^n$, a n od $0,53$ do $1,12$ za prirodne gline i $K_F = 530-10793 (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/ml})^n$, a $n = 0,71-0,92$ za organogline (*Rodriguez-Cruz i sar., 2008*).

Tabela 5. Poređenje efikasnosti adsorpcije organskih ksenobiotika na prirodnim glinama i organski modifikovanim glinama

Organski ksenobiotik	Uslovi eksperimenta	Rezultati eksperimenta sa prirodnom glinom	Rezultati eksperimenta sa organoglinom	Referenca
fenol	početna koncentracija - $C_0 = 60$ mg/l, pH = 6,5, u dejonizovanoj vodi	bentonit, $q_e = 0,247$ mg/g kaolinit, - $q_e = 0,468$ mg/g	HDTMA-B, $q_e = 8,435$ mg/g HDTMA-K, $q_e = 2,351$ mg/g PTMA-B, $q_e = 3,481$ mg/g PTMA-K, $q_e = 0,675$ mg/g	<i>Alkaram i sar., 2009</i>
naftalen p-nitrotoluen nitrobenzen m-dinitrobenzen	koncentracioni opseg u dejonizovanoj vodi: 0 - 30 mg/l 0 - 300 mg/l 0 - 1600 mg/l 0 - 500 mg/l	bentonit: K_d (l/kg): 0,939; 0,405; 0,880; 0,876, redom za sva jedinjenja	CTMA-B: K_d (l/kg): 5037; 318; 126,8; 174,2, redom za sva jedinjenja	<i>Chen i sar., 2008</i>
terbutrin	$C_0 = 20$ µg/ml u dejonizovanoj vodi	bentonit: efikasnost uklanjanja 11,3%	TMA-B: % uklanjanja 11,8% ODTMA100-B: % uklanjanja 95,4% ODTMA50-B: % uklanjanja 92,3%	<i>Azejjel i sar., 2009</i>
karbamazepin	koncentracioni opseg u dejonizovanoj vodi: 50 - 5000 µg/l	smektit: K_F (mg/kg)/(mg/l) ⁿ = 72,6 (n = 0,946)	TMPA-smektit: K_F (mg/kg)/(mg/l) ⁿ = 737 (n = 0,786)	<i>Zhang i sar., 2010</i>

Nastavak tabele 5.

Organski ksenobiotik	Uslovi eksperimenta	Rezultati eksperimenta sa prirodnom glinom	Rezultati eksperimenta sa organoglinom	Referenca
penkonazol linuron alahlor atrazin metalaksil	koncentracioni opseg: 5, 10, 15, 20 i 25 µg/ml u dejonizovanoj vodi sorpcija na prirodnim glinama (Frojndlihov model); sorpcija na ODTMA-glinama (linearan model)	montmorilonit: $K_F (\mu\text{g/ml})/(\mu\text{g/g})^n = 40,3$ ($n=0,53$); 2,36 ($n=1,13$); 22,4 ($n=1,18$); 10,1 ($n=0,96$); 1,27 ($n=1,54$), redom za sve pesticide kaolinit: $K_F (\mu\text{g/ml})/(\mu\text{g/g})^n = 11,3$ ($n=0,83$); 9,90 ($n=0,87$); 32,7 ($n=1,01$); 10,9 ($n=0,83$); 0,05 ($n=1,84$), redom za sve pesticide	ODTMA-M: $K_F (\mu\text{g/ml})/(\mu\text{g/g})^n$: 7804 ($n=7770$); 1454 ($n=1411$); 546 ($n=562$); 146 ($n=117$); 191 ($n=139$), redom za sve pesticide ODTMA-K: $K_F (\mu\text{g/ml})/(\mu\text{g/g})^n$: 529 ($n=414$); 174 ($n=106$); 137 ($n=133$); 18,6 ($n=17$); 2,12 ($n=12,1$), redom za sve pesticide	<i>Sanchez-Martin i sar., 2006</i>
penkonazol metalaksil	koncentracioni opseg 5, 10, 15, 20 i 25 g/ml u dejonizovanoj vodi	montmorilonit: $K_F (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/ml})^n = 40,2$ ($n = 0,53$); 1.27 ($n = 1,54$) redom za sva jedinjenja	DHDDMA (diheksadecildimetilamonijum) -montmorilonit: $K_F (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/ml})^n = 10793$ ($n = 0,84$); 142 ($n = 0,96$) redom za sva jedinjenja	<i>Rodriguez-Cruz i sar., 2008</i>
tetraciklin	koncentracioni opseg 0,2 - 1,4 mmol/l u 0,01 M NaCl	Na-montmorilonit: $K_F (\text{mmol/kg})/(\text{mmol/l})^n = 648$ ($n = 0,55$)	TMA-montmorilonit: $K_F (\text{mmol/kg})/(\text{mmol/l})^n = 1038$ ($n = 0,77$)	<i>Liu i sar. 2012</i>

Liu i sar. (2012) su ispitivali sorpciju tetraciklina na Na-montmorilonitu i šest organo-montmorilonita. K_F vrednost tetraciklina na Na-montmorilonitu je iznosila $648 \text{ (mmol/kg)/(mmol/l)}^n$, a $n = 0,55$, dok su K_F vrednosti na organomontmorilonitima bile u opsegu od 933-1229 $\text{(mmol/kg)/(mmol/l)}^n$, a n u opsegu od 0,68-0,84. *Alkaram i sar. (2009)* su dokazali da organski modifikovani bentonit i kaolinit sa HDTMA (heksadeciltrimetilamonijum) i PTMA (feniltrimetilamonijum) jonima uklanjaju fenole bolje od nativnih glina. Adsorpcija fenola pomoću četiri modifikovane gline ukazuje da je modifikacija rezultovala povećanjem adsorpcionog kapaciteta sirove gline čak 30 i 12 redova veličine za bentonit-HDTMA i bentonit - PTMA, redom, i povećanje 4 i 1 reda veličine za kaolinit-HDTMA i kaolinit-PTMA, redom. Efikasnije uklanjanje nikotina i njegovih derivata iz vodenih rastvora je postignuto upotrebom dodecilamonijum-bentonita u odnosu na nativni bentonit (*Akay i sar., 2008*).

Rodriguez-Cruz i sar. (2007) su istraživali imobilizaciju herbicida različite hidrofobnosti ($\log K_{OW} = 1,75 - 3,00$) na peščanom zemljištu u koje su umetnute prirodne gline i organogline modifikovane sa surfaktantom oktadeciltrimetilamonijum bromidom - ODTMA. Istraživanje je sprovedeno primenom kolonskih testova koristeći različite tipove prirodnih glina (montmorilonit, kaolinit i paligorskit), kao i organoglina koje su umetnute u prirodno zemljište i tri vrste pesticida (linuron, atrazin i metalaksil). Rezultati su pokazali da je izluživanje ispitivanih pesticida na prirodnom i prirodnom zemljištu sa umetnutim montmorilonitom slično. Najhidrofobniji linuron je imao najmanji procenat izluživanja od ukupne primenjene koncentracije (oko 10% naspram 30% za atrazin i metalaksil). Što se tiče eksperimenata izluživanja pesticida u kolonama sa zemljištem u koje su umetnute ODTMA-gline rezultati ukazuju na skoro potpunu imobilizaciju linurona ($\log K_{OW} = 3,00$) u koloni. Što se tiče manje polarnih atrazina ($\log K_{OW} = 2,5$) i metalaksila ($\log K_{OW} = 1,75$) njihovo izluživanje je bilo 4 do 10 puta manje u zemljištu sa organoglinom u odnosu na zemljište sa prirodnom glinom. Ovi rezultati ukazuju da prirodne gline poseduju ograničenja u primeni kao barijere za sprečavanje izluživanja pesticida ili drugih organskih ksenobiotika u vode. Retardacioni faktori, R_d , pesticida

u koloni ispunjenom zemljištem obogaćenim organoglinom su opadali sledećim redosledom: 3,59 – 69,5 (linuron) > 2,08 – 10,5 (atrazin) > 1,32 – 10,0 (metalaksil). U slučaju kada je u zemljište dodata prirodna glina kao imobilizacioni agens, dobijene su manje vrednosti faktora retardacije koji su opadali istim redosledom: 3,91 – 4,08 (linuron) > 2,33 – 2,44 (atrazin) > 1,34 – 1,40 (metalaksil).

2.2.1.1.1. Interakcije između organskih ksenobiotika i geosorbenata

Tip interakcije između organske supstance i reaktivne površine geosorbenta zavisi kako od osobina organske i neorganske materije geosorbenta, tako i od osobina supstance. Interakcije između molekula se mogu podeliti u dve kategorije: nespecifične i specifične interakcije. Nespecifične interakcije postoje između bilo koja dva molekula, bez obzira na njihovu hemijsku strukturu i predstavljaju van der Valsove sile koje obuhvataju Londonove, dipol-indukovani dipol, dipol-dipol interakcije. Specifične interakcije, zavise od hemijske strukture molekula i javljaju se između dva molekula od kojih je jedan bogat elektronima, a drugi poseduje grupe siromašne elektronima. One se dele na elektron-donor-akceptorske (EDA) interakcije i vodonik-donor-akceptorske (HDA) interakcije (*Schwarzenbach i sar., 2003*). Prema *Moreno-Castilla (2004)*, adsorpcija je spontani proces koji se odvija kao posledica različitih elektrostatičkih i neelektrostatičkih interakcija. Elektrostatičke interakcije se javljaju kada je adsorbat elektrolit koji je disosovan ili protonovan u vodenom rastvoru pod određenim eksperimentalnim uslovima. One mogu biti privlačne ili odbojne i zavise od naelektrisanja adsorbenta i adsorbata, kao i od jonske jačine rastvora. Sve jonske i molekulske interakcije su elektrostatičke i mogu se opisati Kulonovim zakonom. Neelektrostatičke interakcije mogu biti samo privlačne i mogu obuhvatati van der Valsove, hidrofobne i vodonične interakcije.

Van der Valsove sile, od kojih su najčešće zastupljene disperzione sile, zasnovane su na privlačenju trenutno indukovanih dipola. Disperzione

sile (Londonove, Debajeve i Kizomove sile) su kratkotrajne, ali su prisutne u sorpcionim procesima svih supstanci na geosorbentima. Štaviše, za nejonske pesticide, ove sile igraju značajnu ulogu u mehanizmu sorpcije na geosorbentima i najčešće su naglašene kod voluminoznih nepolarnih hidrofobnih molekula. *Konstantinou i Albanis, (2000)* su ukazali da je sorpcija atrazina na zemljištu sa različitim udelima letećeg pepela kao imobilizacionog agensa posledica Londonovih disperzionih sila. *Yang i sar. (2005)* su istraživali sorpciju metomila na morskom sedimentu za koju su dokazali da se uglavnom odvija preko H-veza između funkcionalnih grupa organske materije sedimenta i molekula metomila. Dodatno, ukazano je da van der Valsove interakcije imaju važnu ulogu između neorganske materije sedimenta i jedinjenja. *You i Zhou (2005)*, kao dominantan mehanizam sorpcije metamidofosa na zemljištu, navode van der Valsove interakcije. Molekuli pesticida se sastoje najčešće od hidrofobnih delova koji, ako se približe organskoj površini geosorbenta, mogu dovesti do stvaranja privlačnih sila blizu površine sorbenta. Aktivna mesta na geosorbentu mogu biti alifatični ugljovodonični nizovi ili delovi lipida, i aromatični delovi huminskih supstanci (*Chefetz i Xing, 2009, Mao i sar., 2007*). Huminske supstance predstavljaju najvažniju grupu molekula organskih materija u vodi (*Tremblay i Gagné, 2009*). Hidrofobne interakcije su predložene kao jedan od glavnih mehanizama za sorpciju brojnih pesticida kao što su DDT, endrin i drugi organohlorni pesticidi (*Peng i sar., 2009*), atrazin i simazin (*Herwig i sar., 2001*), imazakvin (*Ferreira i sar., 2002*), karbaril (*de Oliviera i sar., 2005*), imidakloprid (*Liu i sar., 2006*).

Prisustvo brojnih polarnih kiseoničnih i hidroksilnih grupa u pesticidima, huminskim supstancama, glinama izaziva formiranje vodoničnih veza između elektron-akceptorskih atoma (F, Cl, N i O) i elektron-pozitivnih vodoničnih nukleusa funkcionalnih grupa kao što su –OH, NH, Si-OH ili Al-OH, prisutnih na geosorbentima. Ovaj tip veze je obično jači od van der Valsovih interakcija. Postojanje vodonične veze između pesticida i geosorbenata je postulirano za mnoge pesticide kao što su metomil (*Yang i sar., 2005*), primisulfuron (*Pusino i sar., 2004*), glifosat (*Vereecken,*

2005), 2,4-dihlorofenoksiacetatna kiselina (Hyun i Lee, 2005) i atrazin (Kovaios i sar., 2006, Lima i sar., 2010).

Elektron-donorko-akceptorske interakcije (EDA) imaju za posledicu asocijaciju dva ili više molekula, ili različitih delova jako velikog molekula u kojem se deo elektronskog naelektrisanja prenosi između molekulskih entiteta. Elektrostatička interakcija obezbeđuje stabilnu silu za formiranje molekulskog kompleksa. Izvorni molekuli sa kojih se prenosi naelektrisanje se nazivaju elektron-donori, a molekuli koji primaju naelektrisanje se nazivaju elektron-akceptori. U slučaju aromatičnih sistema, π -sistemi koji su bogati elektronima se ponašaju kao π -donori, a elektron-deficitarni sistemi su π -akceptori. EDA interakcije nastaju između π -donora i π -akceptora sa entitetima koji poseduju komplementarna naelektrisanja (elektron-deficitarna ili elektron-bogata, redom). Ovi entiteti predstavljaju polarizovane i naelektrisane površine glina, funkcionalne grupe ili aromatične π -sisteme (Keilueit i Kleber, 2009). EDA interakcije između aromatičnog prstena trifluralina i aromatičnih delova zemljišta se čine mogućim, ali su interakcije vrlo verovatno posledica vodoničnih veza za koje je ustanovljeno da su jače zbog prisustva H protona koji su smešteni između -CF i nitro grupa (Shirzadi i sar., 2008).

Adsorpcija preko mehanizma izmene liganda obuhvata zamenu hidratisanog molekula vode ili nekog drugog slabog liganda, koji je delimično vezan za polivalentne katjone koji su povezani sa organskom materijom zemljišta pogodnim molekulima kao što su triazinski ili anjonski pesticidi (Senesi, 1992). Supstitucija može biti ubrzana promenom entropije sistema, ukoliko molekul uspe da zameni nekoliko molekula vode asociраних sa jednim ili više kompleksiranih katjona (Gevao i sar., 2000).

Adsorpcija preko mehanizma jonske izmene se može ilustrovati primerom pesticida, sorbovanih mehanizmom jonske izmene, jer oni obično postoje kao katjoni ili anjoni u rastvoru (protonovani, odnosno disocirani, što zavisi od pH vrednosti). Jonska izmena se dešava kada se jonizovani pesticid u rastvoru izmenjuje jonom koji nosi slično naelektrisanje koji je vezan za geosorbent. Mora se naglasiti da jonsku

vezu uvek prate van der Valsove i polarne interakcije kao što su vodonične veze. Međutim, elektrostatičke interakcije između jona suprotnog naelektrisanja su jače od bilo kojih drugih, pa stoga one, ukoliko postoje, predstavljaju dominantne interakcije sa geosorbentima. Geosorbenti predstavljaju odličnu površinu za procese jonske izmene sa pesticidima. Važni minerali su alumosilikati u obliku sendviča sa tetraedarskim ili oktaedarskim strukturama koje nose negativno naelektrisanje (*Cornejo i sar., 2008*). Ova naelektrisanja se kompenzuju izmenjivim hidratiziranim neorganskim katjonima. Katjonska izmena je relevantna za one pesticide koji su u rastvoru prisutni u katjonskom obliku ili koji mogu da prime proton i postanu katjoni (npr. bazna jedinjenja gde je $\text{pH} < \text{pKa}$). Na primer, za triazine je dokazano da učestvuju u mehanizmu katjonske izmene iako je njihov pKa ($1,7 < \text{pKa} < 4,3$) niži od pH većine zemljišta. Anjonska izmena se odvija privlačenjem anjona pozitivno naelektrisanom površinom sorbenta i obuhvata izmenu anjona sa anjonima prisutnim na površini sorbenta (*Kah i Brown, 2006*). Mehanizam anjonske izmene je pretpostavljen kod adsorpcije anjonskih pesticida mekopropa, bentazona i 2,4-dihlorofenoksisirćetne kiseline na pozitivno naelektrisanim mineralnim površinama kvarca, kalcita, kaolinita i α -glinice (*Clausen i sar., 2001*).

2.2.1.2. *Industrijski adsorbenti*

U tabeli 6 su predstavljene osnovne karaktersitike industrijskih adsorbenata (*Worch, 2012*). Detaljan opis adsorpcije na aktivnim ugljevima koji je najznačajniji adsorpcioni proces u tretmanu voda će u daljem tekstu biti posebno obrađen.

Tabela 6. Osnovne karakteristike industrijskih adsorbenata (Worch, 2012).

Aktivni ugalj	Sintetski zeoliti
<p>-sirovine: drvo, drveni ugalj, treset, lignit, koks, antracit, bituminozni ugalj, ostaci biljnih i plastičnih materijala, piljevina drveta.</p> <p>-glavni sastojak je celuloza koja se u ugljenični materijal prevodi karbonizacijom - hemijska aktivacija (cink-hlorid i fosforna kiselina)</p> <p>- hemijska aktivacija (cink-hlorid i fosforna kiselina)</p> <p>-fizička aktivacija</p> <p>-termalna aktivacija</p> <p>-aktivacija gasom (na temperaturama od 800 do 1000 °C)</p> <p>Aktivni ugalj ima široku primenu u tretmanu vode za piće kao i u tretmanu otpadnih voda.</p>	<p>-proizvode se od alkalnih rastvora silicijuma i aluminijuma.</p> <p>-alumosilikati sa osnovnom formulom $(Me^{II}, Me^I)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot p \cdot H_2O$ (tetrahedralni AlO_4 i SiO_4 su povezani zajedničkim atomima kiseonika)</p> <p>-porozne su strukture i smatraju se derivatima silikata kod kojih je atom Si delimično zamenjen atomom Al.</p> <p>- površina zeolita je negativno naelektrisana, može se kompenzovati metalnim katjonima.</p> <p>Na osnovu molarnog odnosa koji se naziva modulom n - SiO_2/Al_2O_3 postoje različite klase zeolita. Klasični zeoliti su uglavnom hidrofilni i zbog toga su naročito važni u jonoizmenjivačkim procesima, dok afinitet prema hidrofobnim supstancama raste sa povećanjem modula n. Zeoliti sa $n > 10$ su hidrofobni i zbog toga predstavljaju potencijalne adsorbente za uklanjanje organskih supstanci. <i>Lemic i sar. (2006)</i> su koristili organozeolite za uklanjanje atrazina, lindana i diazinona iz vode. K_d vrednosti za lindan i diazinon ($0,654$ i $0,502 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) su bile znatno veće u odnosu na K_d vrednosti atrazina ($0,025 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$). <i>Xie i sar. (2014)</i> su koristili kompozit sintetski zeolit/Fe_2O_3 za uklanjanje amonijaka i fosfata iz vode, pri čemu je postignuta efikasnost uklanjanja za obe komponente oko 80%.</p>

Nastavak tabele 6.

<i>Polimerni adsorbenti</i>	<i>Adsorbenti na bazi oksida metala</i>
<p>-nazivaju se još i smolama.</p> <p>-porozni materijali koji imaju značajne adsorpcione kapacitete koji su prepoznatljivi za specifične organske supstance; nastaju kopolimerizacijom stirena ili estara akrilne kiseline; po strukturi su slični jonoizmenjivačima, izuzetno su nepolarni ili pak slabo polarni; polimerizacija se vrši u prisustvu inertnog medijuma koji je nemešljiv sa monomerom i ne utiče u velikoj meri na produženje ugljovodoničnog lanca; imaju specifičnu površinu do 800 m²/g; veći troškovi regeneracije smola u odnosu na aktivni ugalj čine ih uglavnom nepogodnim za tretman vode za piće i otpadnih voda;</p> <p><i>Kyriakopoulos i sar. (2005)</i> su primenili dve smole XAD-4 i XAD-7 za uklanjanje amitrola, alahlor, prometrina i trifluralina iz vode. Pri nižim pH vrednostima, adsorpcija ovih pesticida se povećava kao posledica H-veze i polarnih interakcija sa površinom smola. Lengmirova konstanta se nalazi u opsegu od 2,33·10⁻⁴ do 5,96·10⁻³ l/m² za adsorpciju jedinjenja na XAD-4 smoli, i od 7,65·10⁻⁵ do 9,43·10⁻³ l/m² za adsorpciju na XAD-7 smoli.</p>	<p>-hidroksidi, hidratizani oksidi i oksidi.</p> <p>-među komercijalnim oksidima najvažniji su oni na bazi aluminijuma i gvožđa; nastaju precipitacijom hidroksida koja je praćena delimičnom hidratacijom na povišenim temperaturama.</p> <p>-aktivni aluminijum-oksidi (γ-Al₂O₃) se koristi za uklanjanje arsenata i fluorida iz vode za piće, i fosfata iz otpadne vode; specifična površina se nalazi u opsegu od 150-350 m²/g, sa veličinama čestica u opsegu od 0,1 do 10 mm; gvožđe (III) oksid se koristi u granulisanom obliku za uklanjanje arsenata i fosfata; može se javiti u dva oblika: kao getit (α-FeOOH) i akaganeit (β-FeOOH) sa specifičnim površinama koje su slične i aluminijum-oksidu, a sa veličinama čestica od 0,3 do 3 mm.</p> <p>-jonska adsorpcija zavisi od pH tretirane vode. U slučaju Al i Fe oksida površina je pozitivno naelektrisana do pH 8, pa je adsorpcija anjona dobra u neutralnoj sredini.</p> <p>Brojna istraživanja ukazuju na uklanjanje boja iz otpadnih voda primenom različitih adsorbenata na bazi oksida i hidroksida Fe i Al. Adsorpcioni kapaciteti se kreću od 42 –370 mg/g u zavisnosti od primenjenog materijala (<i>Guo i sar., 2013</i>).</p>

Aktivni ugljevi

Aktivni ugalj je čvrst, porozan materijal koji se dobija iz raznih sirovina, kao što su kokosova ljuska, drvo, treset, kameni ugalj, piljevina drveta, itd. Svaka sirovina koja sadrži ugljenik može biti izvor za proizvodnju aktivnog uglja uz pomoć velikog broja metoda. Proces proizvodnje aktivnog uglja obuhvata obradu sirovog materijala (ispiranje vodom ili rastvaračima, sušenje i mlevenje). Sledeći korak je karbonizacija, tj. ugljenisanje materijala u inertnoj atmosferi na 850-1000°C, zatim aktivacija, u prisustvu aktivirajućeg agensa (najčešće se koristi vodena para) i na kraju mlevenje ili granulisanje, u zavisnosti da li želimo praškasti ili granulisani aktivni ugalj (*Newcombe, 2006*).

Aktivni ugljevi se koriste u dva oblika, kao granulovani aktivni ugalj (GAC) sa veličinama čestica od 0,5 do 4 mm, i praškasti aktivni ugalj (PAC) sa česticama $< 40 \mu\text{m}$ (*Worch, 2012*). Aktivni ugljevi imaju širok opseg specifične površine od nekoliko stotina do nekoliko hiljada m^2/g u zavisnosti od primenjenog početnog materijala i načina aktivacije. Opseg specifične površine aktivnih ugljeva koji se koriste u tretmanu voda iznosi od 800 do 1000 m^2/g . Aktivni ugljevi se sastoje od kristalita sa isprepletanim grafitinim strukturama. U njima su atomi ugljenika povezani kovalentnim vezama (sp^2 hibridizacija). Grafit sadrži delokalizovani π -elektronski sistem koji intereaguje sa aromatičnim strukturama molekula adsorbata. Organske supstance stupaju u interakciju sa površinom aktivnog uglja uspostavljanjem slabih intermolekulskih interakcija (van der Valsove sile), posebno disperzionih interakcija. Pored njih, mogu da se jave i π - π interakcije u slučaju aromatičnih supstanci ili elektrostatičke interakcije između kiseoničnih grupa na površini ugljeva i jonskih adsorbata. Aktivni ugljevi se koriste ne samo za uklanjanje mikropolutanta, već i za uklanjanje prirodnih organskih materija (*Worch, 2012*).

Fizičke osobine aktivnih ugljeva

Unutrašnja površina aktivnog uglja je ta koja obezbeđuje većinu adsorpcionih mesta za adsorbate. Spoljašnja površina aktivnog uglja je manja od 1/100 unutrašnje površine.

Pore aktivnog uglja se dele na:

Primarne mikropore	< 0,8 nm
Sekundarne mikropore	0,8 – 21 nm
Mezopore	2 – 50 nm
Makropore	> 50 nm

Oblik mikropora je obično u obliku proreza, dok su mezo- i mikropore cilindričnog oblika. Čak male promene u strukturi i hemijskom sastavu sirovog materijala i uslova aktivacije mogu rezultovati velikim promenama u fizičkim osobinama finalnog proizvoda (*Newcombe, 2006*).

Makropore imaju ulogu u transportu adsorbovanih molekula do mezopora, nakon čega molekuli dospevaju do mikropora (zavisi od veličine molekula). Mikropore zauzimaju većinu unutrašnje površine aktivnog uglja i čine većinu volumena pora.

Veličina pora utiče na adsorpciju organskih ksenobiotika na dva načina. S jedne strane, sa smanjenjem veličine pora, povećava se kontaktna površina između adsorbata i adsorbenta. S druge strane, ukoliko je veličina pora mala, doći će do smanjenja adsorpcije organskih ksenobiotika ukoliko je veličina molekula veća od veličine pora (*Knappe, 2006*). Gore pomenuti navodi ukazuju da se adsorpcija odvija u najmanjim porama koje su dostupne određenom molekulu. Pošto je specifična površina većine organskih ksenobiotika mala (oko 100-300 Å²) i odgovara prečniku pora od 5,5–10 Å, mnogi autori navode da je prisustvo mikropora veoma važno u uklanjanju organskih molekula iz vodenih rastvora. Na primer, *Li i sar. (2002)* navode da su adsorpcioni kapaciteti trihloretena (TCE) i metil-terc-butil-etra (MTBE) proporcionalni zapremini mikropora prečnika 7-10 Å, odnosno 8-11 Å, redom. Ove pore su 1,3-1,8 puta veće od kinetičkog prečnika molekula adsorbata. *Quinlivan i sar. (2005)* su istraživali adsorpciju TCE i MTBE u prisustvu POM na 12 tipova aktivnih ugljeva i zaključili da zapremina

pora, sa prečnikom koja je 1,5 puta veća od kinetičkog prečnika organskih jedinjenja, kontroliše njihov adsorpcioni kapacitet. Međutim, ovaj opseg veličina pora adsorbenta i opseg veličine pora u kojoj su mikropolutanti adsorbovani bi doveli do blokiranja pora adsorbenta usled prisustva prirodnih organskih materija (POM) na ulazu u pore. U slučaju blokiranja pora, adsorpcioni kapacitet mikropolutanata se smanjuje u odnosu na adsorbente sa većim porama. Da bi se sprečilo blokiranje pora, opseg mikropora treba da odgovara prečniku pora koje su najmanje dvostruko veće od kinetičkog prečnika ciljanih jedinjenja (*Knappé, 2006*). Aktivni ugljevi koji se koriste u tretmanima voda ne smeju sadržati jako fine pore, kako bi se omogućila sorpcija i većih molekula.

2.2.1.2.1. Interakcije između organskih ksenobiotika i aktivnih ugljeva

Adsorpcija organskih molekula na ugljeničnim materijalima iz vodenih rastvora je složen proces koji obuhvata elektrostatičke i neelektrostatičke interakcije (*Moreno-Castilla, 2004*). Neelektrostatičke interakcije su posledica disperzije i hidrofobnih interakcija, dok se elektrostatičke javljaju kada su u rastvoru prisutne jonske vrste. Obe vrste interakcija zavise kako od karakteristika adsorbenta i adsorbata, tako i od hemije vodenih rastvora. Među njima, hemija ugljeničnih površina je glavni faktor koji utiče na adsorpcioni mehanizam.

Svi aktivni ugljevi sadrže heteroatome kao što su S, Cl, Na, K, P, Si, Al, Fe, u zavisnosti od nečistoća u polaznoj sirovini i uslova aktivacije. Na primer, ugljevi nastali od ugljeničnih materijala sadrže Fe i Si, ugljevi nastali od kokosa sadrže Na, K i Cl, a ugljevi nastali hemijskom aktivacijom drveta sadrže fosfor kao glavni konstituent, zato što se fosforna kiselina koristi najčešće za aktivaciju ugljeva na bazi drveta. Međutim, bez obzira na ostale elemente, ugljenik je najzastupljeniji u količini od 90 – 98% pa potom kiseonik (2 – 20%) (*Newcombe 2006*).

Hemija ugljenične površine zavisi od sadržaja heteroatoma, prvenstveno sadržaja kiseoničnih kompleksa koji određuju hidrofobnost površine i

elektronsku gustinu grafenskih slojeva. Zbog prisustva i kiselih i baznih funkcionalnih grupa, naelektrisanje površine se menja u zavisnosti od pH rastvora. Negativno naelektrisanje potiče od disocijacije kiseoničnih grupa kiselog karaktera, kao što su karboksilne i fenolne grupe. Poreklo pozitivnog naelektrisanja može biti posledica prisustva kiseoničnih grupa baznog karaktera, kao što su pirenske i hromenske grupe. Aktivni uglj može da bude kiselog karaktera koji potiče od prisustva karboksilnih, laktonskih, fenolnih grupa koje se nalaze na ivicama poliaromatičnih bazalnih slojeva. Konstanta disocijacije pKa, kiselih funkcionalnih grupa varira: za karboksilne pKa se kreće u opsegu od 3 do 6, za laktonske grupe od 7 do 9, i za fenolne grupe, pKa je u opsegu od 8 do 11. Sposobnost aktivnih ugljeva da vežu protone (H^+) je vezana za postojanje baznih funkcionalnih grupa, delokalizovanih π -elektrona poliaromatičnih bazalnih slojeva, azotnih funkcionalnih grupa i /ili neorganskih nečistoća (Knappe, 2006).

Kiseonične grupe na površini ugljeva utiču i na hidrofobnost površine koja određuje hidrofobne interakcije. Generalno, sa povećanjem sadržaja kiseonika smanjuje se hidrofobnost. Pendleton i sar. (2002) su pokazali da se adsorpcija dodekanske kiseline na različitim aktivnim ugljevima linearno smanjuje sa povećanjem sadržaja kiseonika. Oni su to objasnili prisustvom molekula vode koji su se vezali za kiseonične grupe vodoničnim vezama, smanjujući dostupnost hidrofobnim alifatičnim lancima dodekanske kiseline ka hidrofobnim delovima površine ugljeva.

Li i sar. (2002) su proučavali uticaj osobina površine ugljeva na adsorpciju trihloretana (TCE) kao hidrofobnog molekula, koji ne stupa u vodonične veze, i metil-terc-butil etra (MTBE) kao hidrofilnog molekula, koji sadrži etarski vezan kiseonik koji služi kao H-akceptor. Autori su predložili da se adsorpcija TCE na uglju odvija preko nespecifičnih disperzivnih interakcija i da bi to testirali, sprovedi su adsorpciju TCE u cikloheksanu. Za četiri aktivna uglja koji imaju slične strukturne, a različite hemijske karakteristike, dobili su slične adsorpcione kapacitete koji su posledica gore pomenutih interakcija. Međutim, prilikom adsorpcije u vodenom rastvoru, adsorbovana količina TCE se smanjuje sa povećanjem hidrofilnosti adsorbenta izraženim kao suma O i N atoma.

Oni su ovu adsorpciju objasnili kao posledicu povećane količine adsorbovane vode za kiseonične i azotne grupe na površini ugljeva. Kao što su i drugi autori naveli, vodeni klasteri mogu da blokiraju hidrofobne regione na ugljevima i onemoguće adsorpciju organskih molekula (*Franz i sar., 2000*).

U slučaju MTBE, koji je H-akceptor, očekivano je da MTBE reaguje sa specifičnim kiseoničnim grupama koje služe kao H-donori. Adsorbovana količina MTBE na oksidovanim ugljevima je 5-6 puta veća u cikloheksanu u odnosu na vodene rastvore. Povećanje adsorbovane količine MTBE na kiseoničnim funkcionalnim grupama se desilo usled formiranja vodoničnih veza između karboksilnih i fenolnih grupa ugljeva i etarske grupe MTBE. Međutim, u prisustvu vode, vodonična veza će se prvenstveno formirati između molekula vode i pomenutih grupa, pa će se samim tim smanjiti i broj dostupnih H-donorskih mesta što će dovesti do smanjenja adsorbovane količine MTBE. Međutim, adsorpcija molekula vode ne može sama da objasni smanjenje adsorbovane količine MTBE na ugljevima koji imaju veći sadržaj kiseoničnih i azotnih grupa u odnosu na hidrofobne ugljeve koji imaju manji broj mesta sa H-donorskim osobinama. Verovatno je moguće da su H-donorska mesta na ugljevima postala nedostupna za MTBE molekule u vodenom rastvoru i da je adsorpcija MTBE u vodenom rastvoru posledica nespecifičnih, disperzionih interakcija, dok je u rastvoru cikloheksana, adsorpcija MTBE posledica H-veza. Smanjenje količine adsorbovanog MTBE na oksidovanim ugljevima sa većim sadržajem azotnih i kiseoničnih grupa je verovatno rezultat formiranja vodenih klastera koji smanjuju prilaz ugljeničnim bazalnim ravnima na ugljevima (*Li i sar., 2002*).

Pored vodoničnih veza, π - π interakcije zauzimaju važno mesto u adsorpciji organskih ksenobiotika na ugljevima. Na primeru nitrobenzena, kao aromatičnog jedinjenja, autori *Franz i sar. (2000)* i *Villacanas i sar. (2006)* su pokazali da se adsorpcija smanjuje sa povećanjem sadržaja kiseoničnih grupa u ugljevima. Ovaj trend se može objasniti da je mala gustina delokalizovanih π -elektrona na ugljevima sa većim sadržajem O-grupa negativno uticala na π - π interakcije između ugljeva i nitrobenzena. Ova tvrdnja je i u skladu sa povećanjem količine

adsorbovane vode na ugljevima sa većim sadržajem kiseonika. *Franz i sar. (2000)* impliciraju da što je veća gustina elektronskog oblaka oko π -delokalizovanih elektrona, veća je količina adsorbovanog nitrobenzena putem π - π donorsko-akceptorskih kompleksa između elektron-bogatih površina na ugljevima i elektron-deficitarnog atromatičnog prstena nitrobenzena.

Uticao POM na sorpciono ponašanje organskih ksenobiotika

Odabir efikasnog uglja za određeni tretman voda ostaje izazov zbog kombinovanih efekata fizičkih i hemijskih karakteristika ugljeva i lokalno specifičnih efekata POM na adsorpciju organskih ksenobiotika. Prirodne organske materije predstavljaju heterogenu smešu složenih organskih jedinjenja kao što su huminske kiseline, proteini, lipidi, karboksilne kiseline, polisaharidi, aminokiseline i ugljovodonici. POM nastale dekompozicijom akvatičnih organizama pripadaju akvagenim, dok POM koje vode poreklo od terestričnih organizama mogu da se klasifikuju kao pedogene. Koncentracija, sastav i osobine POM su različite i zavise od porekla organske materije, fizičko-hemijskih karakteristika vode kao što su temperatura, jonska jačina i pH, zatim od hemijske površine sedimenta i fotolitičkih i mikrobioloških degradacionih procesa (*Leenheer i Croue, 2003*). POM utiču na procese u tretmanima voda kao što su koagulacija, oksidacija, adsorpcija i membranska filtracija. Pored toga što predstavljaju estetske probleme kao što su boja, ukus i miris, POM doprinose prljanju membrana, formiranju dezinfekcionih nusproizvoda, smanjuju vreme trajanja aktivnog uglja i utiču na mikrobiološki rast i koroziju u distribucionim sistemima (*Ivančev-Tumbas i sar, 2014*).

Hidrofobni i veliki molekuli huminskih supstanci se mogu ukloniti konvencionalnim tretmanima vode za piće kao što su flokulacija, sedimentacija i filtracija. Suprotno, manje aromatične hidrofilne POM se teško uklanjaju i one su glavni sastojak biodegradabilnog organskog ugljenika, koji dovodi do mikrobiološkog rasta u distribucionim sistemima. Razumevanje ponašanja različitih frakcija ili komponenata POM prisutnih u vodi je značajno za razumevanje njihove sudbine i uticaja na tretman voda.

Povećanje koncentracije POM u izvorištima vode je posledica globalnog zagrevanja, promene kiselosti zemljišta, povećanih suša i količine padavina. Osobine POM mogu da variraju u prostoru i vremenu (sezonski). Velike sezonske varijacije i trend povećanja koncentracija POM predstavljaju izazov za postrojenja za tretman voda u smislu optimizacije procesa i kontrole procesa (*Fabris i sar., 2008*). Problem mogu predstavljati razne frakcije POM koje se moraju ukloniti i transformisati. Zbog toga je neophodno izvršiti karakterizaciju POM u sirovoj vodi i nakon različitih tretmana u cilju pravilnog odabira procesa, njihovog monitoringa i postizanja željenog kvaliteta.

Blokiranje pora i kompeticija su najvažniji i najčešći mehanizmi kojima POM utiču na adsorpciju organskih ksenobiotika na aktivnim ugljevima. *Newcombe i sar. (1997)* su predložili da je direktna kompeticija mehanizam koji se odvija između POM i organskih supstanci malih molekularskih masa (oko 200 g/mol). *Pelekani i Snoeyink (1999)* i *Ebie i sar. (2001)* su ukazali da je blokiranje pora mehanizam koji najviše doprinosi kompetitivnoj adsorpciji između molekula POM i mikropolutanata. *Pelekani i Snoeyink (1999; 2000; 2001)* su razvili konceptualni model koji za kompetitivnu adsorpciju koristi atrazin kao model supstancu i različite molekule boja i POM kao kompetitivne komponente. Koristeći podatke iz eksperimenata adsorpcije, autori su zaključili da mehanizam kompetitivne adsorpcije zavisi od distribucije veličine pora, kao i od veličine glavne i kompetitivne supstance. Autori su ukazali na sledeće zaključke: kada su pore dovoljno velike da prime mikropolutante, ali su premale za POM, blokiranje pora je dominantan mehanizam; kada su pore dovoljno velike da adsorbuju i mikropolutante i POM onda je direktna kompeticija dominantan mehanizam; proširivanje distribucije veličine pora striktno mikroporoznih adsorbenata može smanjiti efekat blokiranja pora POM.

Kao što je već napomenuto, uticaj prirodnih organskih materija na kvalitet vode za piće je višestruk. Reaguju sa svim dezinfekcionim sredstvima koja se primenjuju u tretmanu vode za piće, redukujući njihovo baktericidno delovanje, što može izazvati organoleptičke, ali i zdravstvene probleme (*LeChevallier i sar., 2002*).

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. Predozonizacija se uvodi za uklanjanje neorganskih jedinjenja, boje, ukusa, mirisa, mutnoće i suspendovanih čestica. U toku predozonizacije dolazi do parcijalne degradacije prirodnih organskih materija i inaktivacije mikroorganizama, a ponekad i do poboljšanja procesa koagulacije i flokulacije. Intermedijerna oksidacija ima za cilj degradaciju mikropolutanata, uklanjanje prekursora dezinfekcionih nusprodukata i povećanje biodegradabilnosti (Agbaba, 2002).

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., 2008a). Ozonizacija, koja se često koristi u pripremi vode za piće, rastvorene organske materije transformiše u manje i polarnije molekule. Ozon može da smanji aromatičnost oksidovanih komponenti (Treguer i sar., 2010). Poznato je da su POM nakon ozonizacije manje adsorbabilne (Matsui i sar., 1999).

2.2.2. Matematički modeli za opisivanje sorpcije

2.2.2.1. Sorpcija u ravnotežnim uslovima

Postoji nekoliko sorpcionih modela pomoću kojih se sorpciona ravnoteža može opisati. Ona se uvek predstavlja sorpcionim izotermama koje predstavljaju zavisnost količine sorbata na jedinici mase sorbenta (q_e) i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru (C_e):

$$q_e = f(C_e) \quad T = \text{const.} \quad (1)$$

Uslov je da brzine reakcije sorpcije i desorpcije u sistemu budu jednake, odnosno da je ravnoteža uspostavljena pri konstantnim svim ostalim

fizičko-hemijskim karakteristikama vodenog rastvora u kome se proces sorpcije, odnosno adsorpcije dešava.

Linearni model ravnotežne raspodele je često korišten za opis sorpcije na geosorbentima. Praktičnu primenu u tretmanu voda ima empirijski model Frojndliha, ali i niz drugih vrsta adsorpcionih izoterma.

Linearan model

U ovom modelu ravnotežne raspodele, koeficijent proporcionalnosti predstavlja koeficijent raspodele u sistemu geosorbent-voda, K_d (l/kg) (Weber i sar., 1999). Koeficijent raspodele, odnosno sorpcioni koeficijent, predstavlja ukupnu meru vezivanja jedinjenja za geosorbent i definiše se odnosom koncentracije jedinjenja vezanog za čvrstu fazu (q_e , µg/g) i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže (C_e , mg/l), prikazanom jednačinom 2:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

gde su:

q_e – masa jedinjenja sorbovana po jedinici mase sorbenta (µg/g), i

C_e – ravnotežna koncentracija jedinjenja u vodi (mg/l)

Ako se sorpcija može opisati modelom ravnotežne raspodele, tada je sorpcioni proces u potpunosti reverzibilan, bez međusobne kompeticije jedinjenja. Uz pretpostavku da su interakcije između organskog ksenobiotika i organske frakcije sorbenta dominirajući mehanizam sorpcije u čestoj je upotrebi koeficijent raspodele organskog jedinjenja K_{OC} između organskog ugljenika, f_{oc} u sorbentu i vode (jednačina 3):

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (3)$$

Parametar K_{OC} je univerzalna mera relativnog potencijala mobilnosti hidrofobnih pesticida u zemljištu (Wauchope i sar., 2002). Koeficijent raspodele definisan jednačinom 3, trebao bi predstavljati konstantu za dato jedinjenje i imati iste vrednosti na sedimentima sa različitim sadržajem organske materije. Međutim, postoje izvesne razlike u

koeficijentima raspodele K_{OC} eksperimentalno određenim na različitim sedimentima, pa čak i na sedimentima sa istim sadržajem organske materije, što ukazuje na to da na raspodelu organskih jedinjenja u sistemu sediment/voda utiču kvantitet i kvalitet organske materije (Schwarzenbach i sar., 2003; Tričković, 2009). Visoke vrednosti $\log K_{OC} > 2,7$ ukazuju na imobilnost pesticida u zemljištu/sedimentu, dok niske vrednosti $\log K_{OC} < 2,7$ obično ukazuju na visok rizik od curenja pesticida kroz zemljište/sediment (Gagné i sar., 2011).

Nelinearni modeli

Ovi modeli koriste se kako za opisivanje sorpcije na geosorbentima, tako i u tretmanu voda. Adsorpciona ravnoteža se najčešće opisuje Frojndlihovom jednačinom 4:

$$q = K_F C_e^n \quad (4)$$

gde su:

q_e – masa jedinjenja sorbovana po jedinici mase sorbenta ($\mu\text{g/g}$),

C_e – ravnotežna koncentracija jedinjenja u vodi (mg/l),

K_F – Frojndlihova konstanta ($(\mu\text{g/g})/(\text{mg/l})^n$) i

n – Frojndlihov eksponent

Kada je $n = 1$, izoterma je linearna i slobodna energija adsorpcije je jednaka za sve koncentracije. Kada je $n < 1$, izoterma je konkavna i sa porastom ravnotežne koncentracije adsorbata slobodna energija adsorpcije opada. Kada je $n > 1$, izoterma je konveksna i sa porastom ravnotežne koncentracije adsorbata slobodna energija sorpcije raste.

Frojndlihova izoterma, prikazana jednačinom 4, može biti transformisana u linearnu jednačinu logaritamskom transformacijom, čime se dobija jednačina 5:

$$\log q_e = \log K_F + n \cdot \log C_e \quad (5)$$

Ovaj izraz predstavlja jednačinu prave linije u koordinatnom sistemu $\log q_e - \log C_e$. Koeficijent pravca ili nagib ove linije dat je vrednošću n koji

je povezan sa heterogenošću površine sorbenta i određuje oblik izoterme. Vrednost $\log K_F$ je data presekom prave sa ordinatnom osom. Adsorpcioni kapacitet adsorbenta raste sa porastom vrednosti K_F za konstantne vrednosti ravnotežne koncentracije i eksponenta n . Konstante K_F i n su specifične empirijske konstante koje zavise od prirode adsorbenata, adsorbovane supstance i temperature (Đorđević i Dražić, 1994).

Pored Frojndlihove izoterme, za objašnjenje adsorpcione ravnoteže postoje i druge izoterme čije su formule i uslovi pod kojima se mogu primenjivati dati u tabeli 7.

Tabela 7. Jednačine za adsorpcione izoterme (Worch, 2012)

Naziv izoterme	Jednačina	Uslovi
Lengmir	$q = \frac{q_m bc}{1 + bc}$	Jednačina ima za pretpostavku da je promena slobodne energije, entalpije i entropije, konstantna za sva aktivna mesta na čvrstoj fazi. To se obično povezuje sa homogenom površinom. q_m i b su parametri izoterme. Parametar q_m predstavlja adsorpcioni kapacitet adsorbenta, dok je b recipročna vrednost jedinice za koncentraciju.
Lengmir-Frojndlih	$q = \frac{q_m (bc)^n}{1 + (bc)^n}$	Jednačina objašnjava saturacioni fenomen ($q_m=q$) pri većim koncentracijama $(bc)^n \gg 1$. Pri nižim koncentracijama $(bc)^n \ll 1$, jednačina se svodi na Frojndlihovu jednačinu.
Tot	$q = \frac{q_m bc}{[1 + (bc)^n]^{1/n}}$	Troparametarska izoterma koja obuhvata dva limitirajuća slučaja: linearan oblik pri niskim koncentracijama i maksimalno opterećenje pri većim koncentracijama

Za uslove nelinearne sorpcije se može računati koeficijent raspodele, odnosno sorpcioni koeficijent (K_d), za određene ravnotežne koncentracije (C_e) organskih ksenobiotika na osnovu jednačine 6:

$$K_d = K_F C_e^{n-1} \quad (6)$$

gde je K_d sorpcioni koeficijent raspodele (izražen u l/kg).

Za pojedine sorbente i obično uslove sorpcije u kojima je brzina uspostavljanja ravnoteže spora, postavlja se pitanje da li je termodinamička ravnoteža zaista i uspostavljena ili se radi o pseudo-ravnoteži. Ukoliko ona nije postignuta, sorpciona i desorpciona izoterma se ne poklapaju za isti polutant i sorbent. Ovaj fenomen poznajemo kao prividnu ireverzibilnost sorpcionog procesa i obično je karakterističan za sedimente. Naziva se sorpciono-desorpciona histereza i može se okarakterisati pomoću indeksa histereze, prikazanog jednačinom 7 (Huang i sar., 1998, Tričković, 2009):

$$HI = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} \Big|_{T, C_e} \quad (7)$$

gde su:

q_e^S – koncentracija sorbata za eksperimente sorpcije ($\mu\text{g/g}$),

q_e^D - koncentracija sorbata za eksperimente desorpcije ($\mu\text{g/g}$),

T i C_e – parametri koji se odnose na uslove konstantne temperature i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru.

Što su vrednosti HI indeksa veće, desorpcija supstance je teža. Nulta vrednost HI indeksa ukazuje na to da je sorpcija reverzibilna (Huang i sar., 1998; Gagné i sar., 2011).

2.2.2.1.1. Adsorpcija iz višekomponentnih sistema

Sirove vode pored mikropolutanata obično sadrže i druge supstance, između ostalog prirodne organske materije (POM), koje su smeša različitih prirodnih komponenata (npr. huminskih supstanci). Tačan kvalitativni i kvantitativni sastav smeše POM je nepoznat i obično se samo određuje ukupna koncentracija pomoću surogat parametra kao što je rastvoreni organski ugljenik (DOC).

Jedan od dobro poznatih modela za opisivanje višekomponentne adsorpcije zasniva se na teoriji idealne adsorpcije u rastvoru (*eng. Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)*). Da bi se koristila IAS teorija moraju se ispuniti sledeći uslovi (*Worch, 2012*):

- adsorpciona ravnoteža se dešava između dvodimenzionalne površine i rastvora;
- obe faze pokazuju idealno ponašanje bez interakcija između molekula adsorbata;
- adsorpciona površina je podjednako dostupna svim molekulima adsorbata;
- neophodna su proširenja osnovne Gisbove jednačine (jednačina 8) u smislu uvođenja proizvoda površine i pritiska rasprostiranja koji je definisan kao razlika površinskog napona dodirnih površina voda-čvrsta faza i dodirnih površina adsorbat-čvrsta faza:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (8)$$

gde je S entropija sistema, V je zapremina, μ je hemijski potencijal i σ je slobodna energija površine.

Za račun adsorpcione ravnoteže u smeši neophodno je poznavati samo podatke za jednokomponentne sisteme (Frojdlihova jednačina 4). Za Frojdlihov eksponent se pretpostavlja da je konstantan u opsegu $C_i=0$ do $C_i=C_0$. IAST model je predstavljen jednačinama 9a i 9b:

$$\sum_{i=1}^N z_i = \sum_{i=1}^N \frac{c_{o,i}}{\frac{m_A}{V_L} q_T + \left(\frac{\varphi n_i}{K_i}\right)^{1/n_i}} = 1 \quad (9a)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{\varphi n_i} \frac{c_{o,i}}{\frac{m_A}{V_L} q_T + \left(\frac{\varphi n_i}{K_i}\right)^{1/n_i}} = \frac{1}{q_T} \quad (9b)$$

gde je C_{oi} početna koncentracija komponente i , m_A je masa adsorbenta, V je zapremina rastvora, K_i je Frojndlihov koeficijent komponente i , n_i je Frojndlihov eksponent komponente i , q_T je ukupno opterećenje, φ je izraz za pritisak rasprostiranja.

Na osnovu IAS teorije, predviđanje adsorpcione ravnoteže u višekomponentnom sistemu je moguće ukoliko su poznati ravnotežni parametri K i n jednodimenzionalnog sistema i početne koncentracije svih komponenti prisutnih u smeši. Za višekomponentni sistem nepoznatog sastava, kao što su POM, ne postoje podaci. Zbog toga je neophodno uraditi specifičnu karakterizaciju adsorpcionih karakteristika POM pre adsorpcionih proračuna same smeše. U te svrhe se koristi tzv. adsorpciona analiza (Worch, 2010).

Ova vrsta analize bazira se na definiciji fiktivnih komponenti rastvorenog organskog ugljenika i daljoj matematičkoj proceni njihove koncentracione raspodele iz eksperimentalno određene DOC izoterme. Na ovaj način nepoznat multikomponentni sistem (meren kao DOC) formalno se transformiše u sistem sa ograničenim brojem komponenti (frakcija) poznatog sastava što je preduslov za bilo kakav dalji proces modelovanja ili projektovanja šaržnih ili adsorbera sa fiksiranim slojem. Adsorpciona analiza omogućava opis promene raspodele koncentracija različitih frakcija DOC kao rezultat tretmana voda. Modelovanje započinje definisanjem DOC frakcija (neadsorbabilne, slabo adsorbabilne, srednje adsorbabilne i jako adsorbabilne). Svaka frakcija predstavlja adsorbate sa određenim adsorpcionim ponašanjem. Adsorbabilnosti frakcija se određuju dodeljivanjem parametara

Frojndlihove izoterme na osnovu iskustva. Klasifikacija fiktivnih K vrednosti je definisana prema *Worch (2012)* na neadsorbabilne ($K = 0$), slabo adsorbabilne (10), srednje adsorbabilne (50) i jako adsorbabilne frakcije ($K = 80$). Za vrednosti Frojndlihovog eksponenta uzima se ista vrednosti za sve frakcije (npr. $n = 0,2$). Što se tiče broja fiktivnih komponenti, on mora biti manji od broja tačaka izoterme. Nakon toga, može da započne matematička procena koncentracije DOC frakcija.

Ovaj model se međutim ne može koristiti za opisivanje složenih sistema kao što su mikropolutanti/DOC sistemi. U te svrhe se koriste drugi modeli poput *trejsera (eng. tracer)* modela (TRM) ili modela ekvivalentne pozadinske komponente (EBCM) (*Worch, 2012*).

2.2.2.2. Sorpciona kinetika

Sorpcioni proces se može okarakterisati pomoću četiri konsektivna koraka:

1. Transport adsorbata iz tečne faze na granični sloj oko čestice adsorbata;
2. Transport kroz granični sloj na spoljašnju površinu adsorbenta, koji se naziva difuzija kroz film ili spoljašnja difuzija;
3. Transport u unutrašnjost čestice adsorbenta (unutarčestična difuzija ili unutrašnja difuzija) difuzijom u tečnost u porama (porna difuzija) i/ili difuzijom u adsorbovanom stanju duž unutrašnje površine (površinska difuzija);
4. Interakcija između molekula adsorbata i adsorpcionih mesta na adsorbentu (*Worch, 2012*).

Generalno, pretpostavlja se da se prvi i četvrti korak odvijaju veoma brzo i ukupna brzina adsorpcionog procesa se dešava difuzijom kroz film i/ili unutarčestičnom difuzijom. Pošto se ova dva procesa odvijaju istovremeno, sporiji proces određuje ukupnu brzinu adsorpcije. Osnovna razlika između difuzije kroz film i unutarčestične difuzije jeste zavisnost

od hidrodinamičkih uslova, odnosno brzine mešanja u šaržnim eksperimentima ili protoka u kontinualnim adsorberima.

Prenos mase unutar čestica adsorbenta obično se odvija paralelno difuzijom kroz pore i površinskom difuzijom, ali je njihove pojedinačne doprinose teško odrediti. Zbog toga se dominantnim smatra samo jedan unutarčestični difuzioni mehanizam. U većini adsorpcionih procesa iz vodenih rastvora na porozne adsorbente, unutarčestična difuzija se može opisati površinskom difuzijom (Worch, 2012).

Difuzija kroz film

Difuzija kroz film predstavlja transport molekula adsorbata iz tečne faze, kroz granični sloj, na spoljašnju površinu čestice adsorbenta. Razlika između koncentracije u tečnoj fazi, C , i koncentracije na spoljašnjoj površini, C_s , deluje kao pokretačka sila prenosa mase kroz granični sloj. Difuzija kroz film se opisuje Fikovim zakonom (jednačina 10) (Worch, 2012):

$$n_F = D_L \frac{dC}{d\delta} \quad (10)$$

gde je n_F brzina transfera mase po jedinici površine ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$), D_L je koeficijent difuzije adsorbata u rastvoru (m^2/s), C je koncentracija, i δ je debljina graničnog sloja.

Integraljenjem jednačine 10, dobija se jednačina 11:

$$n_F = k_F (C - C_s) \quad (11)$$

gde je k_F koeficijent difuzije kroz film (m/s), C je koncentracija komponente u rastvoru, a C_s je ravnotežna koncentracija komponente na spoljašnjoj površini čestica adsorbenta.

Za opis prenosa mase difuzijom kroz film koristi se jednačina 12 (program KIN, verzija 3.0, Worch, 2005):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_F a_V}{\rho_b} (C - C_s) \quad (12)$$

gde je k_{FAV} zapreminski koeficijent prenosa mase (1/s) za difuziju kroz film. Zapreminski koeficijent prenosa mase je proizvod koeficijenta prenosa mase k_F (m/s) i površine dostupne za prenos mase po jedinici zapremine a_V (m²/m³). Koncentraciona razlika koja postoji između koncentracije (C) i koncentracije na spoljašnjoj površini čestica, (C_s) ponaša se kao gradijent sile difuzije kroz film (*Rahman i Worch, 2005*).

Unutarčestični transport

- Površinska difuzija

Prenos mase se dešava kao posledica difuzije molekula kroz tečnošću ispunjene pore ili difuzijom adsorbovanih molekula po zidovima pora (površinska difuzija). U poslednjem slučaju, pokretačka sila je gradijent na čvrstoj fazi i umesto vodenog difuzionog koeficijenta govorimo o difuzionom koeficijentu površinske faze i gustini čestica (jednačina 13) (*Worch, 2012*):

$$n_S = \rho_p D_S \frac{dq}{dr} \quad (13)$$

gde je n_S – brzina prenosa mase površinskom difuzijom, D_S koeficijent površinske difuzije, r je radijalna koordinata, ρ_p – gustina čestice, q je adsorpcioni kapacitet.

U modelu površinske difuzije, smatra se da je površina adsorbenta homogena. Ovaj model se zbog toga naziva i model difuzije na homogenoj površini (*eng. Homogenous surface diffusion model, HSDM*). Moraju se razlikovati dva slučaja:

1. Difuzija kroz film je relativno spora i mora se razmotriti kao prethodni korak u modelu (difuzija kroz film i difuzija na homogenoj površini)
2. Difuzija kroz film se odvija brže u odnosu na površinsku difuziju i tada se transport kroz granični sloj može zanemariti. U ovom

slučaju, razlika koncentracija između spoljašnje površine i tečne faze ne postoji, i brzina adsorpcije se može opisati samo HSDM modelom.

- Difuzija kroz pore

Difuzija kroz pore je složenija u odnosu na površinsku difuziju. Za razliku od površinske difuzije, gde se pretpostavlja da je površina adsorbenta homogena i da adsorpciona ravnoteža postoji samo na spoljašnjoj površini čestica adsorbenta, kod difuzije kroz pore adsorpciona ravnoteža se uspostavlja u svakoj tački pornog sistema. U slučaju difuzije kroz pore, pretpostavlja se da dolazi do lokalne ravnoteže između koncentracije u pornoj vodi i koncentracije na čvrstoj površini. Za difuziju kroz pore se koristi sledeća jednačina (14) (Worch, 2012):

$$n_P = D_P \frac{dC_p}{dr} \quad (14)$$

gde je n_P - brzina prenosa mase difuzijom kroz pore, D_P - koeficijent difuzije kroz pore, C_p - koncentracija komponente u pornoj vodi, r je radijalna koordinata.

Unutarčestični transport se odvija ili površinskom difuzijom ili difuzijom kroz pore. Međutim, ukoliko se pretpostavi da se površinska difuzija i difuzija kroz pore (Worch, 2012) odvijaju paralelno, onda je ukupna brzina zbir brzina prenosa mase pomoću ova dva tipa difuzije i može se predstaviti jednačinom (15):

$$n_T = n_S + n_P = \rho_p D_S \frac{\partial q}{\partial r} + D_P \frac{dc_p}{dr} \quad (15)$$

gde je n_T - ukupni brzina prenosa masa, n_S - brzina prenosa mase površinskom difuzijom, n_P - brzina prenosa mase difuzijom kroz pore.

Za matematičko pojednostavljenje unutarčestične difuzije koristi se model linearne pokretačke sile (eng. *Linear driving force model, LDF*). On u suštini predstavlja pojednostavljenje modela površinske difuzije.

Kao pokretačka sila javlja se gradijent koncentracije na čvrstoj fazi i koristi se sledeća jednačina (16):

$$n_S = \rho_P k_S (q_s - q) \quad (16)$$

gde je k_S koeficijent prenosa mase unutarčestičnom difuzijom (m/s), q_s je ravnotežno opterećenje na spoljašnjoj površini čestice, a q je srednje opterećenje na spoljašnjoj površini čestica adsorbenta.

Za opis prenosa mase unutarčestičnom difuzijom koristi se jednačina (17) (*model KIN, verzija 3.0, Worch, 2005*):

$$\frac{dq}{dt} = k_S a_V (q_s - q) \quad (17)$$

gde je $k_S a_V$ zapreminski koeficijent prenosa mase (1/s) za unutarčestičnu difuziju. Zapreminski koeficijent prenosa mase je proizvod koeficijenta prenosa mase k_S (m/s) i površine dostupne za prenos mase po jedinici zapremine a_V (m²/m³). Pri unutarčestičnoj difuziji, linearni gradijent sile je razlika ravnotežnog opterećenja na spoljašnjoj površini čestice, (q_s), i srednjeg opterećenja čestice, (q) (*Rahman i Worch, 2005*).

2.2.2.3. Transport polutanta kroz materijal akvifera

Transport polutanta kroz materijal akvifera se odvija pri obalskoj filtraciji. Glavni procesi koji se pri tome dešavaju su disperzija, filtracija, biodegradacija, adsorpcija i mešanje sa podzemnom vodom. Hidrofobne organske supstance se uklanjaju zajedno sa suspendovanim česticama. Na početku toka podzemne vode, obično su prisutni aerobni uslovi i visoka mikrobiološka aktivnost što može uticati na smanjenje sadržaja i prirodnih organskih materija u vodi, a i degradaciju ksenobiotika. Adsorpcija iz vode na sedimentu je stalno prisutna i određena je osobinama supstanci i materijala. Zajedno sa biodegradacijom ona se smatra glavnim procesom koji se dešava pri obalskoj filtraciji (*Worch i sar., 2002*). Uz pretpostavku da je transport uglavnom

jednodimenzionalan, može se u laboratoriji simulirati kolonskim testovima merenjem krivih proboja. Najjednostavniji model je advekciono-disperziona (ADE) jednačina 18 koja obuhvata tri procesa koji utiču na mesto i oblik krive proboja i odnosi se na jednodimenzionalni transport:

$$v_F \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon_B \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \varepsilon_B \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (18)$$

gde je v_F brzina filtracije (Darcy-eva brzina), C je koncentracija, z je udaljenost, ε_B je poroznost materijala, ρ_B je gustina materijala, q je adsorbovana količina, i D_{ax} je aksijalni (longitudinalni) disperzioni koeficijent. Podrazumeva se da su brzina filtracije, gustina i poroznost materijala kao i disperzioni koeficijent konstantni u vremenu i prostoru.

Četiri termina u jednačini 18, gledajući sa leva na desno, opisuju adsorpciju, akumulaciju u šupljinama sorbenta, sorpciju na čvrstom materijalu i disperziju.

Transformacijom jednačine 18, dobija se jednačina 19:

$$v_w \frac{\partial c}{\partial z} + R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (19)$$

koja u sebi sadrži izraz za retardacioni faktor R_d koji pokazuje koliko se neki polutant zadržava sorpcionim procesima:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \frac{\partial q}{\partial c} \quad (20)$$

U slučaju linearnih izoterma, R_d je konstantan za dati sistem i direktno je povezan za linearni sorpcioni koeficijent, K_d :

$$R_d = 1 + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} K_d \quad (21)$$

U slučaju nelinearnih izoterma, R_d zavisi od ravnotežne koncentracije (jednačina 22):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} K_F n c_e^{n-1} \quad (22)$$

Retardacioni faktor opisuje odnos između brzine porne vode (v_w) i brzine kretanja supstance (v_c) i povezan je sa linearnim sorpcionim koeficijentom K_d jednačinom 23:

$$R_d = \frac{v_w}{v_c} = 1 + \frac{\rho K_d}{\varepsilon} \quad (23)$$

ili

$$1 + \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} K_d = \frac{v_w}{v_c} \quad (24)$$

Ukoliko ne postoji sorpcija, supstanca putuje istom brzinom kao voda i onda je R_d jednako 1. Ukoliko postoji sorpcija onda sorbovana supstanca putuje sporije u odnosu na pornu vodu i onda R_d postaje veće od 1. Retardacioni faktor je parametar koji pokazuje koliko jako se supstanca zadržava u koloni u odnosu na brzinu porne vode ili nesorbirajućih supstanci.

Krive proboja organskih jedinjenja (BTC) mogu se opisati primenom različitih modela koji se razlikuju prema tipu izoterme koje koriste (linearne ili nelinearne) i načinu uzimanja u obzir kinetike sorpcije. Pošto je njen uticaj mali u geosorpcionim procesima, često se primenjuje model lokalne ravnoteže (eng. *Local Equilibrium Model, LEM*) u kome je širenje koncentracionog fronta posledica disperzije. Često korišćeni BTC model je i model difuzije na homogenoj površini, HSDM model, ili njegova pojednostavljena verzija u vidu LDF modela (poglavlje 2.2.2.2.) Najvažniju razliku između ova dva modela predstavlja pokretačka sila. Dok se HSDM model zasniva na gradijentu nelinearne koncentracije na čvrstoj fazi duž radijalne koordinate čestice adsorbenta, LDF model ima linearnu pokretačku silu koja uvodi srednje opterećenje čestice adsorbenta umesto lokalnih opterećenja. Pokretačka sila u LDF modelu je definisana kao razlika između opterećenja na spoljašnjoj površini adsorbenta i srednjeg opterećenja čestice adsorbenta (Worch, 2012).

U ovom radu, za opis krivih proboja dobijenih kolonskim testovima korišten je program TransMod (verzija 2.2., Worch, 2006). On je zasnovan na analitičkom rešenju ADE jednačine koja uzima u obzir

sorpciju (ravnotežni pristup sa linearnom izotermom) i biodegradaciju (zakon prvog reda brzine) i primenljiv je u slučaju spontanog i brzog uspostavljanja sorpcione ravnoteže, što znači da kinetika sorpcije ne utiče na izgled krive proboja.

Pored retardacionog faktora, R_d , koji se dobija optičkim fitovanjem, program koristi disperziviteta, α , kao parametar koji karakteriše disperziju u sistemu. Veza između disperziviteta (α) i disperzionog koeficijenta (D_{ax}) je data jednačinom 25:

$$D_{ax} = v_w \alpha + \frac{D_L}{\varepsilon} \quad (25)$$

gde je D_{ax} - disperzioni koeficijent, v_w - brzina porne vode, α - disperziviteta, D_L = difuzioni koeficijent tečne faze i ε - poroznost.

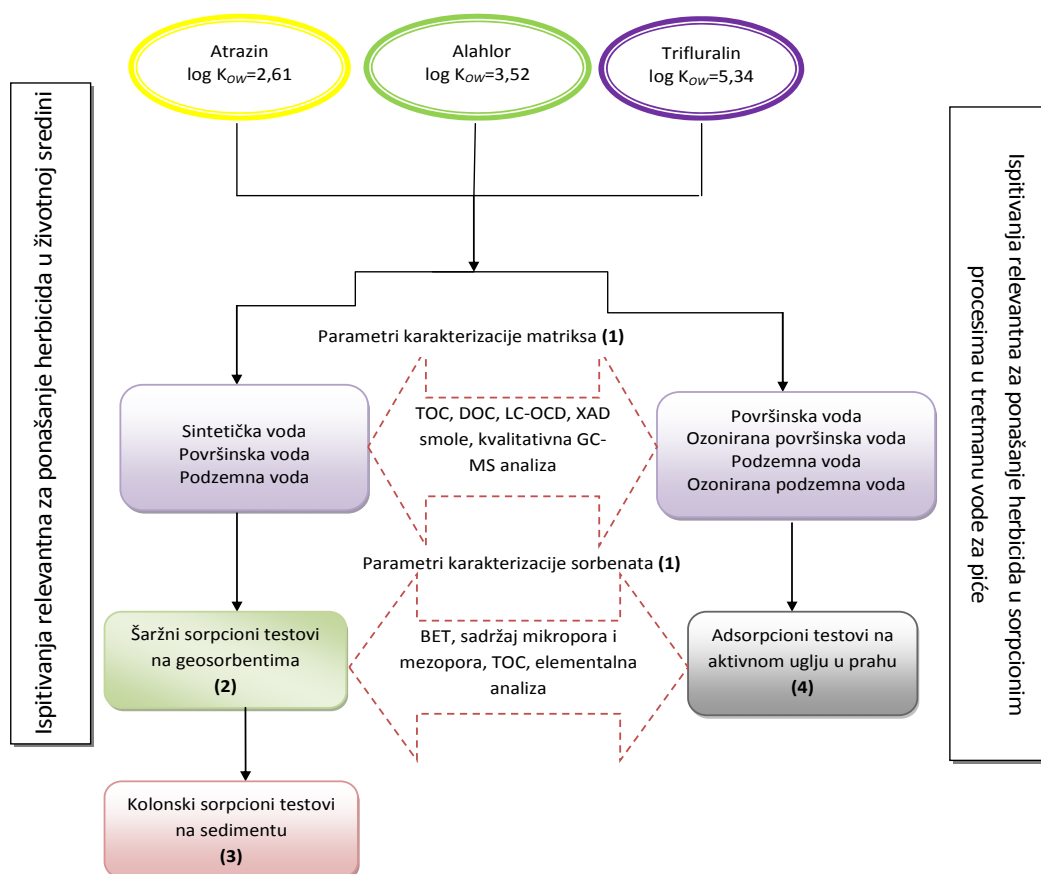
U slučaju vrlo brze kinetike sorpcije, strmina krive proboja definisana je isključivo disperzivnošću i nema uticaja sorpcione kinetike na nju, te se α može dobiti snimanjem krive proboja supstance koja se ne zadržava na koloni, tzv. *trejsera*. Ako postoji uticaj sorpcione kinetike na izgled krive proboja, strmina će se menjati i karakteriše se efektivnom disperzivnošću, α_{eff} (jednačina 26).

$$\alpha_{eff} = \alpha_{tracer} + \frac{V_w}{kR_d} \quad (26)$$

Disperziviteta može biti određen iz krive proboja *trejsera* upotrebom TransModa, kada se primenjuje $R_d = 1$ i zanemaruje brzina biorazgradnje, te je α jedini parametar za optičko fitovanje.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U cilju ispitivanja sorpcionog ponašanja tri herbicida sa liste prioriternih polutanata (WFD) i utvrđivanja uticaja rastvorenih organskih materija na te procese iz lokalno značajnih matriksa izvedeni su eksperimenti predstavljeni na slici 1. Herbicidi koji su ispitivani (atrazin, alahlor i trifluralin) pokrivaju širok opseg polarnosti, odnosno hidrofилности.



Slika 1. Šematski prikaz izvedenih eksperimenata

Plan istraživanja je bio usmeren na:

1. Odabir i karakterizaciju ispitivanih sorbenata i vodenih matriksa

Faza je obuhvatala fizičko-hemijsku karakterizaciju sorbenata i vodenih matriksa. Više informacija o strukturi POM koje su prisutne u prirodnim matriksima je dobijeno primenom LC-OCD frakcionacije. Kao dodatna karakterizacija, za površinski vodeni matriks pre i nakon ozonizacije je urađena GC/MS kvalitativna analiza.

2. Ispitivanja sorpcije i desorpcije organskih ksenobiotika na geosorbentima (sedimentima i organoglinama)

Ova faza je imala za cilj određivanje sorpcionih parametara organskih ksenobiotika u uslovima različitih vodenih matriksa (sintetička, površinska i podzemna voda). Ovim testovima su prethodili testovi definisanja vremena uravnotežavanja. Urađeni su šaržni testovi za sve geosorbente i kolonski testovi za prirodni sediment kako bi se uporedilo ponašanje herbicida u uslovima različitih sorbenata i različitih matriksa. Dodatno je analizirana i histereza herbicida na odabranim sorbentima.

3. Ispitivanja adsorpcije organskih ksenobiotika na aktivnim ugljevima u prahu

U okviru ove faze cilj je bio:

- a) odrediti efikasnost uklanjanja herbicida na različitim ugljevima u prahu (što je poslužilo za račun pseudo-ravnotežnih parametara adsorpcije) i u uslovima različitih vodenih matriksa (površinska i podzemna voda)
- b) ispitati kinetiku adsorpcionog procesa određivanjem koeficijenta za unutarčestični prenos mase herbicida u sirovim i ozoniranim prirodnim matriksima.
- c) sagledati adsorpciono ponašanje prirodno prisutnih organskih materija u različitim vodenim matriksima.

3.1. Materijali

3.1.1. Organski ksenobiotici

Sorpciono ponašanje na sorbentima relevantnim za tretman voda ispitano je za atrazin, alahlor i trifluralin koji predstavljaju herbicide različite rastvorljivosti i hidrofobnosti ($\log K_{OW} = 2,61; 3,52; 5,34$, redom) u cilju ispitivanja razlika u sorpciji tri strukturno i hemijski različita jedinjenja. Među odabranim jedinjenjima atrazin jedini poseduje i elektron-donorske i elektron-akceptorske osobine, dok trifluralin i alahlor imaju samo akceptorske osobine (tabela 8). Sva tri herbicida nalaze se na listi prioriternih supstanci prema WFD. U tabeli 8 su date osnovne osobine odabranih herbicida sa njihovim strukturama.

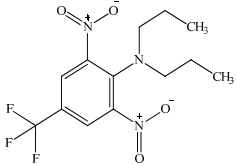
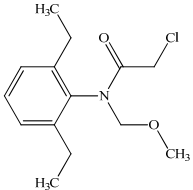
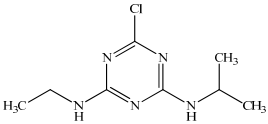
Triazinski herbicid atrazin je u upotrebi još od 50-tih godina prošlog veka kada se koristio za selektivno suzbijanje korova, uglavnom u proizvodnji kukuruza. Zbog toga zagađenje zemljišta, površinskih i podzemnih voda atrazinom predstavlja veliki problem svetskih razmera (*Huang i sar., 2013*). Primera radi, *Yue i sar. (2013)* su detektovali atrazin u podzemnim vodama sa srednjom koncentracijom od 106,8 ng/l, dok je u uzorcima zemljišta njegova srednja koncentracija iznosila 11,1 µg/kg. *Byer i sar. (2011)* u svom radu saopštili da su u 158 uzoraka površinskih voda detektovali atrazin u koncentracionom opsegu od < 0,1 µg/l do 3,91 µg/l.

Usled intenzivne upotrebe na usevima soje i kukuruza, alahlor je često detektovan u podzemnim vodama u koncentracijama od 0,1 do 16 µg/l (*Kalita i sar., 1997; Cerejeira i sar., 2003*).

Trifluralin je selektivni herbicid koji se koristi za suzbijanje širokolisnih korova na različitim usevima. Ovaj herbicid se jako sorbuje na sedimentu, pa stoga ne postoji opasnost od njegovog izluživanja u podzemne vode. Razlog tako jake sorpcije leži u njegovoj velikoj hidrofobnosti i slaboj rastvorljivosti u vodi (*Francioso i sar., 1992; Gong i sar., 2016*). U površinske vode dospeva spiranjem sa sedimenta. *Konstantinou i sar. (2006)* su u svom preglednom radu objavili da se

koncentracija trifluralina u površinskim vodama u Grčkoj kreće do 950 ng/l. Perzistentnost ispitivanih herbicida (na osnovu vremena poluraspada u zemljištu) iznosi 60 dana za trifluralin i atrazin, i 15 dana za alahlor (*Vencill, 2002*). U Direktivi o prioritetnim supstancama (2013/39/EU) dati su standardi kvaliteta životne sredine (*eng. EQS*) sa srednjim godišnjim (*eng. AA-EQS*) i maksimalno dozvoljenim (*eng. MAC-EQS*) koncentracijama u površinskoj vodi. Za atrazin AA-EQS i MAC-EQS iznose 0,6 i 2,0 µg/l. Za alahlor, AA-EQS i MAC-EQS iznose 0,3 i 0,7 µg/l, redom, dok za trifluralin postoji samo definisana srednja godišnja koncentracija od 0,03 µg/l.

Tabela 8. Fizičke i hemijske osobine ispitivanih herbicida

Jedinjenje	Strukture	Hemijska grupa	Molekulska masa, g/mol MW ^a	Koeficijent raspodele oktanol/voda logKow ^a	Rastvorljivost u vodi, mg/l S _w ^a	SA _{ACC} ^b (Å ²)	SA _{DON} ^c (Å ²)
Trifluralin		Dinitroanilin	335,30	5,34	2,24	149,5	0,00
Alahlor		Hloroacetamid	269,77	3,52	240	39,3	0,00
Atrazin		Triazin	215,68	2,61	34,7	86,4	36,0

^aToxicology Data Network (2003). ^bSA_{ACC} (Å²)- specifična površina pod akceptorskim atomima (softver DRAGON, verzija 6.0), ^cSA_{DON} (Å²)- specifična površina pod akceptorskim atomima (softver DRAGON, verzija 6.0)

3.1.2. Sorbenti

Za ispitivanje sorpcionih procesa korišćena su četiri geosorbenta (jedan prirodni sediment, jedan model sediment i dve organski modifikovane gline, organski modifikovani bentonit i organski modifikovan kaolinit) i tri aktivna uglja u prahu.

- **Prirodni sediment (D sediment)** predstavlja sediment reke Dunav koji je uzet u blizini izvorišta Štrand, Novi Sad. Nekoliko uzoraka je uzeto sa različitih dubina, u opsegu od 0 do 30 cm, od čega je napravljen kompozit kako bi se dobio reprezentativan uzorak.
- **Model sediment (M sediment)** koji je korišćen u sorpciono-desorpcionim šaržnim eksperimentima je pravljen prema *OECD 219* standardu. Priprema sedimenta: suspenzija treseta (5%) je pripremana u dejonizovanoj vodi i njena pH vrednost je podešena na $5,5 \pm 0,5$ dodatkom kalcijum-karbonata (0,1%). Suspenzija je ostavljena da odstoji dva dana uz blago mešanje na temperaturi $20 \pm 2^\circ\text{C}$ do konstantne pH vrednosti. pH vrednost je merena nakon dva dana i njena vrednost je iznosila $6,0 \pm 0,5$. Nakon toga, treset je mešan sa ostalim konstituentima (kvarcom – 75% i kaolinom – 20%) i dejonizovanom vodom u cilju dobijanja finalnog sedimenta sa sadržajem vode u opsegu 30 - 50%. pH vrednost je nakon dodavanja ostalih komponenata iznosila 7 (prihvatljiv opseg prema standardu 6,5 - 7,5).
- **Organski modifikovani bentonit i kaolinit (tetrametilamonijum-bentonit-TMA-B i tetrametilamonijum-kaolinit-TMA-K, redom)** su pripremani prema proceduri *Groisman i sar., (2004)*: 50 g bentonita i kaolinita su pojedinačno mešani sa rastvorom koji sadrži količinu kvarternerne amonijum soli ekvivalentnu kapacitetu katjonske izmene gline (CEC) (80 meq/100 g). Kvarternerna amonijumova so koja je korišćena jeste tetrametilamonijum-bromid (TMA). Smeša je mešana 48 h na sobnoj temperaturi, potom centrifugirana i nakon toga ispirana dejonizovanom vodom sve do uklanjanja bromida iz rastvora, čije se prisustvo određuje argentometrijski.

➤ **Tri tipa aktivnih ugljeva u prahu (PAC A, PAC B, PAC C)** su korišćena za uklanjanje organskih ksenobiotika. Ugljevi A i B su komercijalni ugljevi, dok je ugalj C dobijen mlevenjem komercijalnog uglja u cilju dobijanja izuzetno sitnih čestica kao primer adsorbenta koji se koristi u hibridnim procesima u kojima se kombinuje membranska filtracija i adsorpcija na aktivnom uglju.

3.1.3. Vodeni matriksi

U istraživanjima su korišćena tri tipa vodenih matriksa:

- **sintetički vodeni matriks** za eksperimente adsorpcije na geosorbentima (0,01 mol/dm³ rastvor CaCl₂ (*OECD test 106*) u destilovanoj vodi, uz dodatak 100 mg/l NaN₃ kao biocida),
- **površinska voda** reke Dunav (uzorak uzet na geografskoj širini 45°14'15.87"N i geografskoj dužini 19°51'6.99"E)
- **podzemna voda** bogata prirodnim organskim materijama uzeta sa dubine od 400 m iz akvifera na području mesta Bački Petrovac.

Dodatno, površinska i podzemna voda su ozonirane u cilju simulacije uslova prerade vode za piće i ta dva matriksa su takođe korišćena u eksperimentima sa ciljem da se proceni uticaj eventualne promene strukture organskih materija prilikom ozonizacije na sorpciono ponašanje herbicida. Odabrana doza ozona je karakteristična doza koja se primenjuje u predozonizaciji površinske vode u vodovodima (1,5 mg O₃/l) (*Hua i sar., 2006*). Ozonizacija sirove vode (1,5 l) vršena je u staklenoj koloni zapremine 2 l, prečnika 8 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 pri protoku gasa od 8 l/h. Po završetku ozonizacije, višak ozona je uklonjen propuštanjem inertnog gasa (azota). Koncentracija ozona u vodenoj i gasnoj fazi je računata 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, 1998).

3.2. Metode izvođenja sorpcionih eksperimenata

3.2.1. Šaržni sorpcioni testovi na geosorbentima

Vreme uravnotežavanja

Pre izvođenja testa u ravnotežnim uslovima provereno je vreme uravnotežavanja rastvora herbicida i sorbenta. U vijale od 40 ml je odmerena određena masa geosorbenata (5 g za D; 0,5 g za M; 1 g za TMA-B i TMA-K). Vijali sa izmerenim geosorbentima su redom dopunjeni svakim matriksom posebno (sintetička voda, površinska voda i podzemna voda), obogaćeni rastvorom ispitivanih herbicida u metanolu i dopunjeni bez vazduha. Na osnovu razlike masa vijala, pre i nakon dodatka rastvora izračunata je zapremina dodatog rastvora, uz pretpostavku da je gustina vode 1 g/cm^3 . Početne koncentracije polutanata su u svim eksperimentima ispitivanja kinetike bile iste (100 $\mu\text{g/l}$). Svi testovi su izvedeni u duplikatu. Tokom eksperimenta, svi vijali su bili obloženi aluminijumskom folijom da bi se izbegla fotorazgradnja herbicida. Vijali su podvrgnuti kontinualnom horizontalnom mešanju (180 rpm) koje je trajalo redom: 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 24 h, 48 h i 96 h. Mešanje je zaustavljeno za svako od navedenih vremena i sadržaj vijala je ostavljen da stoji 24 sata kako bi se sorbent istaložio. Iz bistrog rastvora supenatanta, koji se izdvojio u toku faze sedimentacije, uzeti su uzorci od po 1 ml za analizu trifluralina, odnosno 30 ml za analizu alahlora i atrazina (detaljan opis analize organskih jedinjenja je dat u poglavlju 3.3.3).

Šaržni sorpcioni testovi

Na osnovu prethodnih ispitivanja odabrano je vreme uravnotežavanja za uzorke dunavskog sedimenta od 24h za sva tri herbicida, za model sediment 5, 48 i 24h za trifluralin, alahlor i atrazin, redom. Vreme

uravnotežavanja u slučaju TMA-K i TMA-B je 24h za trifluralin i alahlor, a za atrazin 48 h.

Procedura postavljanja eksperimenata i pripreme uzoraka bila je ista kao i za prethodno opisane eksperimente za određivanje vremena uravnotežavanja. Početne koncentracije herbicida su se kretale od 100 do 2000 µg/l, a koncentracija dodatog metanola u konačnom rastvoru bila je <0,1% (v/v). Poznato je da prisustvo metanola u ovim koncentracijama ne utiče na sorpciju organskih jedinjenja (*Hur i sar, 2011*). Količina geosorbentata u svakom eksperimentu je podešena tako da dobijeni odnos geosorbent/rastvor rezultuje sorpcijom organskog jedinjenja u opsegu od 60-80%. U tabeli 9 dat je primer za koncentraciju od 100 µg/l.

Tabela 9. Dizajn eksperimenta sorpcije herbicida na geosorbentima pri koncentraciji 100 µg/l

Sorbenti (masa/zapremina vijala)	Herbicidi		
	Trifluralin	Alahlor	Atrazin
	Sorpcija jedinjenja (%)		
D (5 g/40 ml)	78,8	80,0	80,0
M (0,5 g/40 ml)	76,6	70,0	68,7
TMA-K (1 g/40 ml)	65,0	63,0	68,0
TMA-B (1 g/40 ml)	64,2	62,8	69,8

Nakon završenog uravnotežavanja, vijali su ostavljeni da stoje tokom 24 h kako bi se omogućilo taloženje geosorbenta, nakon čega su uzimani uzorci čistog supernatanta određene zapremine za analizu organskih jedinjenja. Početna koncentracija herbicida je proverena tako što je uz svaku seriju uzoraka postavljen i kontrolni vijal u koji je dodat rastvor herbicida, tretiran na isti način kao i uzorci. Koncentracija jedinjenja u čvrstoj fazi je računata iz masenog balansa između čvrste i tečne faze. pH nije dodatno podešavan prilikom eksperimenata.

Desorpcioni eksperimenti su sprovedeni nakon sorpcionih eksperimenata primenom metode dekantovanja-dopunjavanja, koja podrazumeva zamenu rastvora koji je u ravnoteži sa čvrstom fazom svežim osnovnim rastvorom, koji ne sadrži sorbat, nakon čega se sistem podvrgava novom

uravnotežavanju (Tričković, 2009). Proces desorpcije izvršen je na sledeći način: nakon završenog procesa sorpcije odliven je supernatant, vijal sa preostalim sadržajem je izmeren i potom je dodata ista zapremina svežeg osnovnog rastvora i vijal je dopunjen bez vazduha. Nakon dodatka svežeg rastvora, koji ne sadrži sorbat, vreme uravnotežavanja za desorpcione eksperimente je bilo isto kao i kod sorpcionih eksperimenata. Nakon završenog uravnotežavanja, koje je za dunavski sediment iznosilo 24h za sva tri herbicida, za model sediment 5, 48 i 24 h za trifluralin, alahlor i atrazin, redom, a u slučaju TMA-K i TMA-B 24 h za trifluralin i alahlor, a za atrazin 48 h, sadržaj sudova je ostavljen da stoji 24 h kako bi se sorbent istaložio, nakon čega su uzimani uzorci bistrog supernatanta za analizu herbicida. Izračunavanjem masenog balansa zasnovanog na ravnotežnim koncentracijama sorbata, masama uklonjenih rastvora supernatanata i dodatih porcija osnovnog rastvora, dobijeni su podaci o količini desorbovanog sorbata radi konstruisanja desorpcionih izoterma.

3.2.2. Kolonski sorpcioni testovi na sedimentu

Protočni adsorpcioni eksperimenti izvedeni su upotrebom kolona od nerđajućeg čelika. Karakteristike pakovane kolone prikazane su u tabeli 10.

Tabela 10. Karakteristike pakovane kolone

<i>Parametri</i>	<i>Vrednosti</i>
Dužina, l, cm	20,0
Poluprečnik, r, cm	0,50
Površina poprečnog preseka, P, cm ²	0,79
Zapremina kolone, V, cm ³	15,7
Gustina pakovanja kolone, ρ, g/cm ³	1,557
Poroznost, ε*	0,51
Protok, ml/min	1,2

*gravimetrijski merenjem sadržaja vode i sedimenta pre i posle eksperimenta (Schnitzler, 2014)

Pakovanje kolone

20 g prethodno osušenog i usitnjenog dunavskog sedimenta je prosejano kroz sito od 0,25 mm kako bi se vodilo računa o pravilu da prečnik kolone bude 30 puta veći od veličine najveće čestice (*Bi i sar., 2010*). Kolona je punjena odozgo, tako što je sediment čvrsto nabijan pomoću metalnog štapića. Kada je kolona napunjena, odgovarajući vodeni matriks je propuštana sa donje strane primenom peristaltičke pumpe (*Watson Marlow, Verder BIG, Germany*). Eksperimenti su izvedeni u nesterilnim uslovima.

Dobijanje krive supstance koja se ne sorbuje na sedimentu

Nakon punjenja kolone, čista deionizovana voda propuštana je kroz kolonu u toku 24 h pri protoku od 1,2 ml/min u cilju potpunog zasićenja poroznog medijuma. Posle 24 h kroz kolonu je propuštana NaCl (nesorbujuća supstanca) u koncentraciji od 957,4 mg/l. Nesorbujuća supstanca je korišćena kao *trejser* za karakterizaciju hidrodinamičkih parametara važnih pri modeliranju. Nesorbujuća supstanca je propuštana kroz kolonu sve dok koncentracija u eluatu nije bila jednaka početnoj koncentraciji.

Ispitivanje transporta herbicida kroz sediment

Kada je završen eksperiment sa *trejserom*, sintetički, površinski i podzemni matriks su obogaćeni rastvorima ispitivanih ksenobiotika, pojedinačno i snimljene su njihove krive proboja pri početnoj koncentraciji polutanata u rastvoru od 100 µg/l. Eluati su za sva tri polutanta sakupljeni u određenim vremenskim intervalima u toku 48 h.

Uzorci za analizu herbicida su sakupljeni kao vremenski kompozitni uzorci i to za analizu trifluralina sakupljan je kompozit od 5 ml u vremenskom intervalu od 10 min, a za alahlor i atrazin, u intervalu od 30 min u zapremini od 35 ml.

3.2.3. Adsorpcioni testovi na aktivnom uglju u prahu

Adsorpcija herbicida

Adsorpcioni testovi su rađeni u sirovim i ozoniranim površinskim i podzemnim matriksima radi određivanja adsorpcionog ponašanja DOC i supstanci.

U cilju procene efikasnosti uglja za uklanjanje herbicida testirana su različita vremena kontakta uglja i vode: u 10 boca od po 250 ml odmeren je alikvot od 100 ml vodenog matriksa koji je obogaćen metanolnim rastvorom ($< 0,1\%$) herbicida tako da početna koncentracija iznosi $20 \mu\text{g/l}$. Potom je dodata suspenzija aktivnih ugljeva od 1 ml u svaku bocu kako bi koncentracija aktivnih ugljeva bila 10 mg/l . Boce su potom podvrgnute kontinualnom mešanju (180 rpm) koje je trajalo: 5, 10, 15, 35, 45, 60, 75, 90, 120 i 240 minuta. Uzorci su filtrirani kroz filter od staklenih vlakana i u njima je određen sadržaj herbicida.

Na osnovu ovih testova, odabrano je vreme kontakta za dalje eksperimente u trajanju od 1h za sve herbicide. Procedura postavljanja eksperimenata i pripreme uzoraka bila je ista kao i za prethodno opisane eksperimente promene koncentracije herbicida sa vremenom. U šest boca od po 250 ml odmereno je 100 ml vode koja je obogaćena metanolnim rastvorom herbicida ($< 0,1\%$) tako da početna koncentracija iznosi $20 \mu\text{g/l}$. Potom je dodata suspenzija aktivnog uglja (koncentracije 1 g/l) 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 i 1,5 ml, redom, kako bi koncentracije ugljeva iznosile 2, 4, 6, 8, 10 i 15 mg/l . Nakon dodatka uglja, boce su postavljene na kontinualno mućkanje u trajanju od 1h. Uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana i u njima je izmeren sadržaj herbicida. Adsorpcija je ispitana za sva tri herbicida na sva tri aktivna uglja u prahu (A, B, C) u sva 4 vodena matriksa (sirovi i ozonirani površinski i podzemni matriksi). Svi adsorpcioni eksperimenti su izvedeni u duplikatu.

Adsorpcija prirodnih organskih materija

Efikasnost uglja za uklanjanje DOC izmerena je u testovima koji su izvedeni na isti način, kao i testovi za herbicide. U šest boca od po 250 ml odmereno je 100 ml uzorka vode, a potom je dodata suspenzija aktivnog uglja 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1 i 1,5 ml, redom, kako bi koncentracije ugljeva iznosile 2, 4, 6, 8, 10 i 15 mg/l. Dodatno, za adsorpcionu analizu su postavljeni i uzorci vodenih matriksa koji sadrže veće doze ugljeva u opsegu od 30-1000 mg/l u cilju određivanja neadsorbabilne frakcije DOC. Nakon dodatka uglja, boce su postavljene na kontinualno mućkanje u trajanju od 1 h. Nakon 1 h, uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana i u njima je određen sadržaj DOC. Svi adsorpcioni eksperimenti su izvedeni u duplikatu.

Dodatno je ispitan uticaj vremena mućkanja na efikasnost uglja u uklanjanju organskih materija. U 10 boca od po 250 ml odmeren je alikvot od 100 ml vodenog matriksa u koje je dodato 1 ml suspenzije aktivnog uglja (koncentracije 1 g/l) u svaku bocu kako bi koncentracija aktivnih ugljeva bila 10 mg/l. Boce su potom podvrgnute kontinualnom mešanju (180 rpm) koje je trajalo: 5, 10, 15, 35, 45, 60, 75, 90, 120 i 240 minuta. Nakon svakog određenog vremenskog intervala, uzorci su profiltrirani kroz filter od staklenih vlakana i u njima je određen sadržaj DOC. Za jedan ugalj proverena je i 24-časovna vrednost (Prilog P VI).

Priprema suspenzija aktivnih ugljeva 1000 mg/l

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

3.3. Metode fizičko-hemijske karakterizacije sorbenata i vode

3.3.1. Karakterizacija sorbenata

Karakterizacija svih ispitivanih sorbenata podrazumevala je određivanje različitih fizičko-hemijskih parametara koji definišu njihov sastav i kvalitet. Pregled parametara karakterizacije dat je u tabeli 11.

Procedura za određivanje sadržaja vlage se sastojala u sledećem: u lončić za žarenje odmereno je 5-10 g uzorka, koji je potom sušen 6 sati u sušnici na 105°C do konstantne mase za geosorbente (*EPA 160.4*) i 2 h na 140°C do konstantne mase za ugljeve (*AWWA 2005*). Sadržaj vlage određen je gravimetrijski iz razlike masa pre i posle sušenja

Sadržaj organske materije određen je gravimetrijski, žarenjem suvih sorbenata u peći za žarenje 6 sati na 550°C do konstantne mase (*EPA 160.4*).

Sadržaj organskog ugljenika u geosorbentima određen je primenom TOC analizatora (*liquiTOC II, Elementar, Germany*) nakon tretiranja geosorbenta rastvorom kiseline kako bi se uklonio neorganski ugljenik (*SRPS ISO 8245:2007*).

Tabela 11. Prikaz parametara karakterizacije ispitivanih sorbenata

<i>Parametar</i>	<i>D</i>	<i>M</i>	<i>TMA-K</i>	<i>TMA-B</i>	<i>PAC A</i>	<i>PAC B</i>	<i>PAC C</i>
Sadržaj vlage	+	+	+	+	+	+	+
Sadržaj organske materije	+	+	-	-	-	-	-
Sadržaj organskog ugljenika	+	+	+	+	-	-	-
Specifična površina	+	+	+	+	+	+	+
Sadržaj mikropora	+	+	+	+	+	+	+
Sadržaj mezopora	+	+	+	+	+	+	+
Elementalni sastav	+	+	+	+	+	+	+
Rendgenska difrakcija	+	+	+	+	-	-	-

Granulometrijski sastav sedimenta Dunava određen je u okviru rada *Kragulj i sar. (2014)* metodom mokrog sejanja primenom sita (*Sieve Shaker mod. PR. 09, CISA*) po metodi (*ISO 13317-2, 2001*). Frakcije koje su bile ispitivane su: > 180 µm, 180 - 63 µm, 63 - 2 µm, < 2 µm. Preciznost merenja izražena kao rsd je iznosila ±5%.

Specifična površina, zapremina pora i srednja veličina pora za sve ispitivane sorbente merena je primenom adsorpcije azota na 77 K upotrebom analizatora za određivanje specifične površine (*Quantochrome Instruments, USA*). Svi uzorci su pre određivanja sorpcionih izoterma sušeni na 105 °C u toku 5 h. Specifična površina izračunata je pomoću N₂-sorpcione izoterme, upotrebom multi-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) metode. Mezopore (dijametar 2 - 50 nm) su analizirane uz pomoć Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela i Dollimore and Heal (DH) metode. Analiza mikropora (dijametar < 2 nm) izvršena je primenom *t-test* i Horwath-Kawazoe (HK) metode (*ASiQwin Operating Manual, Version 2.0, 2012*).

Rendgenska difrakcija za organogline i model sediment (Philips PW automated X-ray powder diffractometer, USA) je korišćena za identifikaciju metalnih oksida i hidroksida metala. Analiza je izvedena na sobnoj temperaturi, na prethodno sprasenom uzorku. Merenja su rađena u 2 θ opsegu od 10-90°, sa korakom od 0,02 i ekspozicijom 10 s. Analiza je urađena na Departmanu za fiziku, PMF, Novi Sad. Rezultati analize rendgenskom difrakcijom za sediment Dunava su objavljeni u radu *Kragulj i sar. (2014)*.

Ukupan sadržaj C, H, N i S je određen primenom CHNS/O elementalnog analizatora (Vario EL III Elementar, Germany). Analiza je urađena u Centru za instrumentalnu analizu, IHTM, Beograd i rezultati su objavljeni u radu *Leovac i sar. (2015)*.

3.3.2. Karakterizacija vodenih matriksa

Karakterizacija vodenih matriksa obuhvatala je određivanje osnovnih parametara kvaliteta kao što su: pH, provodljivost, ukupni organski

ugljenik (TOC), rastvoreni organski ugljenik (DOC). Pregled analitičkih tehnika koje su korištene pri karakterizaciji dat je u tabeli 12.

Tabela 12. Korišćene metode za određivanje parametara za karakterizaciju vodenih matriksa

<i>Parametar</i>	<i>Korišćena metoda</i>	<i>Instrument</i>
pH	SRPS H.Zi.111:1987	pH-metar (340i, WTW), SenTix®21 elektroda
Provodljivost	SRPS EN 27888:2009	konduktometar (3210 SET 1, WTW)
TOC DOC	SRPS ISO 8245:2007	liqui TOC II Elementar, Germany

Dodatno, u cilju određivanja udela hidrofилnih i hidrofobnih frakcija POM u površinskoj vodi, izvršena je njihova karakterizacija pre i posle ozonizacije frakcionisanjem na XAD smolama. Nakon frakcionisanja, uzorci rečne i ozonirane rečne vode su dodatno podvrgnuti *skringingu* primenom GC/MS radi utvrđivanja profila organskih materija koje se na ovakav način mogu izolovati i analizirati i uticaja ozonizacije na njih.

Frakcionisanje POM na XAD smolama

Određivanje osobina i sastava POM prisutnih u površinskoj vodi reke Dunav vršeno je primenom **frakcionisanja na kolonama sa ispunom od XAD smola** (*Goslan i sar., 2002; Molnar, 2011*). 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 različitim rastvaračima. XAD-8 smola je kondicionirana tako što je ostavljena da stoji u 0,1 N NaOH tokom 24 h. Potom je ekstrahovana redom acetonom tokom 24 h i heksanom tokom 24 h. Čuvana je u metanolu, a pre primene ispirana je destilovanom vodom, u staklenim kolonama, do vrednosti za DOC < 0,5 mg/l. XAD-4 smola je pripremana primenom Soxletove ekstrakcije metanolom tokom 24 h, acetonitrilom tokom 24 h i dietil-etrom tokom 24 h. XAD-4 smola je

čuvana u metanolu, a pre pripreme je ispirana destilovanom vodom na isti način kao i XAD-8. 2 l rečne vode pre i posle ozonizacije je zasebno nakon filtracije (0,45 μm filter) i zakišeljavanja na pH 2 (cc HCl), propušteno kroz staklenu kolonu dužine 85 cm i prečnika 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 zakišeljen do pH 1 (cc HCl), ostavljen da se istaloži, i nakon 24 sata centrifugiran. Tako dobijen supernatant predstavlja frakciju fulvinske kiseline (eng. *Fulvic Acid Fraction - FAF*). Voda je nakon propuštanja kroz XAD -8 smolu dalje propuštanja kroz kolonu sa ispunom od 60 ml XAD-4 smole. Eluiranjem XAD-4 smole sa 250 ml 0,1 N NaOH dobijena je hidrofilna kisela frakcija (eng. *Hydrophilic Acid Fraction - HPI-A*). Frakcija koja zaostaje nakon propuštanja vode kroz smole je nekisela hidrofilna frakcija (eng. *Hydrophilic Non-Acid Fraction - HPI-NA*). U svakoj frakciji POM određivan je sadržaj DOC da bi se dobile informacije o koncentraciji svake pojedinačne frakcije. Na osnovu triplikata merenja (celog postupka frakcionisanja), tačnost metode izražena preko „recovery“ vrednosti jeste veća od 98%, dok je preciznost izražena preko relativne standardne devijacije do 10%, odnosno za svaku pojedinačnu frakciju: HAF (eng. *Humic Acid Fraction - frakcija huminskih kiselina*) - 8,9%, FAF (frakcija fulvinskih kiselina) - 1,2%, HP-INA (hidrofilna nekisela frakcija) - 7,7% i HPIA (hidrofilna kisela frakcija) - 9,9% (Tubić i sar., 2016).

GC-MS skrining

GC/MS skrining rečne vode je obuhvatao pripremu uzoraka primenom ekstrakcije na čvrstoj fazi. Procedura ekstrakcije i prečišćavanja je rađena u skladu sa procedurom predloženom za neciljanu analizu mikropolutanata (Smital i sar., 2012, Tubić i sar., 2013).

I faza: Uzorak vode profiltriran je kroz filter od staklenih vlakana (ROTH MN 85/70, 0,6 μm). Koncentrisanje je urađeno tako što je 8 identičnih alikvota vode (250 ml) pojedinačno propušteno kroz Waters Oasis HLB kolone (150 mg, 0,6 μm) pod uslovima vakuum filtracije (ukupna količina ekstrahovane vode je 2 l). Nakon ekstrakcije, kolone su isprane malom količinom destilovane vode, osušene pod vakuumom i

eluirane metanolom (sa po 2,5 ml). Kombinovani ekstrakti sa svih kolona (20 ml) su upareni u struji azota do zapremine od 2 ml, nakon čega je ekstrakt prenet u stakleni vijal od 4 ml. Ekstrakt je podvrgnut daljem frakcionisanju i hemijskoj analizi.

II faza: Metanolni ekstrakt (1 ml) je pažljivo uparen do suva u struji azota. Nepolarna frakcija je dobijena tako što je suvi ostatak u vijalu rekonstituisan pomoću 1 - 2 ml heksana. Dobijeni ekstrakt je nanešen na kolonu od silika gela (5 cm x 1 cm) natopljenog n-heksanom. **Nepolarne** komponente su, nakon toga, eluirane n-heksanom (25 ml). Preostali rezidual u vijalu od 4 ml je rastvoren u 1 - 2 ml dihlormetana, nanešen na istu kolonu silika gela i komponente **srednje polarnosti** su eluirane dihlormetanom (30 ml). Treća, **polarna** frakcija dobijena je ponavljanjem cele procedure primenom metanola kao rastvarača za rekonstituciju (1 - 2 ml) i eluiranje (30 ml).

III faza: Nakon eluiranja, svaka frakcija je uparena u struji azota do male zapremine i prenešena u vijale od 2 ml. **Prva i druga** frakcija su uparene do zapremine od 0,5 ml, nakon čega je dodat interni standard fenantren-d₁₀ (2 µl, c = 100 µg/ml) da se dobije koncentracija od 0,4 µg/ml. **Treća** frakcija je uparena do 2 ml. 1 ml je podvrgnut procesu metilovanja. Metilovanje je vršeno, prema proceduri datoj u radu autora *Santos-Delgado i sar. (2000)* na sledeći način: 1 ml metanolnog ekstrakta prebačeno je u vijal od 12 ml. U ekstrakt je polako dodato 250 µl cc H₂SO₄, nakon čega je ekstrakt ostavljen 1 min na ultrazvučnom kupatilu. Zatim je ekstrakt ostavljen 12 minuta na 59 °C na vodenom kupatilu. U ohlađeni ekstrakt je dodato 6 ml 2% rastvora KCl. Estri su ekstrahovani u 0,5 ml heksana, nakon čega je dodat interni standard fenantren-d₁₀ (2 µl, c = 100 µg/ml) da se dobije koncentracija od 0,4 µg/ml.

Nakon analize na GC/MS, uzorci su upareni u struji azota i rekonstituisani u 150 µl dimetil-sulfoksida (DMSO) za biološku analizu.

LC-OCD frakcionacija

LC-OCD frakcionacija sirove površinske i podzemne vode je urađena primenom 8. generacije LC-OCD sistema (DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe, Germany) na Tehničkom Univerzitetu u Drezdenu, Nemačka.

Ova tehnika omogućava karakterizaciju i kvantifikaciju DOC, koji predstavlja sumu hidrofobnog organskog ugljenika (HOC) i hromatografabilnog organskog ugljenika (CDOC). LC-OCD sistem razdvaja CDOC na pet frakcija prema molekulskim masama: (1) biopolimeri, koji se sastoje od polisaharida, proteina i koloida; (2) huminske supstance; (3) hidrolizati huminskih supstanci (eng. *building blocks*) (4) niskomolekularne kiseline i (5) niskomolekularne neutralne komponente, kao što su alkoholi, aldehidi, ketoni i aminokiseline. Detaljan opis metode je objavljen u radu *Huber i sar. (2011)*. Interpretacija rezultata je izvedena korišćenjem softvera ChromCALC.

3.3.3. Analiza organskih ksenobiotika

Kvalitativna GC/MS analiza površinske vode pre i posle ozonizacije pomoću GC/MS

Analiza je vršena gasnom hromatografijom sa masenim detektorom (*Agilent 7890A GC sa 5975C MSD*). Korišćena je hromatografska kolona *Agilent J&W Scientific DB-5MS 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm*. Kao gas nosač korišćen je helijum (čistoće 99,999%). Početna temperatura kolone bila je 60°C. Nakon 3 minuta, temperatura kolone je povećavana do 300°C brzinom 3 °C/min i nakon čega je ova temperatura (300°C) održavana 10 min. Injektovanje je vršeno u *splitless* uslovima pri temperaturi injektora od 270°C. Temperatura detektora je bila 150°C, i skenirane su mase od 35 - 700 amu.

Identifikacija jedinjenja vršena je primenom softvera za dekonvoluciju (*Deconvolution Reporting Software - DRS*) i identifikaciju (*Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System - AMDIS*). Svi maseni spektri dobijeni pomoću AMDIS softvera poređeni su sa referentnim spektrima NIST (*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA*) baze podataka za dodatnu identifikaciju. Smatrano je da je jedinjenje prisutno u uzorku ukoliko je, verovatnoća njegovog prisustva dobijena pomoću AMDIS softvera i

NIST baze podataka, veća od 70%. Nije rađena dodatna potvrda identifikovanih jedinjenja poređenjem sa hromatogramima čistih standarda. Svaki hromatogram je, takođe i ručno pregledan i upoređen sa hromatogramom odgovarajuće frakcije slepe probe, kako bi se otklonila mogućnost dobijanja lažno pozitivnih rezultata.

Kvantitativna analiza herbicida pomoću GC/ μ ECD

Alikvoti svake vodene faze (1 ml za analizu trifluralina i 30 ml za analizu alahlora i atrazina) su ekstrahovani heksanom (1ml) (J.T. Baker, za analizu organskih tragova). Analiza trifluralina je vršena primenom modifikovane metode C1.054 koja je razvijena i akreditovana u Laboratoriji za hemijska ispitivanja životne sredine „dr Milena Dalmacija“, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad. Analiza alahlora i atrazina je vršena prema modifikovanoj EPA metodi 551.1. Nakon 15 minuta tačno-tečne ekstrakcije, 0,5 ml ekstrakta je preneto u vijal od čega je 2 μ l injektovano za analizu gasnom hromatografijom sa detektorom sa zahvatom elektrona (GC/ μ ECD; Agilent Technologies 6890 with 63Ni ECD) na DB-XLB koloni (J&W Scientific, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Koncentracije herbicida su određene prema proceduri kalibracije sa internim standardom pentahloronitrobenzenom. Uslovi hromatografisanja su bili sledeći: *split mode* sa odnosom 50:1, temperatura injektora 250°C, protok kroz kolonu 2,0 ml/min. Za analizu jedinjenja primenjena su dva različita programa. Za analizu atrazina i trifluralina početna temperatura kolone je bila 70°C (1 min). Potom je do 270°C podignuta brzinom od 20 °C/min. Za analizu alahlora početna temperatura kolone je bila 70°C (1 min) koja je do 270°C podignuta brzinom od 10 °C/min. Treba napomenuti da u ispitivanim matriksima nisu detektovani ispitivani herbicidi.

Tačnost i preciznost metode su procenjene na nekoliko koncentracionih nivoa u triplikatu (tabela 13).

Tabela 13. Tačnost i preciznost analitičke metode

<i>Jedinjenje</i>	<i>Koncentracioni nivoi, µg/L</i>	<i>Tačnost, %</i>	<i>Preciznost, %</i>
Atrazin	1	98	2,1
	5	102	1,8
	10	106	2,1
	20	101	1,5
Alahlor	1	115	10
	5	103	4,8
	10	102	3,4
	20	101	2,7
Trifluralin	0.5	114	16
	1	115	9,2
	10	118	13
	100	99	5

3.4. Analiza podataka

Eksperimenti sa geosorbentima

Za obradu podataka korišten je Frojndlihov model sorpcije, jednačina (4) koja je objašnjena u *poglavlju 2.2.2.1*. Za tumačenje rezultata vezanih za geosorbente je računat je koeficijent raspodele (K_d), odnosno sorpcioni koeficijent na osnovu jednačine (6) (*poglavlje 2.2.2.1*).

U slučaju analize eksperimentalnih podataka za kolonske eksperimente transporta polutanata kroz sediment korišten je softver TransMod (*verzija 2.2, Worch, 2006*) koji se zasniva na advekciono-disperzionoj jednačini. Detaljan opis se nalazi u *poglavlju 2.2.2.3*.

Eksperimenti sa aktivnim ugljevima u prahu

Procena efikasnosti uklanjanja ksenobiotika i organske materije urađena je određivanjem odnosa između razlike početne i ravnotežne koncentracije ($C_0 - C_e$) i same početne koncentracije, C_0 .

Primenom KIN modela (*verzija 3,0; Worch, 2005*) određeni su unutarčestični koeficijenti prenosa mase k_{SAV} , 1/s, koji su dobijeni optičkim fitovanjem eksperimentalno određenih vrednosti za dati adsorbat/adsorbent sistem. Za dobijanje kinetičkih krivih, neophodni su sledeći eksperimentalni podaci: početna koncentracija, ravnotežni parametri (K_F i n) (jednačina 4) kao i masa adsorbenta i zapremina rastvora. U ovom slučaju korišteni su pseudo-ravnotežni podaci za koje je pokazano da se tokom četvorosatnih testova ne menjaju, ali nije potvrđeno da li dolazi do njihove promene tokom višednevnih ili višenedeljnih adsorpcionih testova, te su zato nazvani pseudo-ravnotežnim i upotrebljeni u svrhe međusobnog poređenja.

Obrada podataka vezanih za adsorpciju organske materije na aktivnim ugljevima rađena je pomoću softvera AdsAna (*verzija 1.3, Worch, 2008*). Detaljan opis se nalazi u *poglavlju 2.2.2.1.1*.

U tabeli 14 dat je vremenski pregled izvođenja pojedinih eksperimenata jer su u kvalitetu vode očekivane razlike, te su za račun uzimane vrednosti posebno računane u periodima u kojima su pojedini tipovi eksperimenata izvođeni jer nije bilo moguće izvesti ih sve odjednom (videti i delove teksta sa rezultatima karakterizacije matriksa - *poglavlje 4.2*).

Tabela 14. Vremenski pregled izvođenja pojedinih eksperimenata

<i>Period</i>	<i>Eksperiment</i>
jesen, 2012	<i>Sorpcija atrazina, alahlora i trifluralina na sedimentima i organoglinama;</i> <i>Adsorpcija trifluralina i alahlora na ugljevima B i C</i>
april, 2013	<i>Adsorpcija DOC na ugljevima A, B, C;</i> <i>Adsorpcija alahlora i trifluralina na uglju A;</i> <i>Adsorpcija atrazina na ugljevima A, B, C</i>
avgust, 2013	<i>Adsorpcija DOC na ugljevima A, B, C;</i> <i>Adsorpciona analiza</i>

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati karakterizacije sorbenata

U ovom poglavlju su dati rezultati karakterizacije ispitivanih geosorbenata: prirodni sediment Dunava, (D sediment), model sediment, (M sediment), tetrametilamonijum-kaolinit (TMA-K) i tetrametilamonijum - bentonit (TMA-B) i komercijalnih aktivnih ugljeva u prahu od kojih su dva namenjena konvencionalnom načinu upotrebe (PAC A i B), a treći je usitnjen po ugledu na ugljeve koji se koriste u hibridnim procesima sa membranskom filtracijom (PAC C).

4.1.1. Geosorbenti

Karakterizacija geosorbenata je obuhvatila određivanje sadržaja organske materije, organskog ugljenika, katjenskog kapaciteta izmene, granulometrijskog sastava, specifične površine, zapremine i veličine pora, elementalnu analizu i rendgeno-strukturnu analizu. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 15 i objavljeni u radu *Leovac i sar. (2015)*.

Uzorci sedimenta rečnog korita Dunava su uzeti iz sloja dubine 0-30 cm i formiran je reprezentativan kompozitan uzorak. Granulometrijskom analizom utvrđeno je da se sediment Dunava sastoji uglavnom od čestica peska ($> 180 \mu\text{m}$: 76,1%; $180 - 63 \mu\text{m}$: 20,1%), mulja ($2 - 63 \mu\text{m}$: 8,17%) i gline ($< 2 \mu\text{m}$: 0,78%). Sadržaj organskog ugljenika (OC) i organske materije (OM) u sedimentu Dunava iznosili su 1,21% i 5,61%, redom (*Kragulj i sar., 2014*).

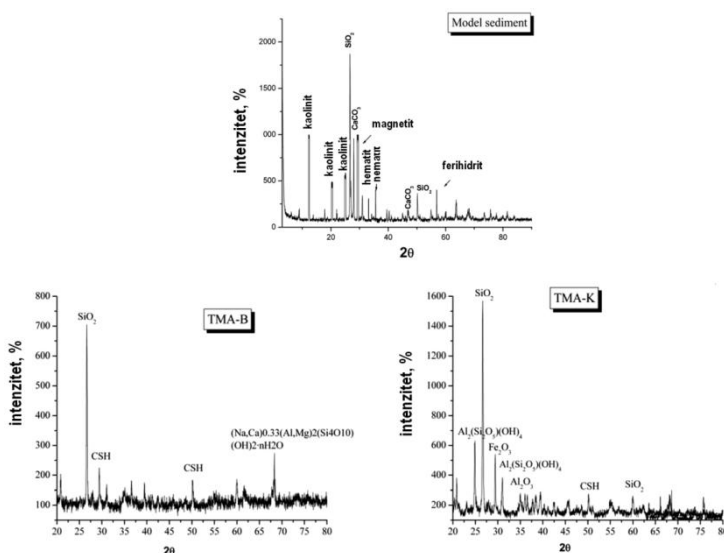
Tabela 15. Hemijske i fizičke karakteristike ispitivanih geosorbenata

Sorbent	pH	CEC ^a (meq/100g)	TOC ^b (%)	Elementalna analiza (% w/w)				BET ^c (m ² /g)	Zapremina mikropora t-test (cm ³ /g)	Zapremina mikropora HK metod (cm ³ /g)	BJH ^d zapremina pora (cm ³ /g)	Srednji radijus pora (Å)
				C	H	N	S					
D	8,50	0,85	1,20	2,88	0,32	< 0,1	n.d. ^e	3,19	0,000	0,0013	0,018	113
M	7,30	0,96	2,20	2,60	0,41	< 0,1	n.d. ^e	1,73	0,000	0,0006	0,017	204
TMA-B	8,89	11,7	3,92	4,87	2,28	0,35	n.d. ^e	84,1	0,007	0,0324	0,224	50,8
TMA-K	6,86	4,25	0,14	0,27	1,42	< 0,1	n.d. ^e	17,7	0,000	0,0068	0,211	242

^a CEC-katjonski kapacitet izmene ^b TOC – ukupni organski ugljenik, ^c BET - Brunauer–Emmett–Teller teorija ^d BJH - Barrett-Joyner-Halenda model, HK metod- Horvath Kawazoe method, ^e nije detektovan

Ispitivani geosorbenti imaju različit sadržaj ukupnog organskog ugljenika koji iznosi 0,14%; 1,20%; 2,20% i 3,92%, za TMA-K, D, M i TMA-B, redom. Elementalna analiza je pokazala da je ukupni azot prisutan u malim količinama u svim sorbentima (< 0,1%), izuzev kod TMA-B koji je sadržao 0,35% N. Ukupni sadržaj C je opadao u nizu: 4,87% (TMA-B) > 2,88% (D) > 2,60% (M) > 0,27% (TMA-K) (tabela 15).

Na slici 2 predstavljeni su rezultati rendgeno-strukturne analize.

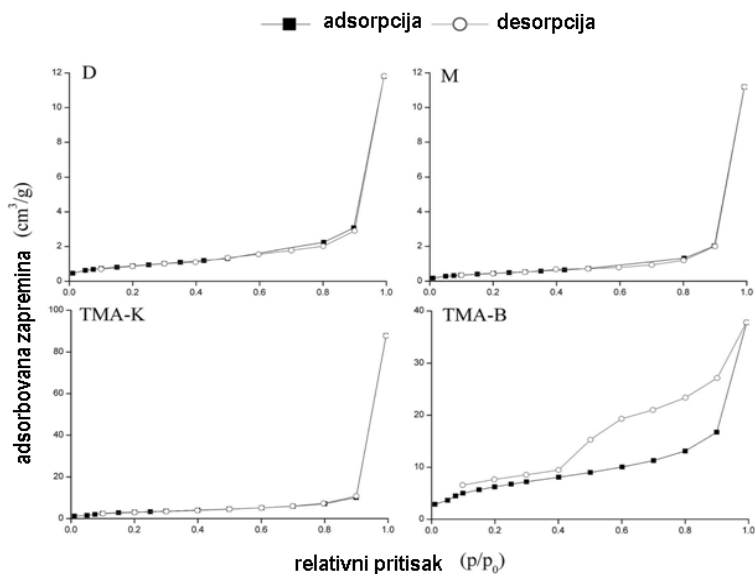


Slika 2. Difraktogrami model sedimenta i organski modifikovanih glina (preuzeto iz Leovac i sar., 2015)

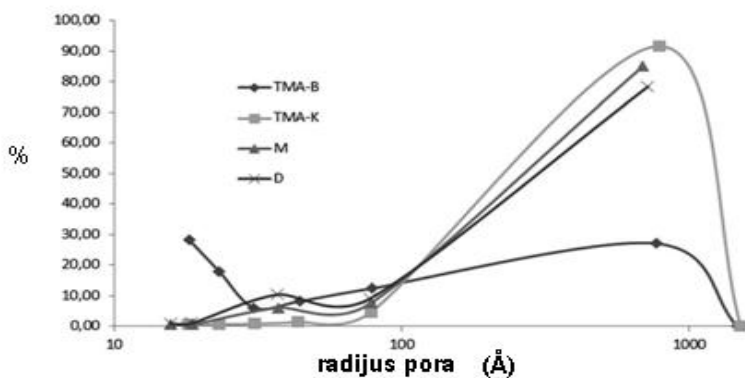
Utvrđeno je da je u model sedimentu, silicijum prisutan u obliku silicijum-dioksida, dok su gvožđe, alumnijum i nikal prisutni u formi njihovih hidratizanih oksida. Gvožđe je vezano u obliku magnetita, hematita i ferihidrita, dok je kalcijum prisutan kao karbonat. Pored toga, M sediment je sadržao i kaolinit. Difraktogram dunavskog sedimenta, koji je objavljen u radu *Kragulj i sar. (2014)*, pokazuje da se silicijum nalazi vezan u obliku SiO₂. Gvožđe, aluminijum i nikal su prisutni u obliku hidratizanih oksida: gvožđe se nalazi u obliku getita, magnetita,

maghemita, hematita i ferihidrata; aluminijum se nalazi u obliku gibsit, dok je nikal u obliku nikal(II)-hidroksida i vezan u kristalnoj rešetki hidratisanog oksida gvožđa. Razlike koje postoje između D i M sedimenta, ukazuju da D sediment ima raznovrsnije okside Fe, Al i Ni u svojoj strukturi. S druge strane, M sediment sadrži kaolinit i CaCO₃. Obe organogline sadrže SiO₂. Uočava se da je difraktogram TMA-K organogline mnogo bogatiji. U njemu su gvožđe i aluminijum prisutni u obliku svojih oksida. TMA-K sadrži Al i Si vezane u kristalnoj rešetki hidratisanog Al-oksida, dok TMA-B sadrži u sebi Mg, Na, Al i Ca kao i kalcijum-silikat-hidroksid (CSH).

Adsorpcione i desorpcione izoterme N₂ za sve geosorbente na 77 K prikazane su na slici 3. Ove adsorpciono-desorpcione izoterme predstavljaju klasičan primer izotermi za mezoporozne materijale. Na TMA-B se jedino može primetiti da postoji slučaj histereze koji odgovara tipu H4 karakterističnom za uske pore koje obuhvataju i region sa mikroporama (*autosorb iQ/AsiQwin Operating manual*). Podaci o specifičnoj površini i zapremini pora (tabela 15) ukazuju na veću specifičnu površinu organoglina u odnosu na prirodni i model sediment (17,7 m²/g i 84,1 m²/g za TMA-K i TMA-B, redom), kao i zapreminu pora određenu BJH metodom (za M and D ~ 0,02 cm³/g i za TMA-B i TMA-K ~0,2 cm³/g). Slična distribucija pora je dobijena primenom DH metode za D i M sediment. 78% i 85% ukupnih pora čine pore veličine između 77 i 700 Å (slika 4). Kada se radi o organski modifikovanim glinama, TMA-K ima slične karakteristike kao ispitivani sedimenti sa 92% od ukupne zapremine pora koje se odnose na pore veličine od 77 do 790 Å. U slučaju TMA-B, zapremine pora su podjednako raspoređene između različitih veličina pora. Pore radijusa do 23 Å zauzimaju 46%, dok pore između 77 i 770 Å zauzimaju 27% zapremine pora prema DH metodi (slika 4). Što se tiče zapremine mikropora, poređeni su rezultati dobijeni na osnovu dve metode (tabela 15). *T-test* metod je ukazao na prisustvo mikropora samo u slučaju TMA-B (0,007 cm³/g), dok je HK metod pokazao da svi sorbenti sadrže mikropore, među kojima TMA-B ima najveći i najznačajniji sadržaj mikropora.



Slika 3. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota na sedimentima i organoglinama (preuzeto iz Leovac i sar., 2015)



Slika 4. Distribucija veličine pora sedimenta i organoglina prema DH metodi (preuzeto iz Leovac i sar., 2015)

4.1.2. Aktivni ugljevi u prahu

Za uklanjanje organskih ksenobiotika iz vode korišćena su tri tipa aktivnih ugljeva u prahu.

Ugalj A je ugalj nastao iz treseta aktivacijom sirovog biljnog materijala parom. On ima veliki adsorpcioni kapacitet za uklanjanje rastvorenih organskih materija malih i velikih molekulskih masa u tretmanu vode za piće.

Ugalj B je nastao aktivacijom biljnog materijala parom, ima veliki adsorpcioni kapacitet i široku primenu, posebno u prehrambenoj industriji.

Ugalj C je nekomercijalan ugalj sitnih čestica ($< 5\mu\text{m}$) koji je dobijen usitnjavanjem komercijalnog uglja poreklom iz lignita. Tako sitan pogodan je za primenu u hibridnim procesima sa membranskom filtracijom.

Karakterizacija aktivnih ugljeva podrazumevala je određivanje elementalnog sastava, specifične površine, veličine i zapremine pora (tabela 16).

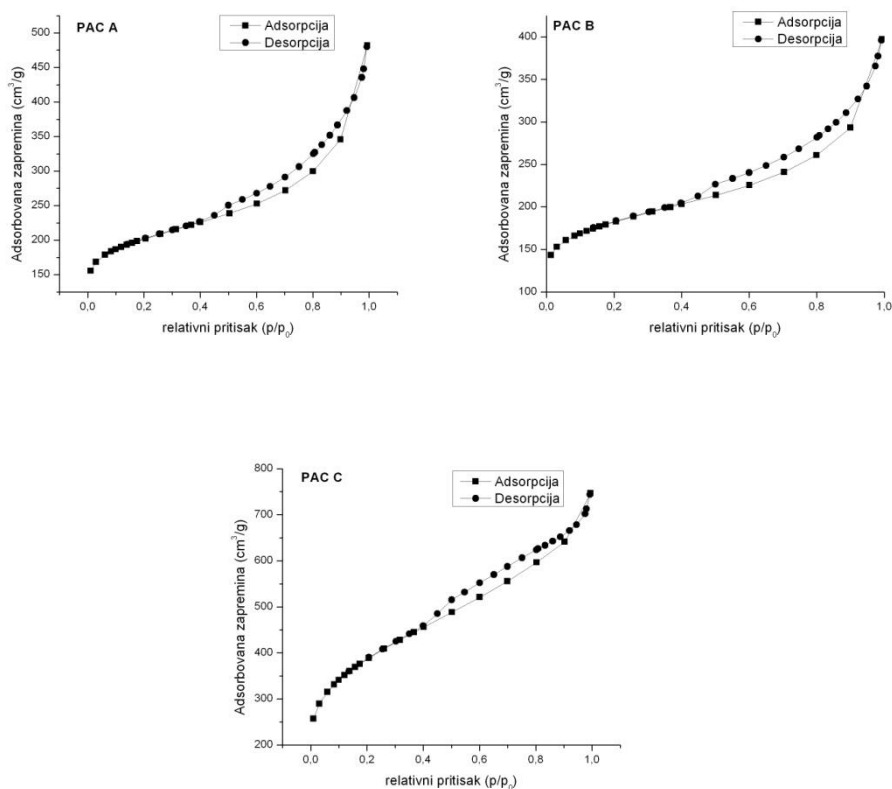
Elementalna analiza pokazuje da sva tri uglja imaju približan ukupan% C koji se kreće od 80 – 82%. Procenat H opada u nizu: A (0,88%) > B (0,58%) > C (0,40%). Ugalj C ima dvostruko manje vodonika u odnosu na ugalj A. Ukupan procenat azota prati isti niz kao i kod sadržaja H. Što se tiče sadržaja sumpora, on nije detektovan u uglju B, dok ugalj A ima 0,27% sumpora, a ugalj C 0,35% sumpora.

Tabela 16. Hemijske i fizičke osobine aktivnih ugljeva u prahu

Ugalj	Elementalna analiza (% w/w)						BET ^a (m ² /g)	Zapremina mikropora <i>t</i> -test (cm ³ /g)	Zapremina mikropora HK ^b metod (cm ³ /g)	BJH ^c zapremina pora (cm ³ /g)	DH ^d Zapremina pora (cm ³ /g)	Srednji radijus pora (Å)
	C	H	N	S	O	H/C						
A	81,74	0,88	0,56	0,27	16,6	0,13	734	0,203	0,302	0,497	0,485	20,3
B	79,98	0,58	0,43	n.d. ^e	19,0	0,09	664	0,199	0,273	0,392	0,383	15,5
C	82,1	0,40	0,25	0,35	16,9	0,06	1357	0,290	0,567	0,630	0,662	16,9

^aBET - Brunauer–Emmett–Teller teorija ^bHK - Horvath–Kawazoe metod, ^cBJH - Barrett–Joyner–Halenda model, ^dDollimore and Heal metod, ^enije detektovano.

Adsorpcione i desorpcione izoterme N₂ za aktivne ugljeve na 77 K prikazane su na slici 5. Rezultati specifične površine i analize pora (dati u tabeli 16) ukazuju da uglalj C ima najveću specifičnu površinu (1358 m²/g) koja je skoro dva puta veća od specifične površine ugljeva A i B (734 i 664 m²/g, redom). Što se tiče sadržaja mikropora, rezultati dobijeni na osnovu dve metode su poređeni međusobno. Obe metode (*t-test* i HK metod) pokazuju da ugljevi A i B imaju sličan sadržaj mikropora (0,203 i 0,199 cm³/g – *t-test*, redom i 0,302 i 0,273 cm³/g – HK metod, redom) (tabela 16) kao i da uglalj C ima najveći sadržaj mikropora (0,290 cm³/g – *t-test*, 0,567 cm³/g – HK metod).



Slika 5. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota na ispitivanim aktivnim ugljevima

Dodatno, za sve ugljeve urađena je i distribucija mikropora na primarne ($< 8 \text{ \AA}$) i sekundarne mikropore ($8 - 20 \text{ \AA}$), mezopore ($20 - 500 \text{ \AA}$) i makropore ($> 500 \text{ \AA}$) (tabela 17). Sadržaji primarnih i sekundarnih mikropora, u odnosu na ukupan sadržaj mikropora, iznose 77,2% i 22,8%, i 78,3% i 21,7% za ugljeve A i B redom. Kada je u pitanju ugalj C, on ima najveći udeo primarnih (80,4%) i najmanji udeo sekundarnih mikropora (19,6%) od svih ispitivanih ugljeva. Sadržaj mezopora prati trend: A (59,4%) > B (58,6%) > C (54,5%). Kada je u pitanju sadržaj makropora, trend je drugačiji: C (20,4%) > A (13,4%) > B (9,1%).

Tabela 17. Procentualni udeo mikro-, mezo- i makropora

<i>Ugalj</i>	<i>Mikropore,</i> <i>%</i> <i>(< 20 \AA)</i>			<i>Mezopore,</i> <i>%</i> <i>(20 – 500</i> <i>\AA)</i>	<i>Makropore,</i> <i>%</i> <i>(> 500 \AA)</i>
	<i>Primarne</i> <i>mikropore</i> <i>(< 8 \AA)</i> <i>%</i>	<i>Sekundarne</i> <i>mikropore</i> <i>(8 – 20 \AA)</i> <i>%</i>	<i>Ukupni</i> <i>sadržaj</i> <i>mikropora,</i> <i>%</i>		
A	77,2	22,8	27,2	59,4	13,4
B	78,3	21,7	32,3	58,6	9,1
C	80,4	19,5	25,1	54,5	20,4

4.2. Rezultati karakterizacije vodenih matriksa

Karakterizacija vodenih matriksa je obuhvatala određivanje sledećih parametara: opšte parametre kvaliteta (TOC, DOC, pH i elektroprovodljivost), potom kvalitativnu GC/MS analizu površinske vode pre i posle ozonizacije, LC/OCD frakcionaciju i frakcionisanje pomoću makroporoznih jonoizmenjivačkih smola.

U tabeli 18 sumarno su date vrednosti opštih parametara kvaliteta sa brojem merenja i relativnim standardnim devijacijama. Vrednosti u tabeli

18 su predstavljene za period oktobar 2012 – avgust 2013 godine, ali i grupisane posebno za periode u kojima su vršena merenja određenog tipa jer su ove vrednosti korištene za dalji račun (tabele 19 – 21).

Opšti parametri kvaliteta

pH vrednost svih ispitivanih matriksa bila je u neutralnoj oblasti (tabela 18). Provodljivost sintetičkog vodenog matriksa za geosorbente iznosila je 2470 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sa rsd vrednošću od 0,1%. Provodljivost prirodnih voda je iznosila 384 i 345 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za površinsku i podzemnu vodu, redom. DOC vrednosti ukazuju na veći sadržaj prirodnih organskih materija u podzemnoj u odnosu na površinsku vodu (2,9 mg/l za površinsku vodu i 5,9 mg/l, za podzemnu vodu). Relativne standardne devijacije DOC za površinsku i podzemnu vodu iznose 19% i 14%, redom. Koncentracija rastvorenog organskog ugljenika u ozoniranim vodama, izražena kao srednja vrednost je iznosila 2,7 mg /l za ozoniranu površinsku vodu i 4,4 mg /l za ozoniranu podzemnu vodu sa rsd vrednostima od 17% i 30%, redom.

U skladu sa dinamikom izvođenja eksperimenata, u tabelama 19, 20 i 21 je dat pregled eksperimenata po određenim sezonskim periodima. Vrednosti TOC i DOC predstavljaju jedno merenje po sezonskom periodu.

Za period jesen 2012. godine (tabela 19), rađeni su eksperimenti sorpcije herbicida na sedimentima i organoglinama, kao i adsorpcija trifluralina i alahlorina na ugljevima B i C. Za period april 2013. godine (tabela 20) urađeni su eksperimenti adsorpcije DOC na ugljevima A, B i C, potom adsorpcija trifluralina i alahlorina na uglju A i adsorpcija atrazina na ugljevima A, B i C. Za period avgust 2013.godine (tabela 21) urađeni su adsorpcija DOC na ugljevima A, B i C, kao i adsorpciona analiza.

Tabela 18. Karakterizacija vodenih matriksa za period novembar 2011 – decembar 2012. godine

<i>Parametar</i>	<i>Vodeni matriksi</i>				
	<i>Sintetička voda (za geosorbente)</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>	<i>Ozonirana površinska voda</i>	<i>Ozonirana podzemna voda</i>
Srednja vrednost pH ^a	7,5	7,8	8,1	n.m.	n.m.
rsd pH, %	0,8	5,9	/	/	/
Srednja vrednost za provodljivost, μS/cm, ^b	2470	384	345	n.m.	n.m.
rsd provodljivosti, %	0,1	1,9	-	-	-
Opseg TOC merenja, mg/l	n.m.	2,3 – 3,6	6,2 – 7,4	n.m.	n.m.
Srednja vrednost TOC merenja, mg/l, ^c	0,6	3,0	6,1	n.m.	n.m.
rsd TOC, %	/	17	23	/	/
Opseg DOC merenja, mg/l	n.m.	2,1 – 3,7	5,0 – 7,2	1,9 – 3,1	3,1 – 5,7
Srednja vrednost DOC merenja, mg/l, ^d	0,5	2,9	5,9	2,7	4,4
rsd DOC, %	/	19	14	17	30

^a n = 4; ^b n = 4; ^c n = 4 u oba sirova matriksa ^d n = 5 i n = 3 za sirovi i ozonirani podzemni matriks, redom; n = 6 i n = 5 za sirovi i ozonirani površinski matriks; ^e n.m. – nije mereno

Tabela 19. Pregled eksperimenata sa sadržajem POM za period jesen 2012. godine

<i>Sorpcija atrazina, alahlora i trifluralina na sedimentima i organoglinama; Adsorpcija trifluralina i alahlora na ugljevima B i C (jesen, 2012)</i>					
<i>Parametar</i>	<i>Sintetički vodeni matriks (za geosorbente)</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>	<i>Ozonirana površinska voda</i>	<i>Ozonirana podzemna voda</i>
TOC, mg/l	0,6	3,6	7,4	<i>n.m.</i>	<i>n.m.</i>
DOC, mg/l	0,5	3,5	7,2	3,0	5,7

n.m. – nije mereno

Tabela 20. Pregled eksperimenata sa sadržajem POM za period april 2013. godine

<i>Adsorpcija DOC na ugljevima A, B, C; Adsorpcija alahlora i trifluralina na uglju A; Adsorpcija atrazina na ugljevima A, B,C (april, 2013)</i>				
<i>Parametar</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>	<i>Ozonirana površinska voda</i>	<i>Ozonirana podzemna voda</i>
TOC, mg/l	3,2	6,2	<i>n.m.</i>	<i>n.m.</i>
DOC, mg/l	2,8	5,7	2,5	4,5

n.m. – nije mereno

Tabela 21. Pregled eksperimenata sa sadržajem POM za period avgust 2013. godine

<i>Adsorpcija DOC na ugljevima A, B, C; Adsorpciona analiza (avgust, 2013)</i>				
<i>Parametar</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>	<i>Ozonirana površinska voda</i>	<i>Ozonirana podzemna voda</i>
TOC, mg/l	2,4	4,1	<i>n.m.</i>	<i>n.m.</i>
DOC, mg/l	2,1	3,9	1,9	3,1

n.m. – nije mereno

Rezultati LC/OCD analize

Više informacija o strukturi POM dobijeno je primenom LC-OCD frakcionacije koja je rađena u jesenjem periodu 2012. godine. Analiza sirovih prirodnih matriksa (tabela 22), pokazala je da hidrofobna frakcija DOC čini 4,10% odnosno 18,9% za površinsku i podzemnu vodu, redom. Hromatografabilni deo DOC se sastoji od biopolimera (4,70% i 1,40%, redom za površinsku i podzemnu vodu), huminskih supstanci (65,1% i 48,3%, redom), nusprodukata razgradnje humina (eng. *building blocks*) (12,6% i 15,6%, redom) i neutralnih komponenata malih molekulskih masa (13,5% i 15,9%, redom), gde huminske supstance predstavljaju najveću frakciju DOC u oba matriksa. Molekulska masa HS u površinskoj vodi (751 g/mol) je neznatno veća od onih u podzemnoj vodi (707 g/mol). U oba slučaja one pripadaju grupi pedogenih fulvinskih kiselina. Na osnovu relativnog sadržaja huminskih supstanci u podzemnoj vodi (48,3%) koji je niži u odnosu na njihov sadržaj u površinskoj vodi (65,1%), i prosečnih vrednosti DOC za period oktobar 2012 – avgust 2013 izračunato je da je apsolutna koncentracija HS u podzemnoj vodi veća nego u površinskoj (2,8 mg/l i 1,9 mg/l, redom).

Tabela 22. Rezultati LC-OCD frakcionacije prirodnih matriksa

<i>Frakcija</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>
Hidrofobni DOC, %	4,10	18,9
Hromatografabilni DOC, %	95,9	81,1
Biopolimeri, %	4,70	1,40
Huminske supstance, %	65,1	48,3
Nusprodukti razgradnje humuna (eng. <i>building blocks</i>), %	12,6	15,6
Neutralne komponente malih molekulskih masa, %	13,5	15,9
Kiseline malih molekulskih masa, %	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

n.d. – nije detektovano

Rezultati frakcionisanja prirodnih organskih materija pomoću XAD smole

Tokom marta i maja 2012. godine izvršeno je frakcionisanje XAD smolama rečne površinske vode. To je urađeno pre i posle ozonizacije kako bi se eventualno sagledao uticaj ovog procesa koji je veoma čest u pripremi vode za piće, bilo kao glavna ozonizacija ili predozonizacija.

Na slikama 6 i 7 prikazani su rezultati karakterizacije DOC-a površinskog matriksa pre i posle ozonizacije u dva sezonska perioda.

Rezultati u martovskom periodu (DOC = 3,0 mg/l) (Slika 6a) pokazuju da je sadržaj POM u Dunavu uglavnom hidrofilnog karaktera sa udelom od 87% ukupnog DOC (59% HPI-NA – nekisele hidrofilne frakcije i 28% HPI-A – kisele hidrofilne frakcije). Hidrofobna frakcija (FAF) čini 17% ukupnog sadržaja DOC. Sadržaj DOC posle ozonizacije nije promenjen (izmerena vrednost je 3,1 mg/l). Frakcionisanjem je pokazano da nakon ozonizacije dozom od 1,5 mg O₃/ l dolazi do povećanja sadržaja hidrofilnih organskih materija u vodi, što pokazuje smanjenje sadržaja FAF – fulvinske frakcije za 7% (slika 6b). Ovo se može smatrati značajnom promenom ako se ima u vidu da metoda frakcionisanja ima rsd od 1,2% za FAF frakciju na osnovu tri ponovljena merenja. Sadržaj HPI-A frakcije opada (8%) što je u okviru preciznosti merenja date frakcije (*Tubić i sar., 2016*) čiji rsd iznosi 9,9%, pa se ne može smatrati značajnom promenom. Sadržaj HPI-NA blago raste za 11% i ona je veća od rsd vrednosti metode (7,7%) pa se zaključuje da dolazi do blagog povećanja HPI-NA frakcije ozonizacijom.

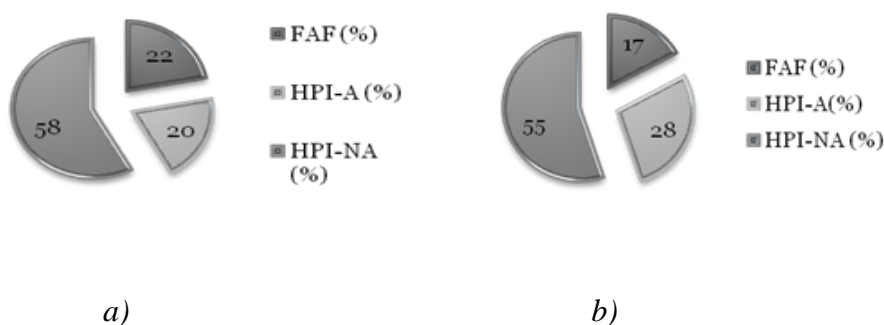
Kod uzorka uzetog u maju (DOC = 3,7 mg/l) (slika 7) rezultati takođe pokazuju da je sadržaj organskih materija u dunavskoj vodi pretežno hidrofilnog karaktera. Hidrofilna frakcija zauzima 78% ukupne količine rastvorenog organskog ugljenika, izračunato u odnosu na zbir frakcija (58% HPI-NA – nekisele hidrofilne frakcije i 20% HPI-A – kisele hidrofilne frakcije).

Hidrofobna frakcija (FAF) zauzima 22% ukupno izmerenog DOC. Smanjenje ukupnog DOC nakon ozonizacije je posledica parcijalne degradacije prirodnih organskih materija i iznosi 2,8 mg/l. Nakon ozonizacije dolazi do smanjenja sadržaja FAF frakcije za 5% što se može smatrati značajnom promenom (rsd metode za FAF frakciju 1,2%). Ozonizacija je dovela do smanjenja HPI-NA za 3% i do povećanja HPI-A frakcije za 8%, što se ne može smatrati značajnom promenom.

Može se zaključiti da su značajne razlike prisutne za hidrofobnu FAF frakciju i hidrofилnu HPI-NA frakciju.



Slika 6. Uporedni prikaz izmerenog sadržaja DOC po frakcijama za a) ozonirani i b) neozonirani uzorak uzet u martu



Slika 7. Uporedni prikaz izmerenog sadržaja DOC po frakcijama za a) ozonirani i b) neozonirani uzorak uzet u maju

Rezultati kvalitativne GC/MS analize površinske vode

U cilju određivanja kvalitativnog sastava površinske vode koji se može detektovati gasnohromatografskom metodom, urađena je karakterizacija sirovih i ozoniranih matriksa u oba perioda, mart i maj. Analiza je ponovljena i nakon ozonizacije.

GC-MS analizom sirove i ozonirane vode Dunava u **martu** dobijena su ukupno 42 jedinjenja (tabela P I-1). Od ukupnog broja organskih jedinjenja 19 je pronađeno u sirovoj vodi, a 23 u ozoniranoj vodi, pri čemu je 13 jedinjenja identifikovano u oba uzorka vode i to su: bis-(2-etilheksil)-ftalat, metil estri heksadekanske, oktadekanske i dekanske kiseline, bis-(2-etilheksil)-estar heksandionske kiseline, bis-(2-metilpropil)-estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline, heksadekan, 1-tridecen, cikloheksan, 4-metil-3-penten-2-on, 1-metil-2-(1-metiletil)-benzen, dimetil estar 1,4-benzendikarboksilne kiseline, metil estar 9-oktadecenske kiseline (Z).

Ftalati mogu imati veoma loš uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi jer su kancerogeni i remete ravnotežu hormona u organizmu. Ipak, njihova upotreba je veoma široka i nalaze se u gotovo svim plastičnim proizvodima, tako da lako dospevaju u životnu sredinu (*Kayali i sar., 2006*). Organske kiseline i estri čine najveću grupu identifikovanih jedinjenja koja je široko rasprostranjena u prirodi (*Daiem i sar., 2012*). Treba napomenuti da je većina identifikovanih metil estara organskih kiselina nastala kao posledica metilovanja koja je korišćena u skriningu, dok je manji broj prisutan u prirodnom fonu. One su vrlo važne i kao industrijske hemikalije.

U organskom profilu sirove vode Dunava detektovano je još jedinjenja iz grupe alifatičnih ugljovodonika i njihovih derivata (piperidin, 1-tridecen, cikloheksan, 1-metil-2-(1-metiletil)-benzen, organskih kiselina i estara (metil estar dekanske kiseline, dimetil estar 1,4-benzendikarboksilne kiseline, metil estar 9-oktadecenske kiseline (Z)-), ketona (4-metil-3-penten-2-on), etara (2,2,4-trimetil-oksetan), amina (trimetilamin) i fenola

(m-terc-butil-fenol). U ozoniranom profilu Dunava, identifikovan je veći broj jedinjenja (23) nego u sirovom profilu (19), što se može objasniti time da ozonizacija ima uticaj na promenu strukture i osobina organskih materija u vodi, kao i činjenicom da ih ne može u potpunosti ukloniti. U ozoniranoj vodi identifikovana su heterociklična jedinjenja sa dva i više različitih benzenovih prstena (izocijanato-metan, dibenzofuran, antracen). Ugljovodonici i njihovi derivati i aldehidi (2-metil-aziridin, 4-metil-dekan, eikosan, pentadekan, glutaraldehid), koji pripadaju grupi heterocikličnih jedinjenja su takođe prisutni. Prisustvo glutaraldehida se može objasniti time da se to jedinjenje nalazi u različitim sredstvima koja se koriste za štavljenje kože, proizvodnji hrane, za čišćenje i dezinfekciju medicinskih instrumenata, a eikosan se koristi kao punilac brojnih materijala koji se koriste u tekstilnoj industriji, građevinarstvu, farmaceutskoj industriji i slično. 2-metil-aziridin se koristi kao intermedijer u papirnoj, tekstilnoj i farmaceutskoj industriji. Dekani ulaze u sastav nafte i drugih vrsta goriva.

U letnjem periodu (**maj**), u dunavskoj sirovoj i ozoniranoj vodi je detektovano 40 jedinjenja (tabela P I-1), od toga 17 u sirovoj i 23 u ozoniranoj vodi. 13 istih jedinjenja je detektovano u oba profila vode. Tu spadaju 4 metil estara organskih kiselina, 3 ftalata, 2 ugljovodonika, 2 fenola, 1 benzen, 1 alkohol. U ozoniranoj površinskoj vodi pronađeni su metil estri benzoeve, oktadekanske, dekanske, dodekanske kiseline, heksadekanske i (Z)-9-oktadecenske kiseline. Četiri jedinjenja: 4-metil-dekan, fenantren, propanal i dimetil ester-1,4-benzendikarboksilne kiseline su identifikovani samo u sirovom uzorku. Ozonizacijom je kao i u prolećnom periodu porastao udeo organskih kiselina, ugljovodonka i njihovih derivata i fenola. U ozoniranoj vodi su dodatno detektovani trifenil-fosfat i kamfen koji se koriste u kozmetičkoj industriji, kao i antracen.

Ako se dobijeni rezultati analize sirove vode Dunava porede sa rezultatima izveštaja međunarodnog projekta „Joint Danube Survey 3 (JDS3)“ koji je imao za cilj prikupljanje podataka o kvalitetu vode duž toka reke Dunav i njenih najznačajnijih pritoka (<http://www.danubesurvey.org>) zaključuje se da je primenom jednostavne

GC/MS tehnike u ovom radu identifikovano 11 jedinjenja iz oba sezonska perioda koja se mogu naći i u izveštaju JDS3. Tim JDS 3 je pored GC/MS analize koristio UHPLC-QTOF-MS i LC-HR-MS. Oni su potvrdili prisustvo 3370 različitih organskih jedinjenja. Od velikog broja jedinjenja, za 56 je utvrđeno da pripadaju grupi različitih pesticida, lekova i sredstava za ličnu higijenu. Na primer, većina lekova je prisutna u koncentraciji ispod 40 ng/l. Sadržaj organofosfornih pesticida iznosi do 594 ng/l. Polarna organska jedinjenja kao što je korozioni inhibitor, 1-H-benzotriazol je prisutan u koncentracijama od 287-1550 ng/l; metilbenzotriazoli se nalaze u koncentracijama do 290 ng/l; sulfametoksazol se nalazi u opsegu od 23-141 ng/l; perfluorooktanska kiselina je prisutna u opsegu od 8,1 do 36,5 ng/l.

Ako se sumiraju rezultati skrininga sprovedeni u martu i maju mesecu, zaključuje se da je skoro isti broj jedinjenja detektovan u oba uzorka sirove vode (19 i 17, redom) od čega 8 vrsta istih jedinjenja identifikovano u oba perioda, a to su: bis-(2-etilheksil)-ftalat, bis-(2-metilpropil)-estar-1,2-benzendikarboksilne kiseline, metil-estar oktadekanske kiseline, dietil-ftalat, 1-tridecen, m-terc-butil-fenol, metil-estar dekanske kiseline i dimetil-estar-1,4-benzendikarboksilne kiseline. Ozonizacijom rečne vode u oba perioda dobijen je isti broj jedinjenja (23) od čega je 13 istih jedinjenja detektovano u dva različita doba.

Činjenica da organski profil reke podleže sezonskim promenama, a da one mogu da prouzrokuju i stvaranje različitih profila prilikom oksidacije rečne vode može imati uticaj na dalji tretman u postrojenju za preradu voda. Konstituenti poput nekih ugljovodonika i masnih kiselina koji možda mogu pripadati i prirodnom fonu su uglavnom prisutni u svim uzorcima.

4.3. Sorpciono ponašanje herbicida na geosorbentima

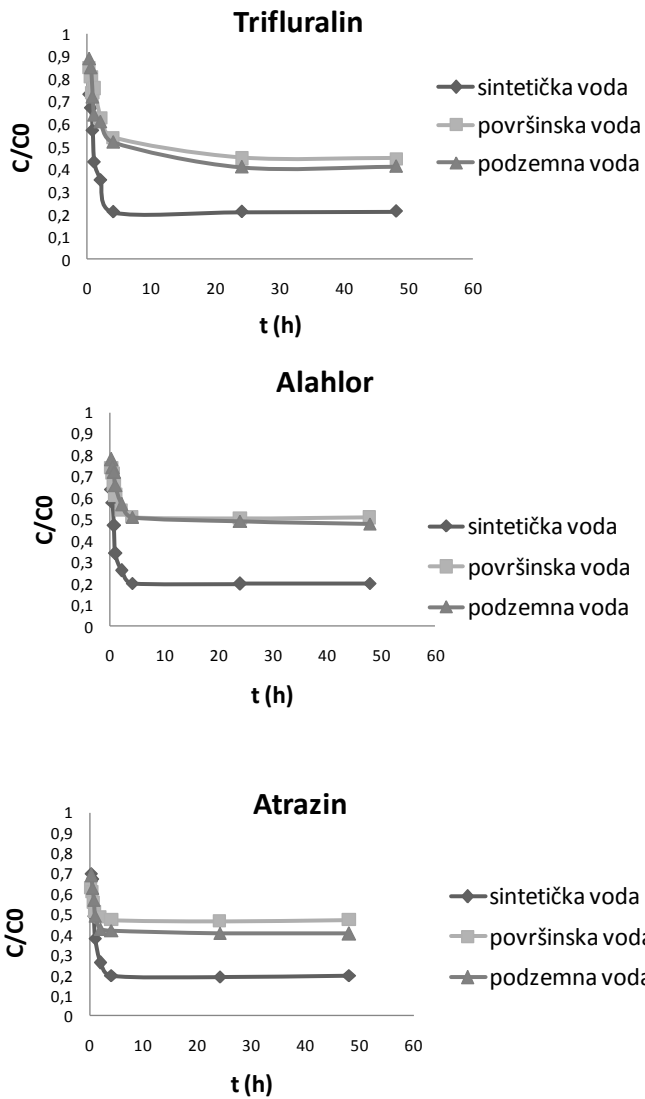
4.3.1. Rezultati šaržnih sorpcionih testova na sedimentima

Eksperimenti sorpcije za ispitivane herbicide su izvedeni na jednom prirodnom, dunavskom (D) i jednom model sedimentu (M) u tri vodena matriksa: sintetičkoj, površinskoj i podzemnoj vodi.

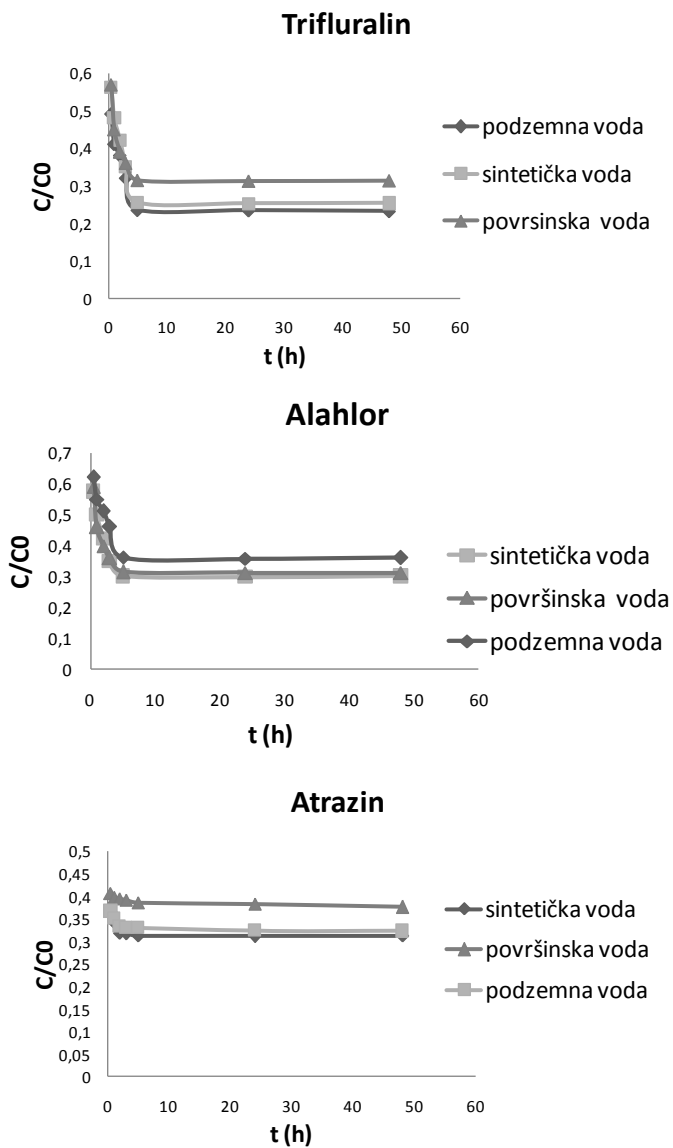
4.3.1.1. Ispitivanje vremena uravnotežavanja

Pre postavke eksperimenata za određivanje ravnotežnih parametara ispitano je vreme za uspostavljanje ravnoteže na osnovu preliminarnih eksperimenata kinetike koji su trajali 48 h. Rezultati su prikazani na slikama 8 i 9.

Na osnovu rezultata predstavljenih na slici 8 je odlučeno da se eksperimenti za određivanje ravnotežnih parametara rade 24 h na dunavskom sedimentu pošto već nakon 5 h nije bila primećena dalja promena koncentracije ksenobiotika. Na osnovu predstavljenih rezultata za model sediment, za trifluralin je odabrano vreme od 5 h, za alahlor 48 h, a za atrazin 24 h kako bi se rasporedilo opterećenje radom u laboratoriji. Slična vremena za ispitivanje sorpcionog ponašanja u opsegu 3h i 48h koriste i drugi autori (*Ling i sar., 2006; Yang i sar., 2011a; Qi i sar., 2014*).



Slika 8. Kinetika sorpcije ispitivanih herbicida (početna koncentracija herbicida $C_0 = 100 \mu\text{g/l}$, masa sedimenta = 5 g) na D sedimentu u tri vodena matriksa tokom 48 h

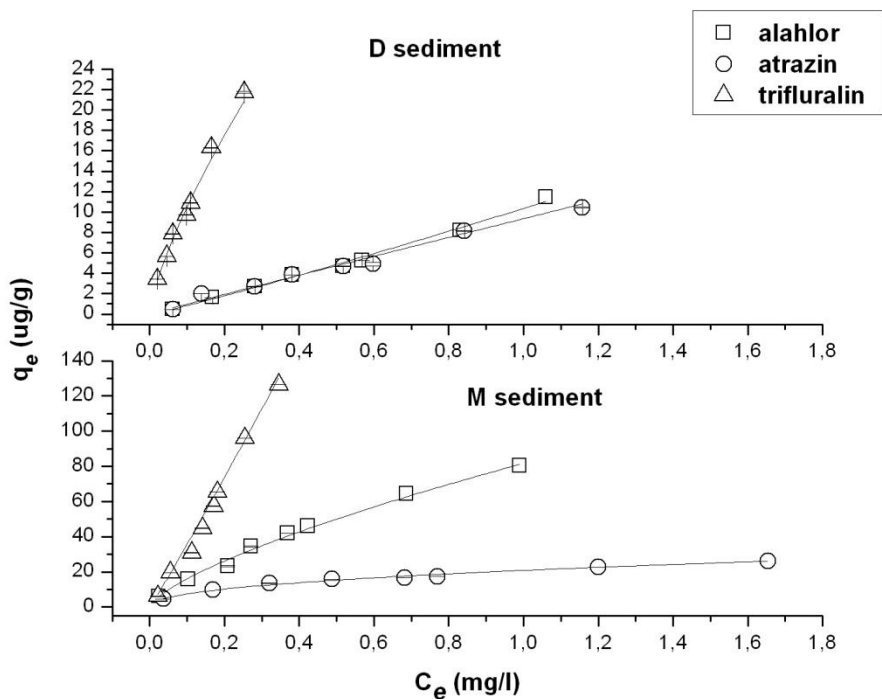


Slika 9. Kinetika sorpcije ispitivanih herbicida (početna koncentracija herbicida, $c_0 = 100 \mu\text{g/l}$, masa sedimenta, $m = 0,5 \text{ g}$) na M sedimentu u tri vodena matriksa tokom 48 h

4.3.1.2. *Ravnotežni sorpcioni parametri za sediment*

Sorpciono ponašanje herbicida u sintetičkom matriksu

Sorpcione izoterme tri ispitivana herbicida na sedimentima u sintetičkom vodenom matriksu su prikazane na slici 10. Rezultati dobijeni za ovaj matriks su posebno izdvojeni zbog nemogućnosti direktnog poređenja sa rezultatima u prirodnim matriksima usled značajnih razlika u elektroprovodljivosti (2470 $\mu\text{S}/\text{cm}$ u sintetičkom matriksu u odnosu na 384 i 345 $\mu\text{S}/\text{cm}$, za površinsku i podzemnu vodu, redom) koje bi mogle izazvati različito ponašanje usled efekta izoljavanja u sintetičkom matriksu. Na slikama su predstavljene srednje vrednosti za svaku tačku sorpcione izoterme sa standardnom devijacijom (q_e i C_e su ravnotežne koncentracije u čvrstoj i vodenoj fazi).



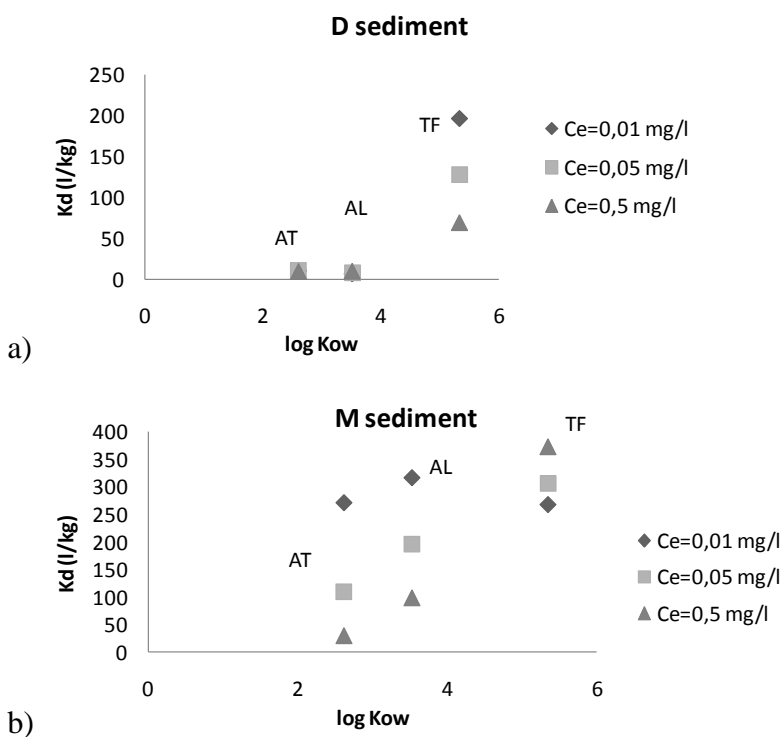
Slika 10. Sorpcione izoterme ispitivanih herbicida u koncentracionom opsegu 0,1-2,0 mg/l na sedimentima u sintetičkom matriksu

Na osnovu rezultata predstavljenih na slici 10 se može uočiti da izoterme uglavnom imaju konkavan oblik, a to znači da pripadaju L-tipu ($n < 1$). Ispitivani herbicidi su u sintetičkom vodenom matriksu dali nelinearne izoterme ($n = 0,442-0,972$), osim u slučaju trifluralina na M sedimentu ($n = 1,085$) i alahlor na D sedimentu ($n = 1,089$) (slika 10). Dobijene vrednosti Frojndlihovih konstanti K_F i n , i koeficijenata korelacije ($R^2 = 0,930-0,998$) za ispitivane sedimente su date u tabeli P II-1. Imajući u vidu činjenicu da direktno poređenje K_F vrednosti nije moguće, izračunati su koeficijenti raspodele (K_d) za tri odabrane ravnotežne koncentracije $C_e = 0,01; 0,05; 0,5$ mg/l, koristeći jednačine 4 i 6. Ravnotežne koncentracije, računate kako bi se pokrio širok opseg koncentracija ispitivanih herbicida u vodi, su bile manje od 10% rastvorljivosti za atrazin i alahlor, i 0,4%, 2,2% i 22% rastvorljivosti za 0,01; 0,05; 0,5 mg/l za trifluralin, redom. Dobijene K_d vrednosti herbicida u sintetičkom matriksu (6,9 – 373,7 l/kg) u ovoj tezi su slične ili pak i veće u odnosu na K_d vrednosti herbicida u dejonizovanoj vodi, dobijenih u radovima drugih autora (*Oliveira i sar., 2001; Rojas i sar., 2014*) koje su predstavljene u opštem delu (*poglavlje 2.2.1.1., tabela 4*). Na primer, pomenuti autori su dobili opseg K_d vrednosti za atrazin od 0,51 – 50,5 l/kg za zemljišta i različite biosorbente sa sadržajem organskog ugljenika (OC) u opsegu od 0,73-49,28% i računatim K_d za koncentraciju od 200 $\mu\text{g/l}$ i 1000 $\mu\text{g/l}$. Za ispitivani opseg C_e od 0,01 mg/l do 0,5 mg/l vrednosti K_d za atrazin, u ovoj tezi, su iznosile od 9,4 do 271,4 l/kg za opseg OC od 1,20 do 2,20%. Za alahlor, u pomenutoj literaturi K_d vrednosti su u opsegu od 35,3 – 46,3 l/kg za zemljište i različite biosorbente, dok se u ovoj tezi, dobijene vrednosti za sedimente kreću od 6,9 do 316,5 l/kg. Za trifluralin (početna koncentracija 1 mg/l) opseg K_d vrednosti iznosi 133 – 886 l/kg u pomenutoj literaturi, dok su dobijene vrednosti za dunavski i model sediment u ovoj tezi u opsegu od 69,8 do 373,7 l/kg .

Na osnovu sorpcionih izotermi (slika 10) može se zaključiti da je sorpciono ponašanje atrazina i alahlor na D sedimentu slično, u odnosu na ponašanje trifluralina koji pokazuje veći afinitet prema ovom sorbentu u odnosu na druga dva jedinjenja, dok kod sedimenta M postoje razlike koje prate hidrofilnost ispitivanih ksenobiotika.

Što se tiče sorpcionog ponašanja herbicida na M sedimentu, afiniteti ispitivanih jedinjenja prema datom sorbentu rastu od najhidrofilnijeg (atrazin) ka najhidrofobnijem (trifluralin) jedinjenju na srednjoj (0,05 mg/l) ($K_d = 110,6-307,3$ l/kg) i višoj koncentraciji (0,5 mg/l) ($K_d = 30,6-373,7$ l/kg), dok na sasvim niskoj koncentraciji od 0,01 mg/l nema razlike ($K_d = 268,0-316,5$ l/kg). Ovakvi rezultati ukazuju na činjenicu da vrste interakcija nisu iste na oba sorbenta što je uslovljeno njihovim osobinama, kao i osobinama supstanci.

Na slici 11a i b predstavljene su promene vrednosti K_d sa hidrofobnošću herbicida sa ciljem da se pokaže uticaj hidrofobnih karakteristika molekula na njihovu sorpciju na sedimentima. Uočava se da na dunavskom sedimentu nema korelacije, odnosno alahlor i atrazin, bez obzira na različit log K_{OW} imaju slične vrednosti, dok je na model sedimentu ona prisutna pri $C_e = 0,05$ mg/l i 0,5 mg/l, a na koncentracionom nivou od 0,01 mg/l ona izostaje. Razlike u ponašanju molekula mogu biti posledica osobina samih jedinjenja. Ispitivani herbicidi se razlikuju po svojim donorsko-akceptorskim osobinama (tabela 8). Alahlor i trifluralin su akseptori elektrona, dok je atrazin i akceptor i donor elektrona. Moguće je da atrazin zbog svojih donorsko-akceptorskih osobina, odnosno mogućnosti da na više načina stupa u interakcije, pokazuje veći sorpcioni kapacitet na dunavskom sedimentu i blisku vrednost alahloru koji je samo akceptor elektrona, kao i trifluralin. Razlike u kvalitetu organske materije koje su prisutne u sedimentima takođe mogu da utiču na sorpciono ponašanje, pa se primećen trend kod sedimenta Dunava ne može uočiti kod model sedimenta koji ima drugačiji sastav i u pogledu organske i neorganske materije. U njegovom slučaju dolazi do odstupanja za trifluralin i to pri samo niskoj koncentraciji od 0,01 mg/l.



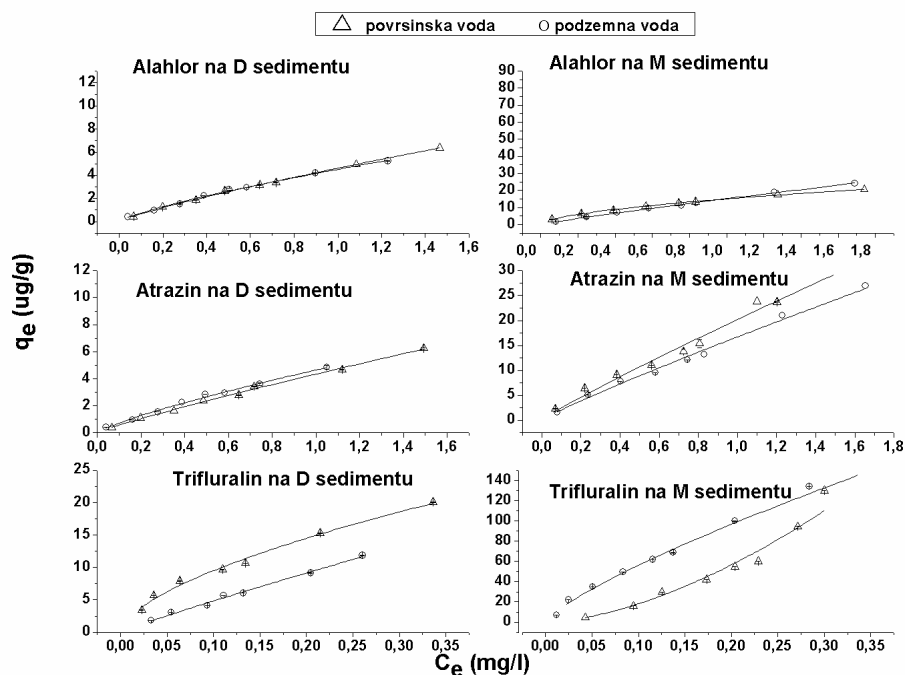
Slika 11. Promena K_d vrednosti herbicida sa njihovim $\log K_{OW}$ vrednostima u sintetičkom vodenom matriksu na a) D sedimentu i b) M sedimentu

Kragulj (2013) je ispitivala sorpciju trihlorbenzena i PAH (naftalen, fluoranten, fenantren i piren) na dunavskom sedimentu pri čemu je zaključeno da $\log K_{OC}$ raste sa porastom hidrofobnosti molekula izraženom preko $\log K_{OW}$ (3,36 – 5,12). Utvrđeno je da koeficijent korelacije iznosi $R^2 = 0,914$ i dobijene $\log K_{OC}$ vrednosti rastu u nizu: naftalen < 1,2,4-trihlorbenzen < 1,2,3-trihlorbenzen < fenantren < piren < fluoranten, što je u skladu sa hidrofobnošću molekula. Pozitivna korelacija ukazuje da sa porastom hidrofobnosti molekula raste i afinitet sorpcije. Ukoliko se uporedi promena $\log K_{OC}$ vrednosti, dobijenih u eksperimentalnom radu u ovoj tezi, za dunavski i model sediment (rezultati nisu prikazani) sa $\log K_{OW}$ ispitivanih herbicida, dolazi se do sličnih zaključaka kao i u slučaju kada se porede K_d vrednosti. Promena

K_{OC} (K_d) ne prati hidrofobnost molekula. Mogući uzrok ovakvog neslaganja rezultata sa rezultatima Kragulj (2013) je verovatno u osobinama jedinjenja. Ispitivani trihlorbenzeni i PAH su isključivo donori elektrona, dok je u ovom radu atrazin jedini koji pored akceptorskih ima i donorske osobine, ali i najniži log K_{OW} (2,61) koji nije pokriven opsegom vrednosti jedinjenja u radu autora Kragulj (2013).

Sorpciono ponašanje herbicida u prirodnim matriksima

Sorpcione izoterme tri ispitivana herbicida na sedimentima u površinskoj i podzemnoj vodi su prikazane na slici 12. Na slici su predstavljene srednje vrednosti dva određivanja za svaku tačku sorpcione izoterme sa standardnom devijacijom (q_e i C_e su ravnotežne koncentracije u čvrstoj i vodenoj fazi). Dobijene vrednosti Frojndlihovih konstanti K_F i n , i koeficijenata korelacije ($R^2 > 0,979-0,998$) za ispitivane sedimente su dati u prilogu, u tabeli P II-1.



Slika 12. Sorpcione izoterme herbicida u koncentracionom opsegu 0,1-2,0 mg/l na ispitivanim sedimentima u površinskoj i podzemnoj vodi

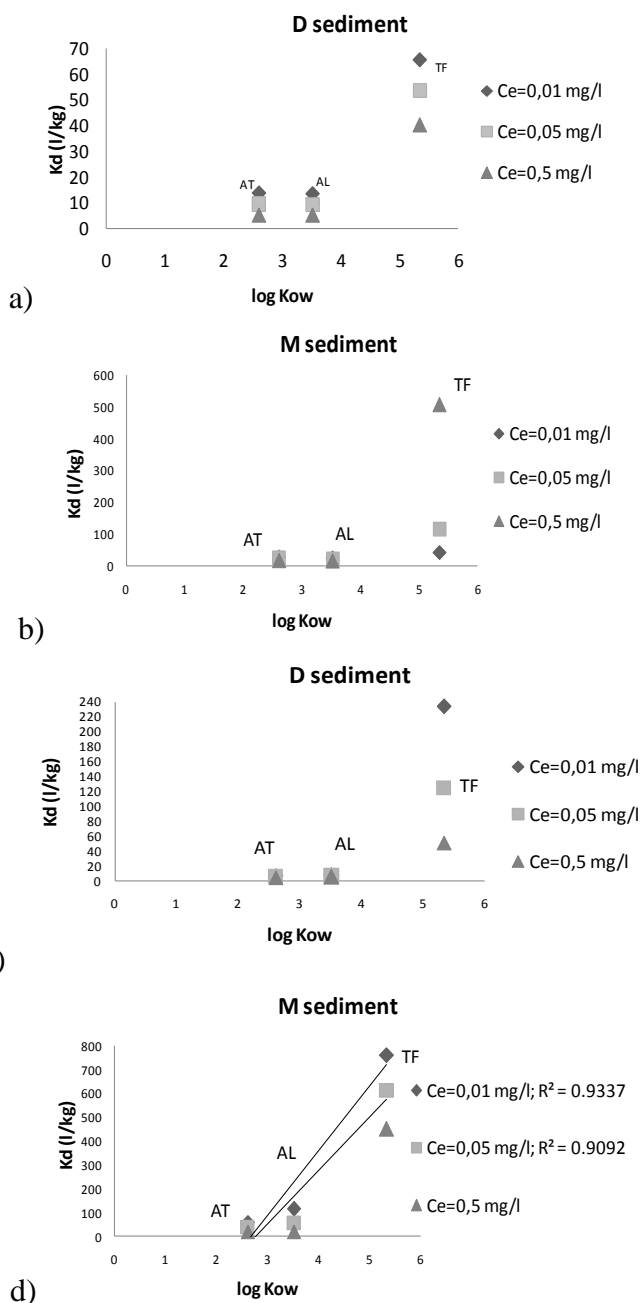
Ispitivani herbicidi u obe prirodne vode, dali su nelinearne izoterme ($n = 0,555-0,904$). U slučaju trifluralina na M sedimentu u površinskoj vodi dobijen je $n = 1,639$.

Dobijeni poredak nelinearnosti (vrednosti n) za D sediment je bio sledeći: TF, podzemna voda (0,610) > TF, sintetička voda (0,736) > ATR, površinska voda (0,754) > AL, površinska voda (0,759) > AL, podzemna voda (0,855) > TF, površinska voda (0,875) > ATR, podzemna voda (0,904) > ATR, sintetička voda (0,972).

U slučaju M sedimenta nelinearnost raste u sledećem nizu: ATR, sintetička voda (0,442) < AL, podzemna voda (0,555) < AL, sintetička voda (0,704) < ATR, podzemna (0,739) < TF, podzemna voda (0,866) < ATR, površinska voda (0,885) < AL, površinska voda (0,898).

Najveće razlike u sorpcionom ponašanju u dve vode su izražene kod najhidrofobnijeg jedinjenja, trifluralina, na oba sedimenta, dok u sorpciji atrazina i alahlora u površinskoj i podzemnoj vodi nisu postojale značajnije razlike u sorpcionom ponašanju na sedimentima (slika 12). Generalno, najveće K_d vrednosti su dobijene za trifluralin, dok su K_d vrednosti za atrazin i alahlor bile veoma slične ili pak veće za atrazin. Na slici 13 a, b, c, d su predstavljene promene $\log K_{OW}$ vrednosti sa dobijenim K_d vrednostima.

Može se zaključiti da i ovde postoji ponašanje slično onome koje je dobijeno u sintetičkom matriksu za dunavski sediment i da bez obzira na različite vrednosti K_{OW} za atrazin i alahlor, K_d vrednosti ne koreliraju sa njima, verovatno usled specifičnih interakcija ksenobiotika i sedimenta. Karakteristično je da je isti efekat u prirodnim vodenim matriksima sada primećen i na model sedimentu što nije bio slučaj u sintetičkom vodenom matriksu.



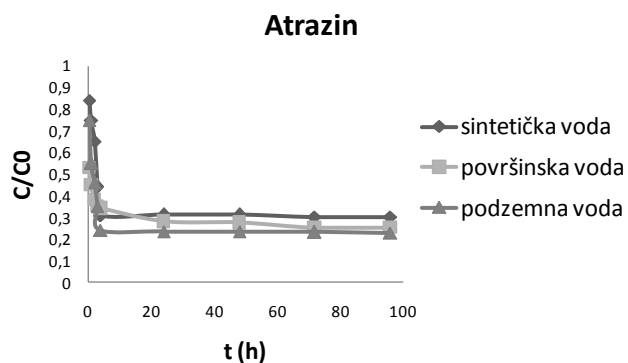
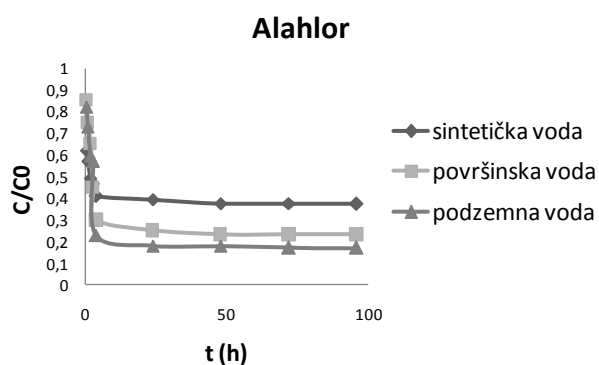
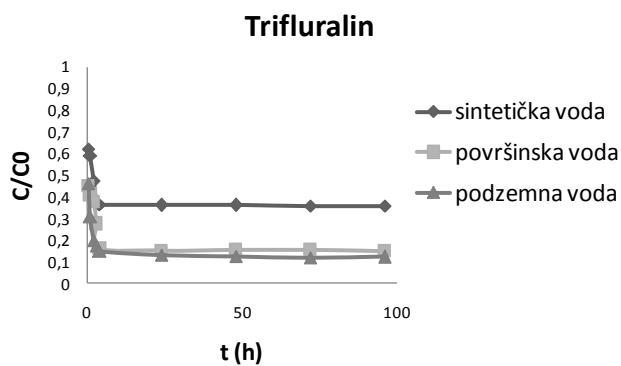
Slika 13. Promena K_d vrednosti herbicida sa njihovim $\log K_{ow}$ vrednostima na a) D i b) M sedimentima u površinskoj vodi i na c) D i d) M sedimentima u podzemnoj vodi

4.3.2. Rezultati šaržnih sorpcionih testova na organoglinama

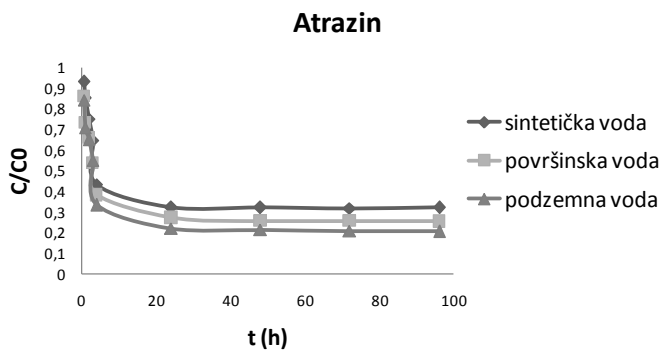
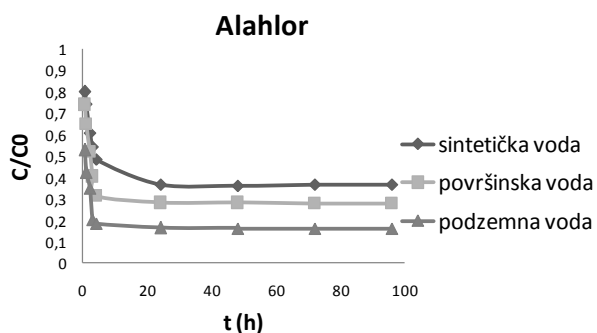
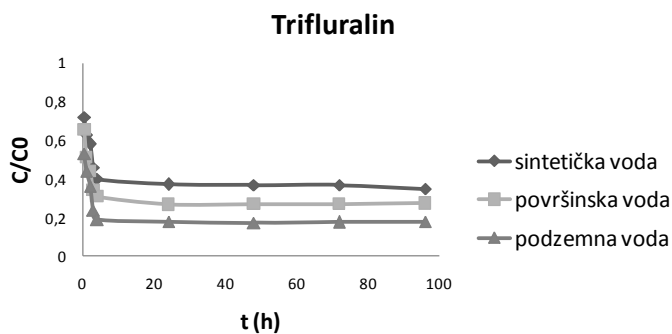
Eksperimenti sorpcije za ispitivane herbicide su izvedeni na dvema organski modifikovanim glinama, tetrametilamonijum-bentonitu (TMA-B) i tetrametilamonijum-kaolinitu (TMA-K) u tri vodena matriksa: sintetičkoj, površinskoj i podzemnoj vodi.

4.3.2.1. *Ispitivanje vremena uravnotežavanja*

Pre postavke sorpcionih eksperimenata bilo je potrebno utvrditi vreme za uspostavljanje sorpciono-desorpcione ravnoteže, što je urađeno u šaržnim eksperimentima koji su trajali 96 h. Rezultati tih eksperimenata su predstavljeni na slikama 14 i 15 za TMA-B i TMA-K, redom. Kod alahlora i trifluralina pojava ravnoteže se uočava nakon 24 h. Daljom proverom nakon 48 h, 72 h i 96 h nisu uočene promene u ravnotežnoj koncentraciji ova dva herbicida, pa je shodno tome odabrano vreme za uravnotežavanje od 24 h. U slučaju atrazina odabrano vreme trajanja eksperimenata za određivanje ravnotežnih parametara je bilo 48 h.



Slika 14. Kinetika sorpcije ispitivanih herbicida (početna koncentracija herbicida $c_0 = 100 \mu\text{g/l}$, masa organogline, $m=1 \text{ g}$) na TMA-B u tri vodena matriksa tokom 96 h

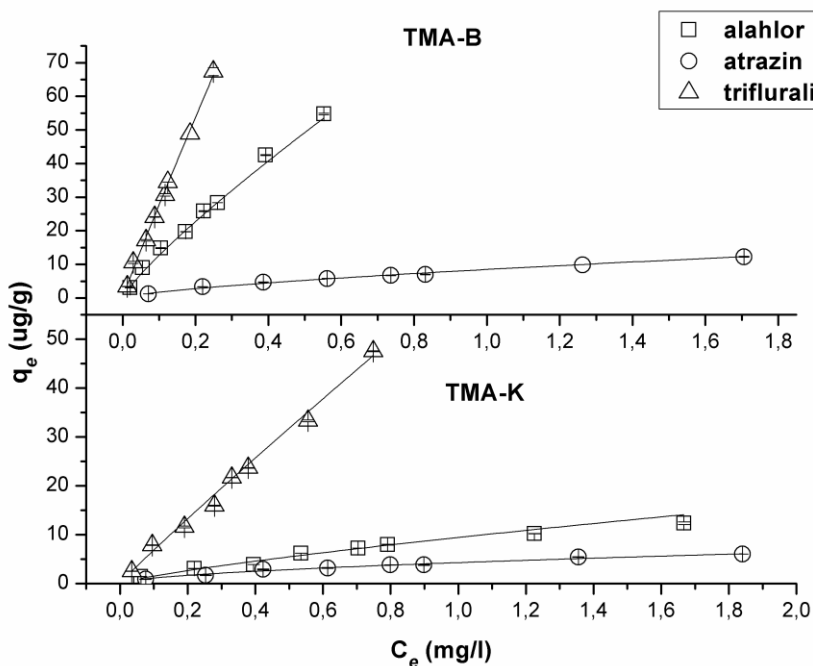


Slika 15. Kinetika sorpcije ispitivanih herbicida (početna koncentracija herbicida $c_0 = 100 \mu\text{g/l}$, masa organogline, $m=1 \text{ g}$) na TMA-K u tri vodena matriksa tokom 96 h

4.3.2.2. *Ravnotežni sorpcioni parametri za organogline*

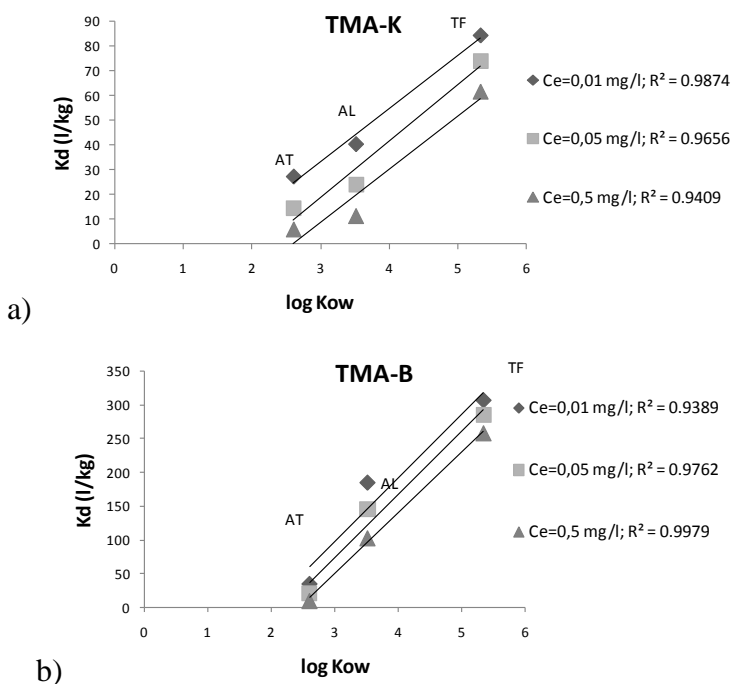
Sorpciono ponašanje herbicida u sintetičkom vodenom matriksu

Sorpcione izoterme za odabrana organska jedinjenja na TMA-B i TMA-K u sintetičkom matriksu su prikazane su na slici 16. Date su srednje vrednosti dva određivanja za svaku tačku sa standardnom devijacijom. Dobijeni parametri sorpcije prema Frojndlihovom modelu kao i koeficijenti korelacije ($R^2 = 0,982-0,999$) su dati u tabeli P II-1 u prilogu. Izračunate su i K_d vrednosti za tri ravnotežne koncentracije (0,01; 0,05 i 0,5 mg/l) (tabela P II-1). Nelinearnost se nalazi u opsegu od 0,601 do 0,957. Veća nelinearnost se javlja na TMA-K koji sadrži 0,14% OC nego na TMA-B koji ima znatno veći sadržaj organskog ugljenika (4,92% OC) što bi moglo ići u prilog hipotezi da mineralna frakcija ima značajan uticaj na sorpciju herbicida.



Slika 16. Sorpcione izoterme ispitivanih herbicida u koncentracionom opsegu 0,1-2,0 mg/l na organoglinama u sintetičkom vodenom matriksu

Sorpcija organskih jedinjenja na organoglinama je najizraženija za najhidrofobniji herbicid – trifluralin (slika 16). Alahlor i atrazin pokazuju slične sorpcione kapacitete na TMA-K, dok je na TMA-B glini, sorpcija izraženija za alahlor u odnosu na atrazin. Sa povećanjem hidrofobnosti molekula ($\log K_{OW}$), K_d raste u nizu: atrazin < alahlor < trifluralin (tabela P II-1 u prilogu). Na slici 17 a i b je predstavljena promena izmerenih K_d vrednosti herbicida sa hidrofobnošću molekula izraženom preko $\log K_{OW}$ na dvema organoglinama. Pozitivna korelacija za sva tri jedinjenja pri svim C_e nivoima upućuje na mogućnost izraženog uticaja hidrofobnih karakteristika molekula na afinitet sorpcije na organoglinama i jasno odsustvo efekata koji su primećeni na sedimentima, a za koje je postulirano da su posledica različitih donorsko-akceptorskih osobina ksenobiotika.



Slika 17. Promena K_d vrednosti herbicida sa njihovim $\log K_{OW}$ vrednostima u sintetičkom vodenom matriksu

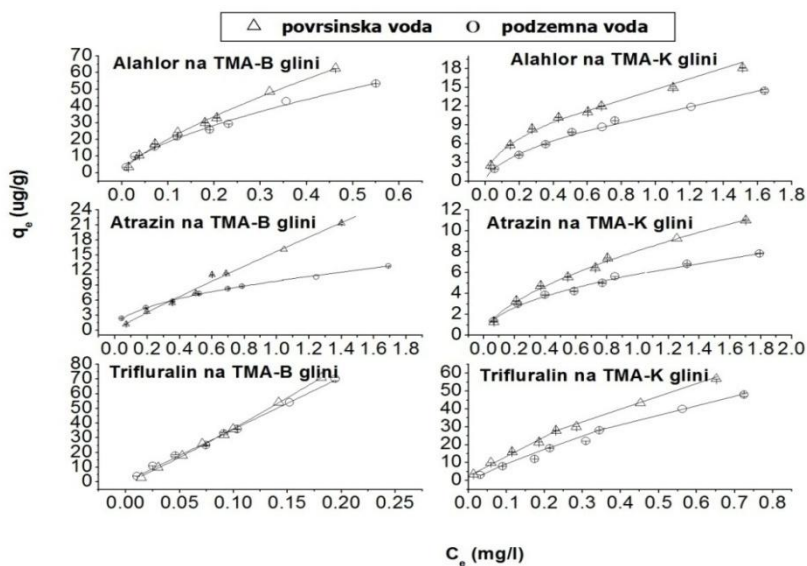
Nelinearne izoterme za atrazin i alahlor (tabela P II-1 u prilogu), ukazuju da su pored raspodele bitne i druge interakcije u ukupnoj sorpciji na organski modifikovanim glinama. Organski katjon kao oblik organske materije na mineralnoj površini gline je značajan sorptivni medijum, pa se može pretpostaviti da (Alkaram i sar., 2009) centri koji su nosioci parcijalnog negativnog naelektrisanja na molekulima herbicida imaju tendenciju vezivanja za njega. Mehanizam koji se pretpostavlja jesu interakcije između elektron-akceptorskih grupa atrazina i alahlora sa elektropozitivnim katjonom organski modifikovanih glina što se može objasniti i većim brojem specifičnih interakcija alahlora i atrazina u odnosu na trifluralin (tabela 23).

Sorpciono ponašanje herbicida u prirodnim matriksima

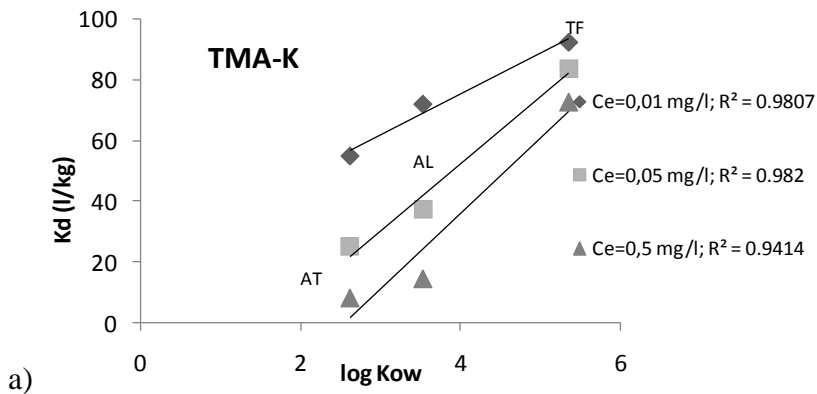
Sorpcione izoterme ispitivanih herbicida na organoglinama u površinskom i prirodnom matriksu (slika 18) jasno ukazuju na veće vrednosti za q_e koje su izmerene u sličnom opsegu ravnotežnih koncentracija ispitivanih herbicida na TMA-B u odnosu na TMA-K, ali i na razlike koje se javljaju između prirodnih matriksa kada se koristi isti sorbent. One se ispoljavaju pri višim ravnotežnim koncentracijama.

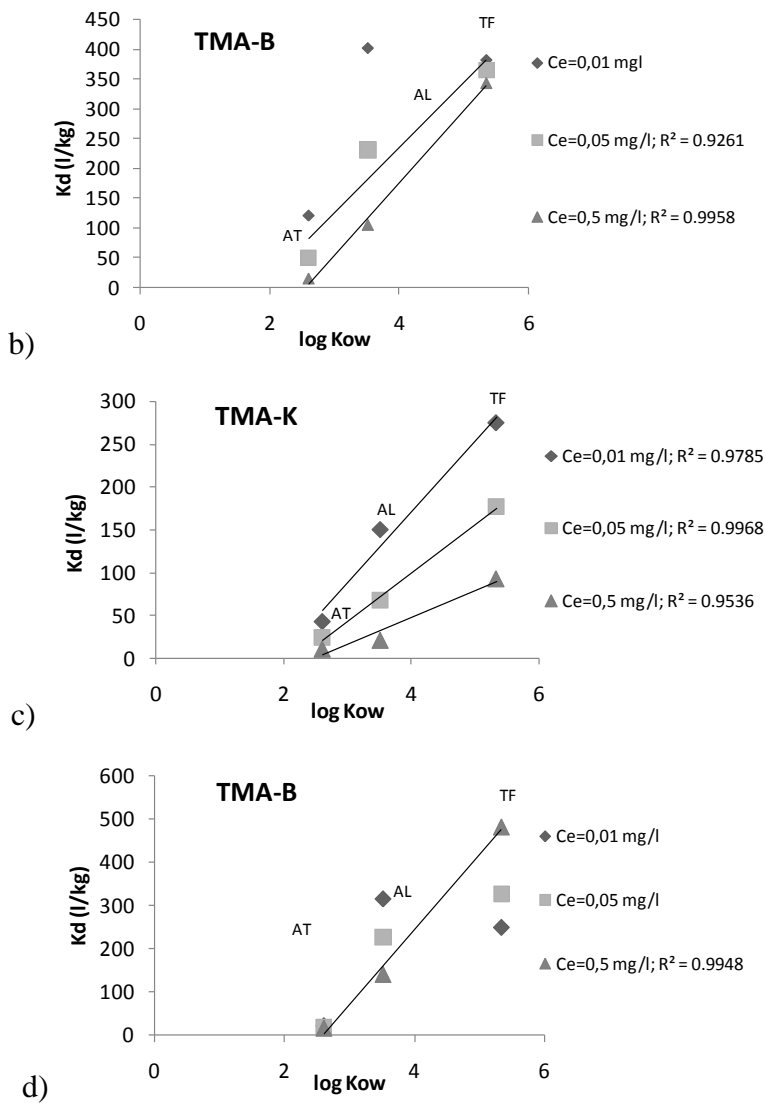
Promena K_d vrednosti sa log K_{OW} vrednostima jedinjenja prikazana je na slikama 19 a, b za TMA-K i TMA-B, redom u površinskoj vodi, i 19 c i d za TMA-K i TMA-B, redom u podzemnom matriksu.

Vrednosti K_d su rasle sa porastom log K_{OW} vrednosti herbicida na TMA-K u oba prirodna matriksa (slika 19 a i c). Kada je u pitanju TMA-B, rast K_d vrednosti sa rastom log K_{OW} (slika 19 b i d) vrednosti uočava se u površinskom matriksu pri $C_e = 0,05$ mg/l i 0,5 mg/l, i podzemnom matriksu pri najvećoj ravnotežnoj koncentraciji $C_e = 0,5$ mg/l, što znači da prirodni matriks ima moć da utiče na interakcije ksenobiotika sa određenim sorbentom i da je taj uticaj izraženiji ukoliko je koncentracija ksenobiotika niža. Može se pretpostaviti da je uloga rastvorenog organskog ugljenika u tom procesu važna zbog mogućnosti solubilizacije i/ili kompeticije sa ksenobioticima koje obe doprinose smanjenoj količini adsorbovane supstance.



Slika 18. Sorpcione izoterme herbicida u koncentracionom opsegu 0,1-2,0 mg/l na ispitivanim organoglinama u površinskoj i podzemnoj vodi



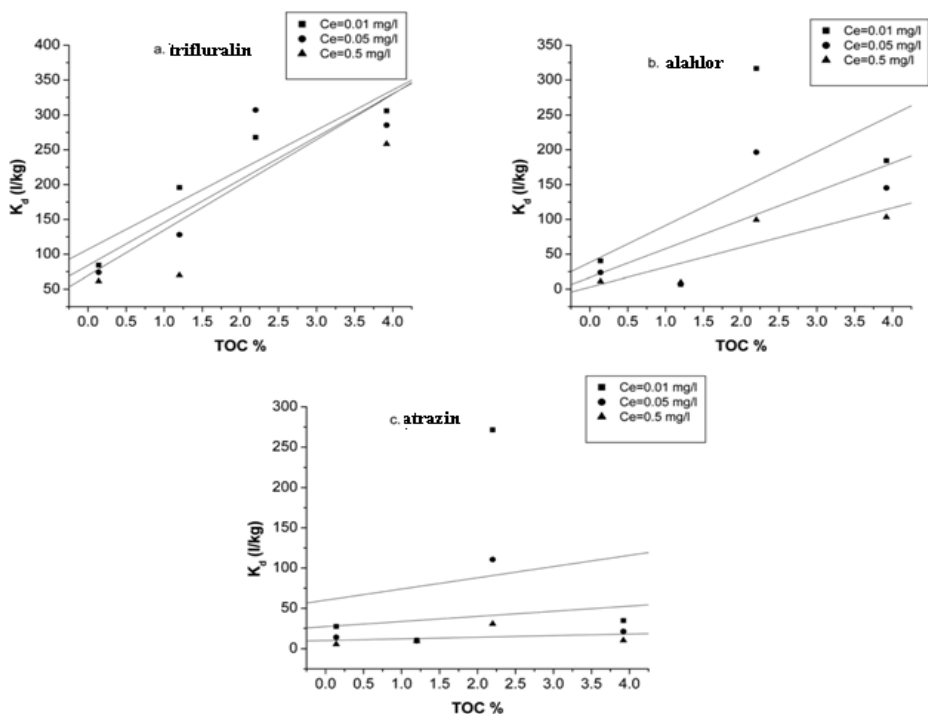


Slika 19. Promena K_d vrednosti herbicida sa njihovim $\log K_{ow}$ vrednostima na a) TMA-K i b) TMA-B u površinskoj vodi i na c) TMA-K i d) TMA-B u podzemnoj vodi

4.3.3. Uticaj karakteristika geosorbenata na sorpciono ponašanje herbicida

Izvršeno je koreliranje sorpcionih koeficijenata (K_d) sa sadržajem TOC u sorbentima. Na slici 20 su prikazane korelacije dobijene u sintetičkom matriksu. Korelacija između K_d vrednosti i sadržaja TOC ($R^2 = 0,886$) je bila prihvatljiva jedino u slučaju trifluralina i sintetičkog vodenog matriksa pri najnižem koncentracionom nivou (0,01 mg/l). Odsustvo jasne linearne korelacije između K_d i %TOC upućuje na moguću važnost interakcija mineralne faze i herbicida.

Koeficijenti korelacije za ostale slučajeve su prikazani u prilogu, u tabeli P III-1. Nedostatak jasne linearne korelacije može biti posledica različite prirode TOC u različitim uzorcima sorbenata (samo organogline imaju TOC iste strukture), kao i doprinosa mineralne faze sorpciji. Poređenjem sedimenata međusobno kao i organoglina međusobno dolazi se do zaključka da povećanje sadržaja TOC povećava vrednost K_d za oba tipa sorbenata. Literatura ukazuje da sva tri herbicida mogu formirati vodonične veze sa sorbentima. Hidrofilne grupe u strukturi alahloru mogu imati afinitet za H-vezivanje sa elektropozitivnim funkcionalnim grupama na površini glina (Rojas i sar., 2013) i/ili za H-veze sa O- i N-funkcionalnim grupama koje se nalaze na makromolekulima HS (Loffredo i Senesi, 2006). U slučaju atrazina, postoji mogućnost H-vezivanja između polarnih grupa (C=O, OH) prisutnih na površini sorbenata i N atoma u atrazinovom prstenu (Sun i sar., 2010). Trifluralin, učestvuje u H-vezama preko elektropozitivnih nukleusa funkcionalnih grupa kao što su -OH, -NH, Si-OH ili Al-OH prisutnih na mineralnim česticama sorbenata (Gagne i sar., 2011).



Slika 20. Korelacija između K_d (l/kg) i % TOC za ispitivane herbicide u sintetičkom vodenom matriksu

Na osnovu K_d rezultata dobijenih za istraživane ravnotežne koncentracije, M sediment i TMA-B (2,20% i 3,92% OC) su pokazali najveće K_d vrednosti (30,6 – 373,7 l/kg za M sediment i 10,5 – 306 l/kg za TMA-B). TMA-B ima najveću specifičnu površinu (84,1 cm²/g), najveći sadržaj organskog ugljenika (3,92%), mikropora (0,0324 cm³/g) i azota (0,35%) u svojoj strukturi. Model sediment ima malu specifičnu površinu (1,73 cm²/g) i neznan sadržaj mikropora (0,0006 cm³/g), ali i dalje visok sadržaj organskog ugljenika (2,20%) (manji od TMA-B, ali veći od ostalih sorbenata). Prisustvo kaolinita (20%) u njegovoj strukturi može biti korisno za sorpciju herbicida. Prema preglednom radu *Moyo i sar. (2014)* hidroksilne funkcionalne grupe su najreaktivnije i često učestvuju u raznim hemijskim jednačinama. Kristalna rešetka kaolinita je neutralna

u poređenju sa drugim glinama, i njena dva omotača, koji se sastoje iz Al i Si stvaraju dve različite potencijalne površine za adsorpciju usled prisustva hidroksilnih grupa i Si-O mostova. Kaolinit ima i visok afinitet za organske komponente u poređenju sa ostalim glinama. Literaturni podaci (*Moyo i sar., 2014*) pokazuju da je svega 25% površine kaolinita hidrofilno, dok je ostatak ili neutralan ili hidrofoban. Dodatno, prisustvo treseta može doprineti sorpciji preko prenosa naelektrisanja ili hidrofobnih interakcija između benzenovog prstena herbicida i aromatičnog nukleusa treseta. Međutim, na osnovu dobijenih rezultata ne može se utvrditi jasan doprinos mineralne i organske faze.

U tabeli 23 su predstavljene normalizovane K_d vrednosti pri ispitivanim koncentracijama u odnosu na odgovarajuće vrednosti $\log K_{OW}$. Na taj način može se relativno sagledati uticaj specifičnih elektron-donorsko-akceptorskih ($\pi-\pi$) interakcija (*Wang i sar., 2010*). Dobijeni K_d/K_{OW} odnosi su najveći kod atrazina na svim sorbentima i razlikuju se za red veličine u odnosu na K_d/K_{OW} vrednosti alahlora i trifluralina što znači da atrazin najviše učestvuje u uspostavljanju specifičnih interakcija. Moguć razlog za ovakvo ponašanje je činjenica da atrazin ima i donorske i akceptorske osobine, dok druga dva ksenobiotika imaju samo akceptorske osobine. Ukoliko je ovo razlog za takvo ponašanje to dalje znači da sorbenti imaju izraženije akceptorske nego donorske osobine. Heterociklični prsten atrazina može biti odličan elektron donor. Primeri mogućih elektron-akceptorskih grupa su - COOH, - CHO, - COR koje mogu biti prisutne na površini sorbenata. Moguće je i dodatno formiranje vodonične veze između elektron-deficitarnih atoma hlora i azota atrazina sa elektropozitivnim vodoničnim nukleusom funkcionalnih grupa kao što su -OH, NH, Si-OH, Al-OH, na površini sorbenata (*Sun i sar., 2010*).

U slučaju alahlora K_d/K_{OW} odnosi su veći na TMA-B u odnosu na TMA-K, kod organogлина. Što se tiče sedimenata, veći K_d/K_{OW} odnosi alahlora su uočeni kod M sedimenta u odnosu na D sediment. Alahlor u svojoj strukturi sadrži polarnu C=O grupu koja je elektron deficitarna i samim tim ona može da se veže za -H silanolne grupe prisutne na mineralnoj površini sorbenata, koje su elektron donorske. To znači da i razlike u

mineralnom sastavu sorbenata mogu doprineti u ukupnom sorpcionom ponašanju herbicida. *Sun i sar., 2008* su takođe ukazali na polarne interakcije (uglavnom H-veze) između polarnog 2,4-dihlorfenola i huminskih materija u zemljištu koji je relativno polarnog karaktera zato što se sastoji iz ugljenih hidrata i peptida.

U slučaju trifluralina, EDA su male na sva tri sorbenta što je verovatno posledica visoke hidrofobnosti i tendencije sorbovanja na organskoj materiji sorbenata, što je i dokazano korelacijom K_d sa %TOC. Međutim, trifluralin može da stupa i u vodonične veze sa organskom materijom sorbenata (*Shirzadi i sar., 2008*).

Tabela 23. Specifične interakcije herbicida na sedimentima i organoglinama u sintetičkom vodenom matriksu

<i>Sorbenti</i>	<i>Herbicidi</i>	<i>Sintetička voda</i>		
		<i>K_d/K_{ow}</i>		
		<i>C_e (mg/l)</i>		
		<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>
D sediment	Trifluralin	0,0009	0,0006	0,0003
	Alahlor	0,0021	0,0024	0,0029
	Atrazin	0,0258	0,0245	0,0231
M sediment	Trifluralin	0,0012	0,0014	0,0017
	Alahlor	0,0956	0,0593	0,0300
	Atrazin	0,6662	0,2715	0,0751
TMA-B	Trifluralin	0,0014	0,0013	0,0012
	Alahlor	0,0557	0,0439	0,0312
	Atrazin	0,0852	0,0520	0,0258
TMA-K	Trifluralin	0,0004	0,0003	0,0003
	Alahlor	0,0122	0,0072	0,0034
	Atrazin	0,0670	0,0351	0,0140

U tabeli 24 date su vrednosti K_d/K_{OW} za prirodne matrikse i sedimente. Njihove vrednosti su opet najveće za atrazin, pa alahlor i trifluralin. Izraženije specifične interakcije postoje na model sedimentu u odnosu na dunavski sediment. Može se zaključiti da su K_d/K_{OW} odnosi za trifluralin na D sedimentu, kao i za sva tri herbicida na M sedimentu izraženiji u podzemnom matriksu. To navodi na hipotezu da organske materije iz prirodnog matriksa koje se akumuliraju na česticama sorbenta mogu da intenziviraju donorsku aktivnost sorbenta u određenim slučajevima. Do koje mere se to može ispoljiti i u slučaju kojih ksenobiotika verovatno zavisi od osobina samog sorbenta i afiniteta POM za njega. Atrazin i alahlor su na D sedimentu imali veće K_d/K_{OW} odnose u površinskom matriksu. Razlog za takve specifične interakcije atrazina i alahlora na D sedimentu može biti posledica većeg afiniteta hidrofilnijih organskih materija iz površinske vode prema polarnijim pesticidima i sedimentu na kome se pesticidi sorbuju. U slučaju alahlora može se pretpostaviti da prisustvo donorskih grupa na površini dunavskog sedimenta pospešuje sorpciju u površinskom matriksu.

Tabela 24. Specifične interakcije herbicida na sedimentima u prirodnim matriksima

Sorbenti	Herbicidi	Površinska voda			Podzemna voda		
		K_d/K_{OW}					
		C_e (mg/l)					
		0,01	0,05	0,5	0,01	0,05	0,5
D	Trifluralin	0,0003	0,0002	0,0002	0,0011	0,0006	0,0002
	Alahlor	0,0040	0,0027	0,0016	0,0027	0,0022	0,0015
	Atrazin	0,0336	0,0226	0,0128	0,0169	0,0145	0,0115
M	Trifluralin	0,0002	0,0005	0,0023	0,0035	0,0028	0,0021
	Alahlor	0,0074	0,0063	0,0050	0,0349	0,0170	0,0061
	Atrazin	0,0675	0,0560	0,0430	0,1438	0,0945	0,0518

U tabeli 25 dati su odnosi K_d/K_{OW} za sorpciju ispitivanih herbicida na TMA-B i TMA-K u površinskoj i podzemnoj vodi.

I u površinskoj i podzemnoj vodi dobijene su veće vrednosti K_d/K_{OW} odnosa za sve ispitivane herbicide na TMA-B u odnosu na TMA-K. U površinskoj vodi sa porastom ravnotežnih koncentracija K_d/K_{OW} odnos kod trifluralina ostaje nepromenjen na obe organogline, dok kod atrazina i alahlora on opada sa porastom ravnotežnih koncentracija, što znači da su specifične interakcije dominantnije pri nižim C_e nivoima. U podzemnoj vodi, jedino na TMA-B, K_d/K_{OW} odnosi rastu sa povećanjem C_e nivoa samo u slučaju trifluralina, pa možemo pretpostaviti da je hidrofobni deo POM iz podzemne vode pospešio njegovu sorpciju putem specifičnih interakcija. Kod alahlora i atrazina, udeo specifičnih interakcija u njihovoj sorpciji opada sa porastom C_e nivoa kao i kod površinske vode.

Tabela 25. Specifične interakcije herbicida na organoglinama u prirodnim matriksima

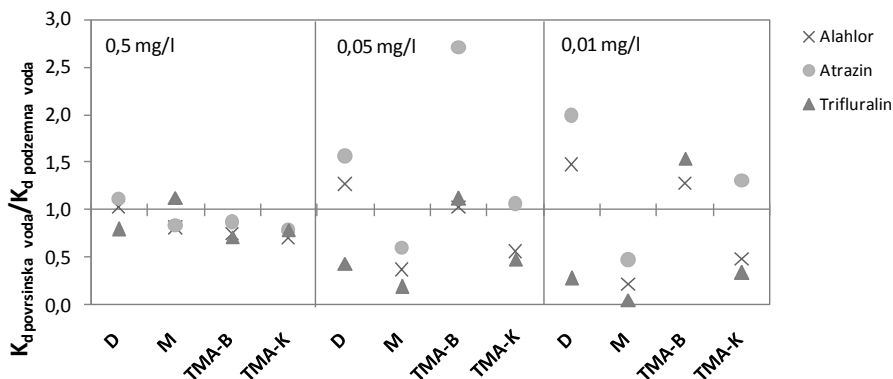
<i>Sorbenti</i>	<i>Herbicidi</i>	<i>Površinska voda</i>			<i>Podzemna voda</i>		
		<i>K_d/K_{OW}</i>					
		<i>C_e (mg/l)</i>					
		<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>	<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>
TMA-B	Trifluralin	0,0017	0,0017	0,0016	0,0011	0,0015	0,0022
	Alahlor	0,1213	0,0697	0,0316	0,0952	0,0684	0,0427
	Atrazin	0,2936	0,1220	0,0349	0,0488	0,0452	0,0403
TMA-K	Trifluralin	0,0004	0,0004	0,0003	0,0013	0,0008	0,0004
	Alahlor	0,0218	0,0113	0,0044	0,0453	0,0201	0,0063
	Atrazin	0,1350	0,0619	0,0204	0,1033	0,0584	0,0258

4.3.4. Uticaj karakteristika vodenih matriksa na sorpciono ponašanje herbicida

Složenost mogućih interakcija polutanata i DOC u sistemu voda-sorbent je veoma dobro poznata (*Börnack i sar.,2001; Worch i sar., 2002*). Generalno, DOC može ili da poveća sorpciju organskih polutanata asociranjem sa sorbentima (formiranje obloga koje povećavaju adsorpciju polutanata) ili da smanji količinu polutanata sorbovanih putem raznih mehanizama (kompeticija ili solubilizacija u prisustvu viška DOC, npr. mobilisanje hidrofobnih komponenata). Ponašanje polarnih komponenata je čak i složenije u zavisnosti od količine i tipa prisutnog POM.

Na slici 21 je prikazan odnos K_d vrednosti u površinskoj vodi i K_d vrednosti u podzemnoj vodi za ispitivane herbicide pri različitim koncentracijama. Može se zaključiti da postoje zavisnosti sorpcionih koeficijenata od tipa matriksa i da su one prisutne pri nižim koncentracijama. Karakterizacija vodenih matriksa je data u odeljku 4.2. “Hromatografabilna” frakcija DOC čini 95,9% za površinsku vodu i 81,1% za podzemnu vodu. Pored činjenice da je relativni sadržaj HS u podzemnoj vodi (48,3%) niži nego u površinskoj vodi (65,1%), LC-OCD analiza je pokazala da je veća apsolutna koncentracija HS prisutna u podzemnoj vodi (2,8 mg/l i 1,9 mg/l u podzemnoj i površinskoj vodi, redom).

Za trifluralin, komponentu sa najvećom $\log K_{OW}$ vrednosti i najnižom rastvorljivosti, odnos K_d površinska voda/ K_d podzemna voda < 1 je zapažen u većini slučajeva (K_d u podzemnoj vodi su veći u 9 slučajeva od ukupno 12). Međutim, pri C_e nivou od 0,5 mg/l model sediment ima veći K_d u površinskoj vodi. Pri 10 – 50 puta nižoj koncentraciji herbicida (0,01 i 0,05 mg/l), povećana sorpcija je zapažena samo na TMA-B.



Slika 21. Odnos K_d površinska voda/ K_d podzemna voda za sorpciju herbicida iz prirodnih voda pri različitim koncentracijama

U slučaju alahlora, pri $C_e = 0,5 \text{ mg/l}$, odnos K_d površinska voda/ K_d podzemna voda je blizu 1 samo u slučaju D sedimenta. Pri 10–50 puta nižim koncentracijama, odnos raste samo za D i TMA-B sorbente. Sorpcioni koeficijenti su veći u podzemnoj vodi u 7 od ukupno 12 slučajeva (K_d površinska voda/ K_d podzemna voda < 1).

U slučaju atrazina, isto sorpciono ponašanje je zapaženo kao i kod alahlora pri najvećem koncentracionom nivou (D sediment je bio jedini koji ima veće K_d vrednosti u površinskoj vodi). Pri nižim koncentracijama, pored D sedimenta, obe organogline imaju veće K_d u površinskoj vodi. M sediment jedini ima veće K_d u podzemnoj vodi. Na kraju, K_d su veći u podzemnoj vodi u 5 od ukupno 12 slučajeva (K_d površinska voda/ K_d podzemna voda < 1).

Može se zaključiti da za supstance sa nižim $\log K_{OW}$ vrednostima, sorpcija za većinu sorbenata biva favorizovana u površinskoj vodi, najverovatnije usled nižeg sadržaja HS kao potencijalnih kompetitora za sorpciona mesta i/ili solubilizacionog efekta koji može biti prisutan u podzemnoj vodi. Na primer, koristeći protočne eksperimente, Amiri i

sar. (2005) su došli do zaključka da akvatične HS smanjuju sorpciju nitrofenola na peščanom akviferu kao posledica formiranja kompleksa sa rastvorenim organskim materijama. Slični efekti se javljaju pri sorpciji piretroida na sedimentu (Delgado-Moreno i sar. 2010).

Detaljnim pregledom dobijenih podataka za najefikasnije sorbente (model sediment i TMA-B), došlo se do zaključka da je TMA-B pokazao najveću efikasnost (tabela 10) za sva tri ispitivana herbicida u površinskoj vodi pri ravnotežnim koncentracijama od 0,01 i 0,05 mg/l, dok su veće K_d vrednosti pri koncentraciji od 0,5 mg/l dobijene u podzemnoj vodi. Može se zaključiti da su solubilizacija pomoću DOC i/ili kompeticija molekulima DOC iz podzemne vode važni pri koncentraciji od 0,05 mg/l i niže (veće K_d u površinskoj vodi) za ovaj „low-cost“ sorbent. Što se tiče model sedimenta, veće K_d vrednosti za alahlor i atrazin su dobijene uvek u podzemnoj vodi bez obzira na koncentraciju. Međutim, kod ovog sorbenta, trifluralin je imao veće K_d u površinskoj vodi samo pri najvećoj koncentraciji nagoveštavajući da se radi o solubilizaciji i/ili kompeticiji sa DOC iz podzemne vode.

Sumarno, rezultati pokazuju različite uticaje tipa i koncentracije rastvorenog organskog ugljenika u vodenoj fazi na sorpciju herbicida, u zavisnosti od primenjenog tipa sorbenta i koncentracionog nivoa sorbata. Najveće K_d vrednosti su dobijene za trifluralin u podzemnoj vodi sa najvećim sadržajem DOC i huminskih supstanci. Međutim, pokazano je da površinski matriks sa manjim sadržajem DOC i huminskih supstanci može pozitivno da utiče na sorpciju alahlora i atrazina, posebno na dunavskom sedimentu i TMA-B. Ovaj zaključak ukazuje da poređenje efikasnosti sorbenata treba sprovoditi u prirodnim matriksima jer sorpcioni koeficijenti variraju u zavisnosti od koncentracije polutanata, tipa i sadržaja DOC.

4.3.5. Sorpciono-desorpciona histereza

Indeksi histereze su izračunati za tri ravnotežne koncentracije ($C_e = 0,01, 0,05$ i $0,5$ mg/l) za svaki par sorpcione i desorpcione izoterme primenom jednačine (7) za sve ispitivane sisteme predstavljene u prethodnim poglavljima. Pozitivna vrednost HI ukazuje na to da histereza postoji, a što je vrednost HI viša, histereza je izraženija.

Sorpciono-desorpciona histereza herbicida na sedimentima

Sintetički vodeni matriks

Na osnovu rezultata histereze koji su predstavljeni u tabeli 26 uočeno je da histereza u sintetičkom matriksu na sedimentima postoji, manje ili više izražena.

U slučaju **dunavskog sedimenta** najizraženija histereza je kod alahlor ($HI = 9,09 - 21,05$) i atrazina ($HI = 10,24 - 11,84$) u odnosu na najhidrofobniji trifluralin ($HI = 0,92 - 1,06$) za sve tri ravnotežne koncentracije (tabela 26). Kod **model sedimenta**, vrednosti HI su manje u odnosu na dunavski sediment i opet najveće za alahlor ($HI = 4,24 - 5,45$), dok je vrednost za atrazin ($HI = 0,56 - 1,39$) manja od onih koje su dobijene za trifluralin ($HI = 1,34 - 2,68$).

Tabela 26. Sorpciono-desorpciona histereza na ispitivanim sedimentima u sintetičkoj vodi

Jedinjenje	Sorbent	Matriks	HI		
			C_e (mg/l)		
			0,01	0,05	0,5
Trifluralin	D	Sintetički	0,92	0,98	1,06
	M	vodeni matriks	2,68	2,05	1,34
Alahlor	D	Sintetički	21,05	14,98	9,09
	M	vodeni matriks	4,24	4,71	5,45
Atrazin	D	Sintetički	11,84	11,16	10,24
	M	vodeni matriks	1,39	1,00	0,56

Sumarno, izraženija histereza za polarnije ksenobiotike, alahlor i atrazin je dobijena na dunavskom sedimentu, što može biti posledica visokog sadržaja mineralne materije u obliku različitih oksida i hidroksida metala (slika 2), koje omogućavaju polarne interakcije (H-veze), kojima u prilog idu i veći K_d/K_{OW} odnosi ova dva herbicida na dunavskom sedimentu. Moguće objašnjenje izraženije histereze trifluralina na M sedimentu su hidrofobne interakcije sa tresetom, mada postoje literaturni podaci i o doprinosu hidrofobnosti kaolinita (Moyo i sar., 2014). Uočljiv je pad indeksa histereze sa porastom ravnotežne koncentracije u većini slučajeva.

Površinska i podzemna voda

Na osnovu rezultata histereze koji su predstavljeni u tabelama 27 i 28, može se zaključiti da je histereza u površinskoj i podzemnoj vodi na sedimentima prisutna u manjoj ili većoj meri.

Količina i kvalitet kako organske tako i mineralne frakcije sedimenata, može da utiče na sorpciono-desorpcionu histerezu.

U slučaju **dunavskog sedimenta**, izraženija histereza je dobijena za polarnija organska jedinjenja, alahlor (4,04 – 8,79) i atrazin (2,62 – 9,13) u odnosu na znatno hidrofobnije jedinjenje, trifluralin, u oba prirodna matriksa (0,19 – 1,36). To znači da se alahlor i atrazin teže desorbuju u odnosu na trifluralin.

Kod **model sedimenta**, u površinskoj vodi, histereza je najizraženija za trifluralin, pa sledi alahlor i tek onda atrazin, dok je u podzemnoj vodi, histereza izraženija za alahlor i atrazin. Vrednosti indeksa histereze su na oba sedimenta niže u podzemnoj (0,11 – 6,93) u odnosu na površinsku vodu (0,59 – 15,22), sem za atrazin pri najnižoj koncentraciji od 0,01 mg/l (9,13).

Tabela 27. Sorpciono-desorpciona histereza na ispitivanim sedimentima u površinskoj vodi

<i>Jedinjenje</i>	<i>Sorbent</i>	<i>Matriks</i>	<i>HI</i>		
			<i>C_e (mg/l)</i>		
			<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>
Trifluralin	D	Površinska voda	0,59	0,73	0,95
	M		15,22	6,80	1,73
Alahlor	D	Površinska voda	8,34	8,52	8,79
	M		14,82	11,89	8,62
Atrazin	D	Površinska voda	8,21	8,43	8,77
	M		5,97	3,15	0,98

Tabela 28. Sorpciono-desorpciona histereza na ispitivanim sedimentima u podzemnoj vodi

<i>Jedinjenje</i>	<i>Sorbent</i>	<i>Matriks</i>	<i>HI</i>		
			<i>C_e (mg/l)</i>		
			<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>
Trifluralin	D	Podzemna voda	0,19	0,58	1,36
	M		0,11	0,47	1,21
Alahlor	D	Podzemna voda	6,93	5,58	4,04
	M		4,67	4,35	3,93
Atrazin	D	Podzemna voda	9,13	5,63	2,62
	M		3,77	2,08	0,65

Sorpciono-desorpciona histereza herbicida na organoglinama

Sintetički vodeni matriks

Rezultati sorpciono-desorpcione histereze na TMA-K i TMA-B u sintetičkom matriksu ukazuju da je ona izražena u slučaju alahlora i atrazina, a da za trifluralin nije dobijena histereza (tabela 29).

Tabela 29. Sorpciono-desorpciona histereza na ispitivanim organoglinama u sintetičkoj vodi

Jedinjenje	Sorbent	Matriks	HI		
			C_e (mg/l)		
			0,01	0,05	0,5
Trifluralin	TMA-B	Sintetički vodeni	-	-	-
	TMA-K	matriks	-	-	-
Alahlor	TMA-B	Sintetički vodeni	1,02	1,11	1,25
	TMA-K	matriks	2,00	1,60	1,13
Atrazin	TMA-B	Sintetički vodeni	3,18	4,43	6,88
	TMA-K	matriks	1,93	1,30	0,63

- negativna vrednost

Za **TMA-B**, veće *HI* vrednosti su dobijene kod atrazina (3,18 – 6,88) u odnosu na alahlor (1,02 – 1,25) dok je za za trifluralin utvrđeno da histereza ne postoji na obe ispitivane organogline. Na **TMA-K** su vrednosti *HI* nešto veće kod alahlora (1,13 - 2,00) nego kod atrazina (0,63 - 1,93). Histereza alahlora je izraženija na TMA-K i pri većim koncentracijama, dok je za atrazin ona izraženija na TMA-B i to pri višim koncentracijama.

Ako se posmatra uticaj koncentracije sorbata na *HI* na **TMA-B** može se uočiti da su i alahlor i atrazin bili lakše desorbovani u oblasti nižih koncentracija što je rezultovalo da indeksi histereze rastu sa porastom koncentracije sorbata što je suprotno u odnosu na sedimente. To znači da su u oblasti nižih ravnotežnih koncentracija, sorbovani molekuli bili lakše desorbovani u poređenju sa desorpcijom pri višim koncentracijama. Uzrok tome može biti da sa porastom koncentracije sorbata, povećani koncentracioni gradijent prouzrokuje da molekuli prodiru dublje u pore TMA-B u kojima ostaju zarobljeni što će rezultovati izraženijom histerezom. U prilog ovoj činjenici ide i skoro pet puta veća BET površina i sadržaj mikropora u odnosu na TMA-K.

Kod **TMA-K** je obrnut slučaj, sličan onome koji je uočen kod sedimenata: molekuli atrazina i alahlora su bili lakše desorbovani u oblasti viših koncentracija, što je rezultovalo da *HI* vrednosti opadaju sa porastom ravnotežnih koncentracija. *Chefetz i sar. (2004)* su histerezu objasnili povećanjem odnosa niskih i visoko energetskih sorpcionih mesta koji vodi do povećanja desorpcije sa povećanjem koncentracije sorbata. Postoji ograničen broj visoko energetskih mesta koja su dostupna i mnoga od njih su popunjena niskim koncentracijama sorbata. Pri većim koncentracijama sorbata, veći broj molekula zauzima niža energetska mesta i zbog toga se lakše desorbuju.

Površinska i podzemna voda

Na osnovu rezultata histereze koji su predstavljeni u tabelama 30 i 31, uočeno je da histereza u površinskoj i podzemnoj vodi na organoglinama postoji, manje ili više izražena kod alahlora i atrazina, a kod trifluralina postoji u maloj meri samo na TMA-K pri nižim koncentracijama i to samo u površinskoj vodi, dok je u podzemnoj izostala. Poređenjem rezultata u tabelama 30 i 31 može se zaključiti da podzemna voda podstiče pojavu histereze u slučaju atrazina na TMA-B sorbentu koji ima veći sadržaj organskog ugljenika, mikropora i veću BET površinu. Histereza je naročito izražena na niskim koncentracijama.

Uticaj matriksa je evidentan i može se pretpostaviti da veliki broj funkcionalnih grupa u DOC, kao što su karboksilne, fenolne i karbonilne omogućavaju interakciju organskih polutanata preko formiranja kompleksa organoglina-polutant, organoglina-DOC ili minerali-DOC pored prisutnih poznatih hidrofobnih interakcija.

Ako se međusobno porede sedimenti sa organoglinama, može se zaključiti da su veći indeksi histereze dobijeni za sedimente. U sintetičkom matriksu trifluralin je pokazao izraženiju histerezu na model sedimentu bogatim tresetom i kaolinom, dok su atrazin i alahlor imali izraženiju histerezu na dunavskom sedimentu, verovatno usled pojave niza različitih interakcija polarnih grupa herbicida i mineralne frakcije sedimenta.

Izučavanjem histereze u prirodnim vodama, došlo se do zaključka da one utiču na indeks histereze koji može značajno da se menja u zavisnosti od tipa matriksa i koncentracije herbicida. Ovi rezultati pokazuju da prilikom procene efikasnosti geosorbenta u slučaju da postoje slične vrednosti ravnotežnih koncentracija herbicida na sorbentu na istoj ravnotežnoj koncentraciji u rastvoru treba u razmatranje uzeti i indeks histereze koji može pokazati specifičnosti u smislu lakoće desorbovanja herbicida u vodenu fazu i trendova koji se javljaju u zavisnosti od promene ravnotežne koncentracije, bez obzira što se radi o prividnom fenomenu koji može biti uzrokovan sporošću procesa.

Tabela 30. Sorpciono-desorpciona histereza na ispitivanim organoglinama u površinskoj vodi

<i>Jedinjenje</i>	<i>Sorbent</i>	<i>Matriks</i>	<i>HI</i>		
			<i>C_e (mg/l)</i>		
			<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>
Trifluralin	TMA-B	Površinska voda	-	-	-
	TMA-K		0,45	0,11	-
Alahlor	TMA-B	Površinska voda	-	0,23	0,98
	TMA-K		1,73	1,62	1,46
Atrazin	TMA-B	Površinska voda	1,70	2,17	2,98
	TMA-K		1,34	1,09	0,77

- negativna vrednost

Tabela 31. Sorpciono-desorpciona histereza na ispitivanim organoglinama u podzemnoj vodi

<i>Jedinjenje</i>	<i>Sorbent</i>	<i>Matriks</i>	<i>HI</i>		
			<i>C_e (mg/l)</i>		
			<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	<i>0,5</i>
Trifluralin	TMA-B	Podzemna voda	-	-	-
	TMA-K		-	-	-
Alahlor	TMA-B	Podzemna voda	-	0,33	1,43
	TMA-K		0,47	1,20	2,21
Atrazin	TMA-B	Podzemna voda	8,34	5,13	2,35
	TMA-K		2,02	2,16	2,37

- negativna vrednost

4.3.6. Rezultati kolonskih sorpcionih testova na sedimentu

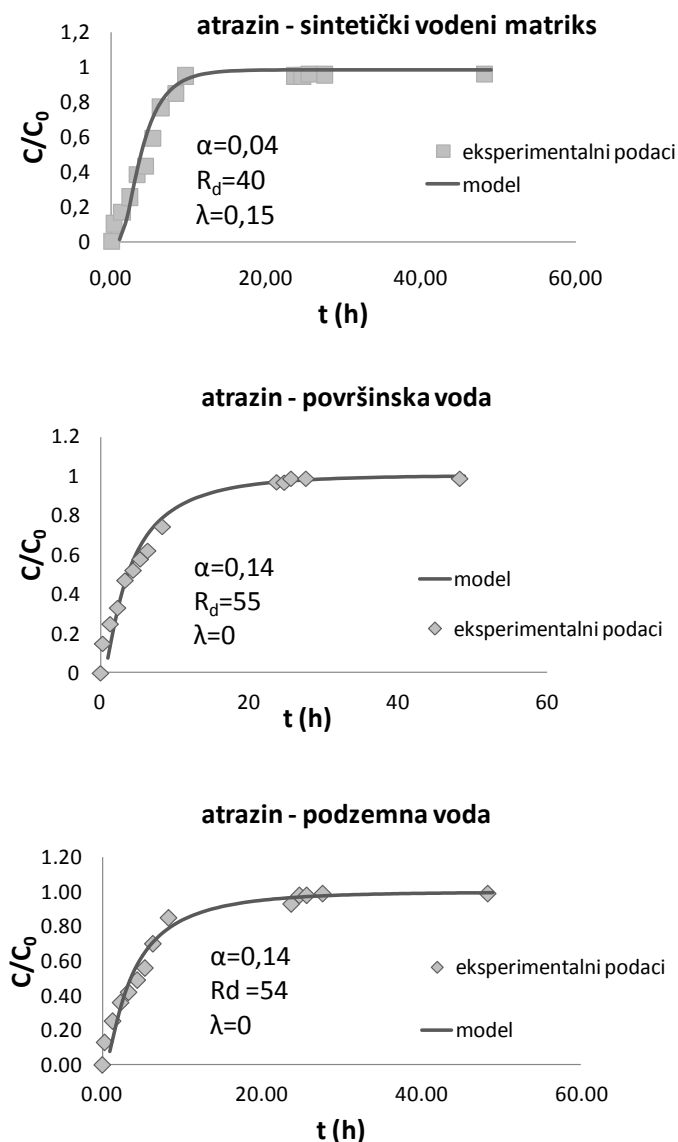
Kolonski test je urađen sa tri vrste matriksa na sedimentu Dunava u cilju dobijanja podataka korisnih za prioritizaciju zagađujućih supstanci koje su ispitivane. Poseban fokus istraživanja u kolonskim uslovima bio je:

- 1) ispitati da li se može uočiti uticaj kvaliteta vodenog matriksa na sorpciono ponašanje odabranih ksenobiotika u uslovima koji su približniji prirodnim od statičkih eksperimenata,
- 2) odrediti koeficijent retardacije (R_d) jedinjenja na osnovu primenjenog modela (*poglavlje 2.2.2.3.*) i uporediti ga sa onim koji se dobija iz statičkih eksperimenata

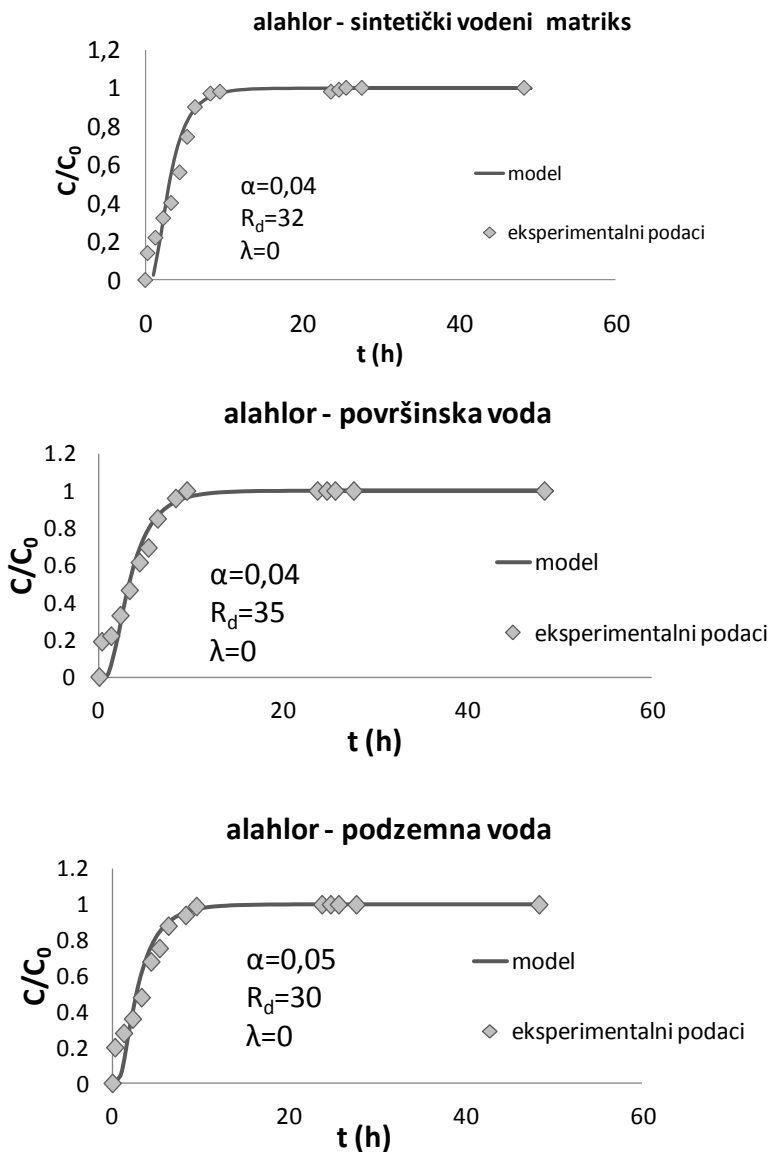
Izmerene krive proboja za herbicide su date na slikama 22 i 23 za atrazin i alahlor, redom i svaki matriks posebno sa podacima dobijenim pomoću modela Transmod (*verzija 2.2, Worch, 2006*). Na njima su predstavljene i vrednosti retardacionog faktora (R_d), disperziviteta (α) i faktora degradacije (*poglavlje 2.2.2.3*). Prvo što se može uočiti je da je u slučaju alahlora i atrazina, u eluatu na kraju eksperimenta detektovano 99% koncentracije atrazina i 100% koncentracije alahlora.

U slučaju trifluralina dolazi do snažne retardacije jer je svega 14% detektovano u eluatu nakon 48h (rezultati nisu predstavljeni grafički). Kako bi se proverio uticaj biodegradacije na razgradnju trifluralina, boca sa rastvorom trifluralina iste koncentracije koja je stajala pored kolone tokom izvođenja eksperimenta proverena je pre i posle eksperimenta, i merenjem je utvrđeno da nema njegove razgradnje. Razlog takvog ponašanja trifluralina je verovatno u snažnim hidrofobnim interakcijama koje su postulirane i u statičkim eksperimentima iz kojih su izračunate izoterme koje pokazuju visok stepen nelinearnosti. U radu *Kragulj (2013)* koja je ispitivala sorpciju različitih vrsta PAH na sedimentu Dunava, zaključila je da zadržavanje datog jedinjenja u koloni raste sa porastom hidrofobnosti pri čemu je u slučaju najhidrofobnijeg fluorantena detektovano samo 5% početne koncentracije u eluatu što je posledica visoke hidrofobnosti molekula fluorantena ($\log K_{OW} = 5,12$) koji ima

sličnu vrednost $\log K_{OW}$ kao i trifluralin (5,34). Zbog toga što nisu dobijene kompletne krive proboja, trifluralin je izuzet iz daljih razmatranja.

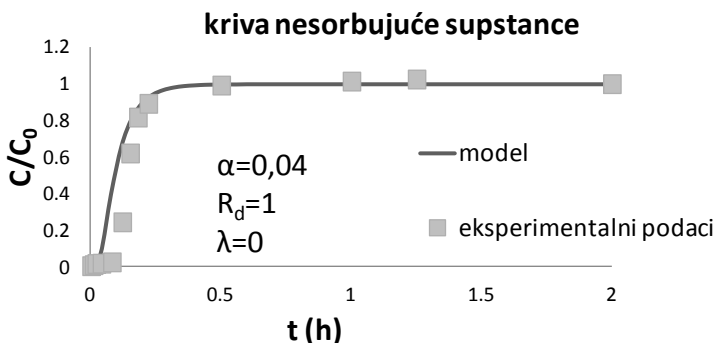


Slika 22. Kriva proboja atrazina u ispitivanim matriksima ($C_0 = 100 \mu\text{g/l}$, $l = 20 \text{ cm}$, $r = 0,50 \text{ cm}$, $P = 0,79 \text{ cm}^2$, $V = 15,7 \text{ cm}^3$, $\rho = 1,557 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 0,51$, protok $1,2 \text{ ml/min}$ – tabela 10)



Slika 23. Kriva proboja alahlora u ispitivanim matriksima ($C_0 = 100 \mu\text{g/l}$, $l = 20 \text{ cm}$, $r = 0,50 \text{ cm}$, $P = 0,79 \text{ cm}^2$, $V = 15,7 \text{ cm}^3$, $\rho = 1,557 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 0,51$, protok $1,2 \text{ ml/min}$ – tabela 10)

Kolonski sistem u kome je izvođen test okarakterisan je ponašanjem *trejsera* NaCl. Na slici 24 je predstavljena kriva proboja i istovremeno njen model dobijen pomoću softvera Transmod (verzija 2.2).



Slika 24. Kriva proboja nesorbujuće supstance NaCl ($C_0 = 957,4 \text{ mg/l}$)

Treba napomenuti da je pri modeliranju, u zavisnosti od toga da li se primenjuje modelovana efektivna poroznost sloja u koloni (0,7) ili ona koja se dobija gravimetrijski (0,51), nezavisno od upotreba *trejsera*, opseg vrednosti za disperziviteta krive probija *trejsera* dobijen od 0,02 do 0,04. Pošto je urađen samo jedan eksperiment sa *trejserom*, odlučeno je da se u računu koristi izmerena poroznost gravimetrijskim metodom. Vrednost dobijena za disperzivnost pri modelovanju u tom slučaju ($\alpha = 0,04$) upotrebljena je kao početna za fitovanje krivih proboja supstanci. Neophodno je napomenuti da primena ovog softvera podrazumeva linearne izoterme i primenljiva je u slučaju spontanog i brzog uspostavljanja ravnoteže, što bi značilo da kinetika procesa ne utiče na izgled krive proboja (strmina isključivo definisana disperzivnošću). U statičkim eksperimentima (tabela P II-1) utvrđeno je da one nisu sve linearne. Za dunavski sediment vrednosti Frojndlihovog koeficijenta za trifluralin su 0,736, 0,875 i 0,61 redom za sintetičku, površinsku i podzemnu vodu, za alahlor 1,089, 0,759 i 0,855 redom, a za atrazin 0,972, 0,754 i 0,904 redom. Zbog svega navedenog, rezultate modelovanja treba kritički sagledati. Oni se mogu upotrebiti za relativno poređenje u datim eksperimentalnim uslovima za različite matrikse.

Na osnovu rezultata modelovanja predstavljenih na slikama 22 i 23 može se zaključiti da vrednost α raste u odnosu na vrednosti procenjene iz krive *trejsera* (0,04) za atrazin u prirodnim vodenim matriksima do $\alpha = 0,14$, a kod alahlora nije došlo do promena u disperzivitetu. To znači da kod atrazina verovatno postoji značaj sorpcione kinetike. Dalje provere bi bile neophodne u većim kolonskim sistemima.

Što se tiče vrednosti retardacionog faktora R_d , može se zaključiti da je u odnosu na neadsorbujuću supstancu zadržavanje ksenobiotika u koloni sedimenta izraženo. Faktor retardacije atrazina je veći u prirodnim matriksima ($R_d = 54$ i $R_d = 55$ u podzemnoj i površinskoj vodi, redom) nego u sintetičkoj vodi ($R_d = 40$), ali se ne razlikuje za dva različita prirodna matriksa međusobno. Sintetička voda koja ima povećan sadržaj soli ipak nije ispoljila efekat isoljavanja i viša vrednost R_d je uočena u matriksima koji imaju organske materije u sebi. Kod alahlora nisu uočene značajne promene faktora retardacije među matriksima i izračunata je vrednost ($R_d = 30-35$) nešto manja od one koja je uočena kod atrazina. Ovakvi rezultati eksperimenata pokazuju da bez obzira na uočenu histerezu u statičkim eksperimentima i alahlor i atrazin imaju sličnu retardaciju, probijaju se kroz sloj sorbenta mnogo brže od trifluralina za koga su i izmereni najveći sorpcioni koeficijenti u šaržnim uslovima. Na kolonama je simulirani faktor retardacije za atrazin nešto veći nego kod alahlora, mada prethodno izračunati indeksi histereze iz šaržnih eksperimenata za ove dve supstance u dunavskom sedimentu i na koncentraciji od 0,05 mg/l daju međusobno slične vrednosti u površinskoj (oko 8), i isto tako u podzemnoj vodi (oko 5).

U tabeli 32 predstavljene su vrednosti faktora retardacije dobijene pomoću modela Transmod (*verzija 2,2, Worch, 2006*) (slika 23 i 24) i one koje su izračunate na osnovu K_d vrednosti iz šaržnih eksperimenata (jednačina 19, za ravnotežnu koncentraciju je uzeta vrednost od 50 $\mu\text{g/l}$ što je polovina ulazne koncentracije za kolonske eksperimente).

Može se zaključiti da šaržni eksperimenti predviđaju manji faktor retardacije u prirodnom matriksu nego u sintetičkoj vodi u odnosu na previđanja na osnovu kolonskih eksperimenata.

Tabela 32. Poređenje R_d vrednosti izračunatih na osnovu šaržnih eksperimenata i dobijenih primenom modela

<i>Supstanca</i>	<i>R_d</i>			<i>Komentar</i>
	<i>Sintetički vodeni matriks</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>	
Atrazin	40, $\alpha=0,04$	55, $\alpha=0,14$	54, $\alpha=0,14$	Kolonski eksperimenti
	31	22	17	Šaržni eksperimenti
Alahlor	32, $\alpha=0,04$	35, $\alpha=0,04$	30, $\alpha=0,05$	Kolonski eksperimenti
	27	22	20	Šaržni eksperimenti

Vrednost R_d dobijena kolonskim eksperimentima za atrazin u sintetičkoj vodi je nešto veća, a u prirodnim matriksima dvostruko i trostruko veća u poređenju sa vrednostima dobijenim na osnovu šaržnih eksperimenata. Ako se poredе rezultati za alahlor, može se zaključiti da su R_d vrednosti, dobijene kolonskim eksperimentima, veće u odnosu na R_d vrednosti procenjenim na osnovu šaržnih eksperimenata bez obzira na matriks. Razlozi tome mogu biti različiti, a jedna od mogućnosti je prethodno utvrđena nelinearnost izoterme koju model ne prepoznaje, a prisutna je kod obe supstance, posebno u površinskoj vodi. Ne treba zaboraviti ni mogućnost metodoloških devijacija u tako malom sistemu, te je preporuka da se eksperiment izvede u većem sistemu i u većem broju ponavljanja u cilju dobijanja pouzdanijih rezultata i bolje procene kako retardacije, tako i disperziviteta. U tom smislu posebnu pažnju u budućim istraživanjima bi trebalo posvetiti ne samo površinskom sedimentu, koji predstavlja zaštitni sloj, nego i dubljim slojevima akvifera, kao i ispitivanju u sistemima gde se usitnjavanjem materijala ne bi remetile njegove karakteristike u smislu hidrauličke propustljivosti.

Rezultati dobijeni u ovom radu pokazali su relevantnost supstanci u smislu njihove mobilnosti i mogućnosti zaustavljanja na prvoj barijeri što

je sediment rečnog korita. Definitivno polarne supstance imaju mobilnost koja je relevantna za dalje procese tretmana voda, a ako se dve supstance međusobno porede, može se zaključiti da bez obzira što je alahlor hidrofobniji od atrazina, u uslovima datog matriksa i sorbenta ispoljava sorpcione karakteristike koje upućuju na mobilnost kroz prvi zaštitni sloj. Račun faktora retardacije iz šaržnih eksperimenata daje slične ili čak slabije vrednosti dok se u kolonskim eksperimentima, suprotno očekivanju na osnovu vrednosti $\log K_{OW}$ dobija rezultat da je snažnija retardacija očekivana kod atrazina. Ovi rezultati su suprotni očekivanjima na osnovu hidrofilnosti ksenobiotika i mogu biti rezultat upravo interakcija sa organskim materijama koje su bile izražene u kolonskim testovima, verovatno i više nego u šaržnim testovima, gde se nije pojavilo povećanje R_d vrednosti u prirodnim vodama u odnosu na sintetički matriks.

Dodatno je urađeno poređenje ovih podataka sa literaturnim, primenom empirijskih korelacija koje povezuju podeoni koeficijent K_{OW} i sorpcioni koeficijent K_{OC} . Vrednosti K_{OW} za odabrane herbicide su preuzete iz literature, u cilju računanja K_{OC} vrednosti. Dobijene K_{OC} vrednosti i izmereni procenat organskog ugljenika ($f_{oc} = 1,2\%$) u dunavskom sedimentu su korišćeni za izračunavanje K_d vrednosti. Potom su izračunate K_d vrednosti, i izmerena poroznost, ϵ , i gustina sedimenta, ρ , korišćene za proračun faktora retardacije R_d na osnovu jednačine 19. Nekoliko autora je predložilo nespecifične korelacije, koje se mogu primeniti na mnoge vrste polutanata. S druge strane, specifične korelacije postoje za ograničen broj klasa jedinjenja (*Worch, 2012*).

Poređenje empirijskih R_d vrednosti sa modelovanim vrednostima iz šaržnih i kolonskih eksperimenata predstavljeno je u tabeli 33. R_d vrednosti izračunate na osnovu šaržnih eksperimenata koje su se za atrazin nalazile u opsegu od 17 do 31, u zavisnosti od tipa matriksa, su bile veoma slične procenjenim empirijskim R_d vrednostima (10 – 24). Međutim, za alahlor su R_d vrednosti iz šaržnih eksperimenata ($R_d = 20 – 27$) dva do tri puta manje u odnosu na R_d vrednosti dobijene proračunom iz $\log K_{OC} - K_{OW}$ korelacija ($R_d = 40 – 76$). Ukoliko se R_d vrednosti dobijene na osnovu $\log K_{OC} - K_{OW}$ korelacija porede sa rezultatima iz

dinamičkih eksperimenata, može se zaključiti da su R_d vrednosti za atrazin ($R_d = 40 - 55$) skoro dvostruko veće u odnosu na korelaciju prema autorima *Kenaga i Goring (1980)* ($R_d = 24$), i tri do četiri puta veće u odnosu na ostale korelacije ($R_d = 10 - 12$), Modelovane R_d vrednosti za alahlor se nalaze u opsegu od 30-35 i one su do oko dva puta veće od empirijskih vrednosti.

Tabela 33. Poređenje empirijskih R_d vrednosti sa modelovanim R_d

Šaržni eksperimenti (R_d)						
	Sintetička voda		Površinska voda		Podzemna voda	
Atrazin	31		22		17	
Alahlor	27		22		20	
Kolonski eksperimenti (R_d)						
Atrazin	40		55		54	
Alahlor	32		35		30	
Empirijske korelacije (R_d)						
	<i>Kenaga i Goring, (1980)</i>	<i>Gerstl (1990)</i>	<i>Hasseti i sar. (1983)</i>	<i>Baker i sar. (1997)</i>	<i>Schwarzenbach i Westall (1981)</i>	<i>Karickhoff i sar. (1979)</i>
Atrazin	24	11	12	11	10	10
Alahlor	73	42	72	70	40	76

Treba imati na umu da empirijske korelacije podrazumevaju da se sorpcija odvija samo na organskoj materiji sedimenta i da sorpcija raste sa porastom hidrofobnosti jedinjenja. Shodno tome, hidrofobne interakcije su jedine koje imaju udela u sorpcionom mehanizmu. Neslaganje empirijskih i modelovanih vrednosti mogu biti posledica različitih faktora kao što su nelinearnost izoterma, koja isključuje striktno hidrofobni mehanizam, već uzima u obzir i specifične interakcije; potom mineralna materija može imati uticaja na sveukupnu sorpciju; ali, ne treba ni zanemariti ni eksperimentalne greške koje se mogu javiti u tako malom sistemu a čiji mogući izvori su već pomenuti. Treba napomenuti da su ovi rezultati gruba procena na osnovu preduzetih istraživanja koja

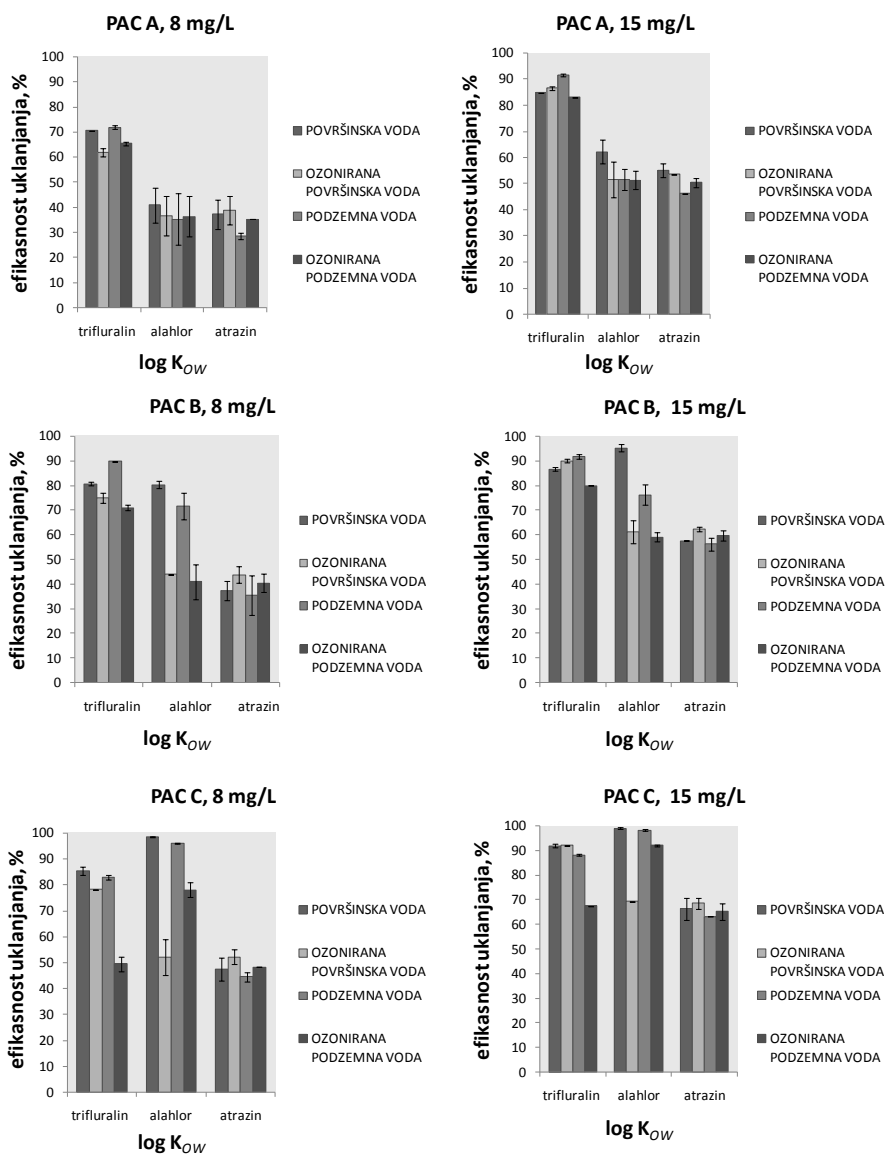
su otvorila dalje zahteve za planiranje novih eksperimenata. Prema *Worch (2012)* log $K_{OC} - K_{OW}$ korelacije su samo gruba procena sorpcije, i očekivano je da se makar dobije isti red veličine za K_{OC} vrednost, što je i potvrđeno vrednostima K_{OC} u ovom radu (rezultati nisu prikazani).

4.4. Adsorpciono ponašanje odabranih herbicida i prirodnih organskih materija na aktivnom uglju u prahu

4.4.1. Rezultati šaržnih sorpcionih testova za herbicide

Na slici 25 su predstavljeni rezultati šaržnih sorpcionih testova za sve herbicide u četiri vodena matriksa i na tri aktivna uglja za dve doze aktivnog uglja u prahu (8 i 15 mg/l) zajedno sa standardnim devijacijama merenja u duplikatu. Rezultati predstavljaju efikasnost aktivnog uglja pri vremenu kontakta od 1h, što je primer realnog kontaktnog vremena pri ovoj vrsti tretmana. Testiranjem različitih vremena kontakta (do 4h) utvrđeno je da nema značajnih razlika u uklonjenoj količini herbicida na koncentraciji od 20 $\mu\text{g/l}$ i dozi uglja od 10 mg/l (videti Prilog, slika P IV-1).

Efikasnost uklanjanja se kretala u različitim opsezima u zavisnosti od odabranog uglja, vodenog matriksa i doze uglja. Najveća efikasnost postignuta je u uklanjanju alahloro od 98% i 99% na uglju C za doze uglja od 8 i 15 mg/l, redom. Trifluralin je uklonjen sa efikasnošću od 90% i 92% redom za iste doze uglja i to najbolje na uglju B, dok je efikasnost uklanjanja atrazina bila najveća na uglju C i to 52% i 69% za pomenute doze. Poređenje međusobno sličnijih komercijalnih ugljeva A i B pokazuje da se sa dozom uglja od 8 mg/l trifluralin uklanja 71% i 81%, redom iz površinske vode, dok iz podzemne to iznosi 72% i 90%, redom.



Slika 25. Efikasnost uklanjanja herbicida na ugljevima u svim matriksima pri dozama uglja od 8 i 15 mg/l

Porastom doze uglja za površinku vodu iščezava veća efikasnost uglja B i one su slične. U slučaju alahlora efikasnost uklanjanja pri manjoj dozi uglja iznosi 41% za ugalj A i 80% za B u površinskoj vodi. U podzemnoj vodi ona je 35% i 72%. Sa povećanjem doze uglja na 15 mg/l zadržava se veća efikasnost uglja B i u površinskoj (62% za A i 95% za B) i u podzemnoj vodi (52% za A i 76% B). Za najpolarniji atrazin nema značajne razlike u efikasnosti ta dva uglja pri dozi od 8 mg/l (u površinskoj vodi 37%), dok u podzemnoj vodi ugalj B ima nešto veću efikasnost (36% u odnosu na 28% za ugalj A). Povećanjem doze uglja nije uočena značajna razlika u efikasnosti uklanjanja u površinskoj vodi (55% na A i 58% na B), dok je efikasnost uklanjanja u podzemnoj bila 46% na uglju A i 56% na uglju B.

Na **uglju A** u površinskom matriksu, za atrazin, alahlor i trifluralin, efikasnost uklanjanja je iznosila 37%, 41% i 71% za dozu od 8 mg/l i 55%, 62% i 85% za dozu od 15 mg/l, redom. Efikasnost uklanjanja herbicida raste sa porastom hidrofobnosti u obe neozonirane vode pri obema dozama (atrazin ($\log K_{OW}$ 2,61) < alahlor ($\log K_{OW}$ 3,52) < trifluralin ($\log K_{OW}$ 5,34).

Ozonizacijom površinskog matriksa, efikasnost uklanjanja atrazina je utvrđena na 39% za dozu od 8 mg/l, dok je pri dozi od 15 mg/l, ona iznosila 54%. Imajući u vidu preciznost određivanja atrazina na postignutom koncentracionom nivou (podaci dati u tabeli 13) može se zaključiti da promene nisu značajne, odnosno da ozonizacijom nije došlo do promena u efikasnosti uglja u uklanjanju atrazina ni na jednoj primenjenoj dozi. Efikasnost uklanjanja trifluralina je smanjena ozonizacijom pri dozi uglja od 8 mg/l (sa 71% na 62%), dok je pri dozi uglja od 15 mg/l, došlo do povećanja sa 85% na 87%. Značajnost promena koje su rezultat ozonizacije su na granici preciznosti metode određivanja trifluralina na relevantnim koncentracionim nivoima i ukazuju na moguće neznatno smanjenje efikasnosti uglja A usled ozonizacije matriksa. Za alahlor uglavnom nisu uočeni efekti ozonizacije na uglju A imajući u vidu preciznost merenja prikazanu na slici 25 (u vidu duplikata), sem pri dozi od 15 mg/l gde se može pretpostaviti da

dolazi do smanjenja efikasnosti ozonizacijom od oko 10% (srednje vrednosti duplikata su bile 62% pre i 52% posle ozonizacije).

U podzemnoj vodi bogatoj prirodnim organskim materijama, efikasnost uklanjanja je bila 28%, 35% i 72% za atrazin, alahlor i trifluralin pri dozi od 8 mg/l uglja A. Pri dozi od 15 mg/l, efikasnost uklanjanja je povećana na 46%, 52% i 92% za sve supstance, redom. Ozonizacija podzemne vode je rezultovala efikasnošću uklanjanja atrazina od 35% i 50% za doze uglja 8 i 15 mg/l, redom. Kod alahlora se može zaključiti da nije primećen uticaj ozonizacije ni pri jednoj odabranoj dozi (36% i 51%, za doze od 8 i 15 mg/l, redom). Može se uočiti negativan uticaj ozonizacije na efikasnost uklanjanja trifluralina, posebno pri većoj dozi uglja.

Na **uglju B** efikasnost uklanjanja u površinskoj vodi, za atrazin, alahlor i trifluralin, redom i iznosila je 37%, 80% i 81% pri dozi od 8 mg/l, dok je pri većoj dozi od 15 mg/l bila 58%, 95% i 87%. Ozonizacijom površinske vode za atrazin je povećana efikasnost sa 37% na 44% i sa 58% na 62% pri 8 i 15 mg/l, redom. Kod alahlora je uočen izrazito negativan uticaj ozonizacije pri čemu je efikasnost uklanjanja iznosila 44% i 61% za doze od 8 i 15 mg/l, redom. Kod trifluralina smanjenje efikasnosti uklanjanja je uočeno pri manjoj dozi (sa 81% na 75%), a povećanje pri većoj dozi (sa 87% na 90%). U podzemnoj vodi, pri dozi uglja od 8 mg/l, uklanjanje je iznosilo 36%, 72% i 90%, dok je pri većoj dozi ono bilo 56%, 76% i 92%, za atrazin, alahlor i trifluralin, redom. Efekat ozonizacije na uklanjanje atrazina nije jasno vidljiv kao u slučaju površinske vode. Za alahlor je uočen jasan negativan uticaj ozonizacije (41% i 59% pri obema dozama uglja u ozoniranom matriksu), kao i za trifluralin (71% i 80% za 8 i 15 mg/l, redom u ozoniranom podzemnom matriksu).

Na **uglju C** je postignuta efikasnost uklanjanja herbicida i do 99%. U površinskoj vodi uklanjanje pri manjoj dozi uglja je bilo 47%, 98% i 85%, a pri dozi od 15 mg/l 66%, 99% i 92%, redom za atrazin, alahlor i trifluralin. Ozonizacijom rečne vode, efikasnost uklanjanja atrazina je blago povećana sa 47% na 52% pri nižoj dozi uglja, dok na osnovu duplikata merenja taj efekat nije vdljiv pri višoj dozi uglja. Kod alahlora ozonizacija je rezultovala smanjenjem efikasnosti uklanjanja na 52% i

69% za 8 i 15 mg/l, redom u površinskom matriksu. U slučaju trifluralina pri manjoj dozi je uočen pad efikasnosti uklanjanja na 78%, dok pri većoj dozi on iščezava. Uklanjanje herbicida u podzemnoj vodi pri dozi uglja od 8 mg/l iznosilo je 44%, 96% i 83%, dok je procenat uklanjanja od 63%, 98% i 88% postignut pri dozi od 15 mg/l, za atrazin, alahlor i trifluralin, redom. Ozonizacija podzemne vode doprinela je smanjenju efikasnosti uklanjanja alahlora (78% i 92% za doze uglja od 8 i 15 mg/l, redom u ozoniranoj podzemnoj vodi) i trifluralina (50% i 68% za doze uglja od 8 i 15 mg/l, redom u ozoniranoj podzemnoj vodi), dok je kod atrazina došlo do vrlo blagog povećanja efikasnosti.

Na osnovu rezultata sa slike 25 može se zaključiti da u pojedinim slučajevima ozonizacija matriksa ima pozitivan uticaj na efikasnost adsorpcije, a u drugim pak negativan.

Može se zaključiti da ovako mala doza ozona izaziva promene u matriksu koje utiču na efikasnost adsorpcije. Efekti su najizraženiji za alahlor (srednje hidrofobnosti) i atrazin (hidrofilan). Smanjenje efikasnosti u uklanjanju trifluralina i alahlora može biti posledica kompeticije sa organskim materijama ili solubilizacije novoformiranih komponenti, dok se u vezi sa pospešenom adsorpcijom atrazina u nekim slučajevima nakon ozonizacije može spekulirati u vezi uzroka u smislu bolje raspodele i sorpcije u nove POM prevlake na uglju koje se mogu eventualno formirati usled ozonizacije ukoliko rastvoreni organski ugljenik zadrži svoja adsorpciona svojstva, ali ipak ima nešto više polarnih grupa nego u neozoniranoj vodi. Moguće objašnjenje da je u nekim slučajevima ugalj efikasniji u ozoniranoj nego u sirovoj vodi može se postulirati prisustvom hidrofилnih organskih materija koje verovatno mogu pospešiti adsorpciju na česticama uglja ukoliko su dovoljno dobro adsorbabilne, ali stupaju i u interkacije sa odabranim ksenobioticima. Iz rezultata koji su utvrđeni frakcionisanjem pomoću XAD smola može se zaključiti da dolazi do određenih promena u sadržaju pojedinih frakcija, ali je neophodna njihova dalja karakterizacija za detaljno razumevanje ovakvih uticaja.

Rezultati ukazuju da bi bilo moguće koristiti ovakve efekte u izboru uglja koji je manje podložan promenama u uklanjanju, ako su u vodi koja se obrađuje prisutni polutanti različite hidrofobnosti ili koristiti osetljiv ugalj na promene ukoliko je neophodno bolje ukloniti polarne supstance.

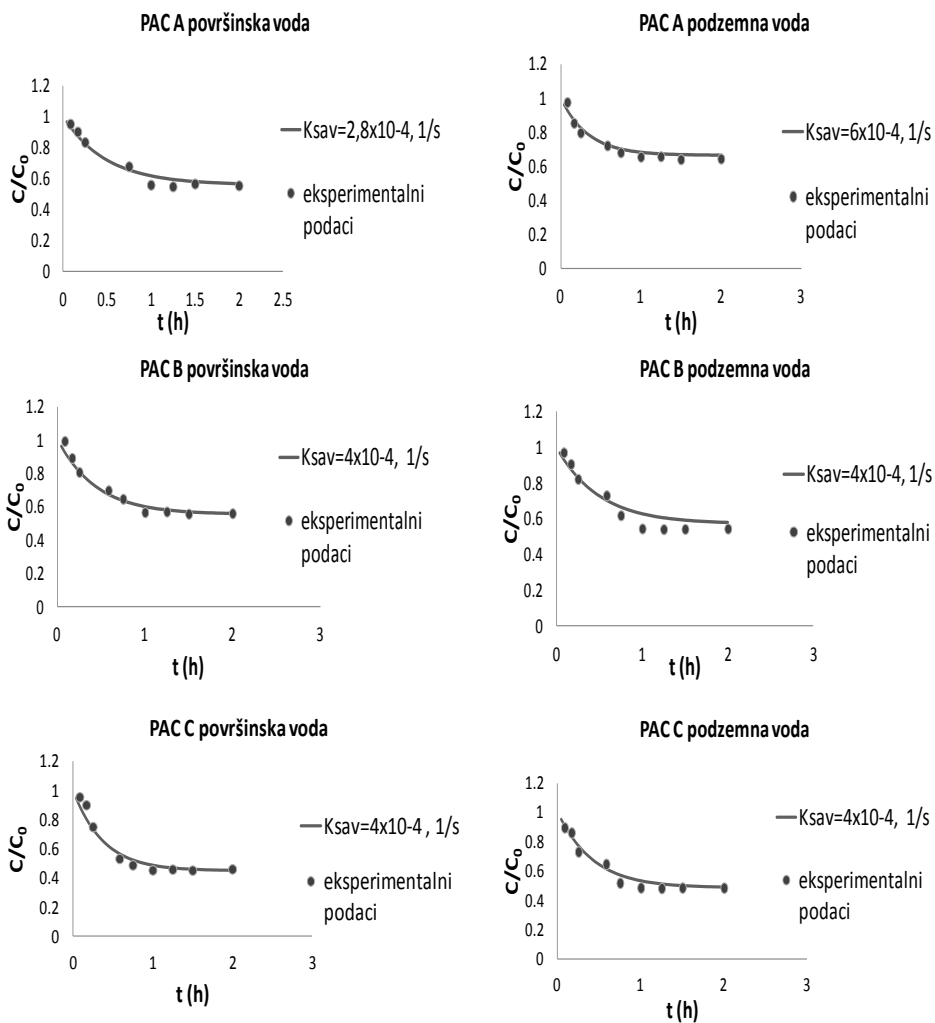
Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima *Gerarda i sar.*, (2003) koji su ispitivali adsorpciju diurona u uslovima različitog matriksa pre i posle ozonizacije i koji su utvrdili da ozonizacija može imati pozitivne efekte, ali bez uočenih trendova vezanih za koncentraciju organske materije. U radu je utvrđeno da su ti efekti pozitivniji u slučaju fulvinske, nego huminske kiseline, a vrlo su izraženi i za uzorak prirodne rečne vode. Treba napomenuti da diuron ima sličnu $\log K_{OW}$ vrednost (2,68) kao i atrazin ($\log K_{OW} = 2,61$) koji je ispitivan u ovom radu.

Činjenica da je adsorpcija u slučaju alahlora i trifluralina smanjena nakon ozonizacije upućuje na zaključak da je ponašanje specifično za pojedinačne komponente i na osnovu ovih rezultata i rezultata iz literature može se pretpostaviti da je važno za jedinjenja čija je vrednost $\log K_{OW}$ manja od 2,61.

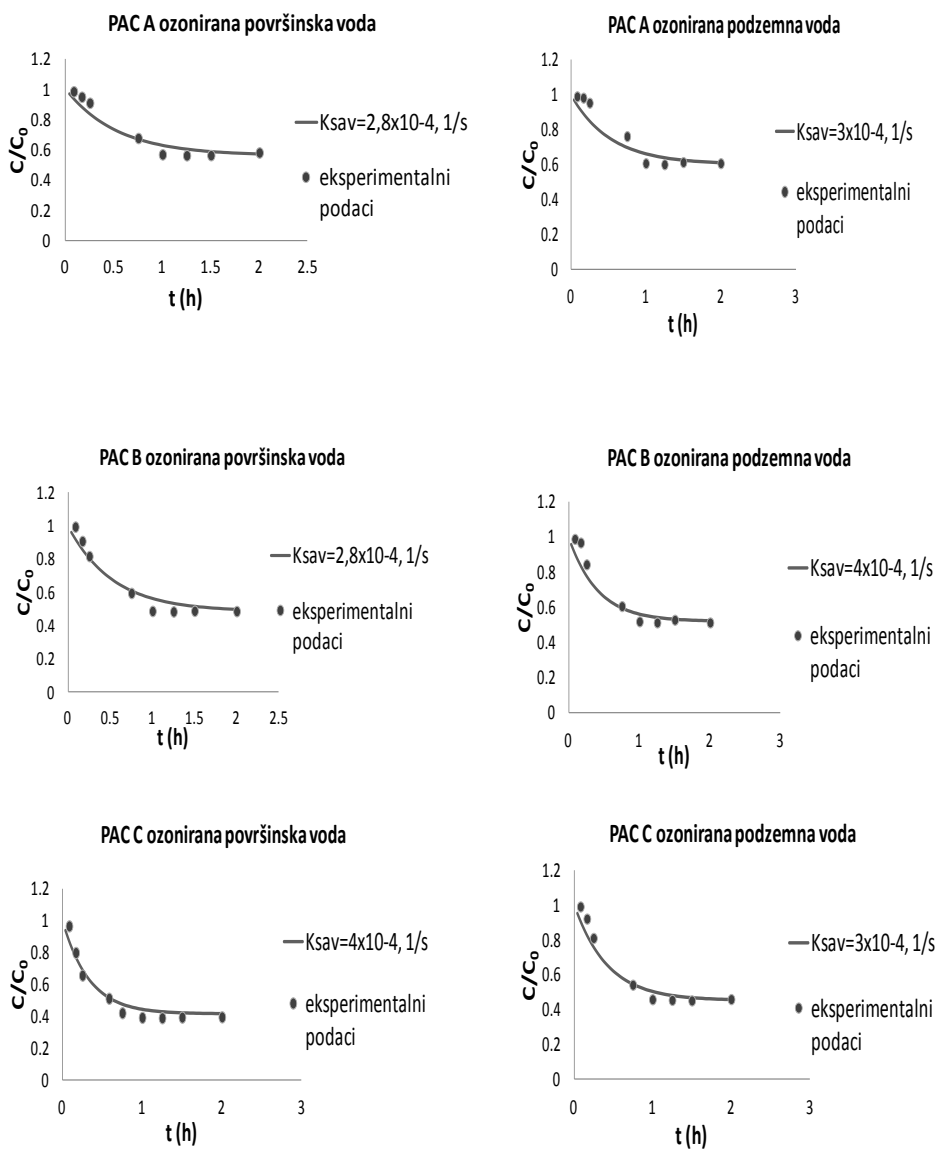
Efikasnost ugljeva je procenjena i na drugim dozama u vremenu kontakta od 1 h (2, 4, 6 i 10 mg/l). Opterećenje ugljeva u zavisnosti od postignute koncentracije u rastvoru je predstavljeno u Prilogu (Slika P V-1). Kinetičkim merenjima je pokazano da u toku 4 h nisu uočene značajne razlike u postignutim koncentracijama nakon adsorpcije (veće od devijacija analitičkih određivanja) u zavisnosti od vremena kontakta (vidi prilog P IV-1). Vreme od 4h za uravnotežavanje korišteno je i u radu drugih istraživača za ispitivanje efikasnosti uklanjanja hormonski aktivnih supstanci (*Westerhoff i sar.*, 2005) i određivanje Frojndlihovih parametara adsorpcije, K_F i n za devet odabranih mikropolutanata (*Nam i sar.*, 2014), mada u velikom broju radova za uravnotežavanje koriste 48-72 h ili čak i tri nedelje (*Rossner i sar.*, 2009) kada je neophodno primeniti i dodatak biocida. *Rossner i sar.*, (2009) u svom radu navode da je postignuto uklanjanje 25 hormonski aktivnih supstanci iz prirodne jezerske vode primenom doze uglja od 1 mg/l i vremena kontakta od 3 nedelje slično onom u radu autora *Westerhoff i sar.* (2005) koji su

koristili istih 25 supstanci primenom doze uglja od 5 mg/l i vremena kontakta od 4h. Uprkos razlikama u eksperimentalnim uslovima u ova dva rada, postoji dobro slaganje između dva seta podataka sa koeficijentom korelacije od $R^2=0,9$. Međutim, nejasno je do koje mere vreme kontakta, razlike u vodenim matriksima i aktivnim ugljevima mogu da objasne zbog čega je doza uglja od 1 mg/l dala slične rezultate dozi uglja od 5 mg/l u radu *Westerhoff i sar. (2005)*.

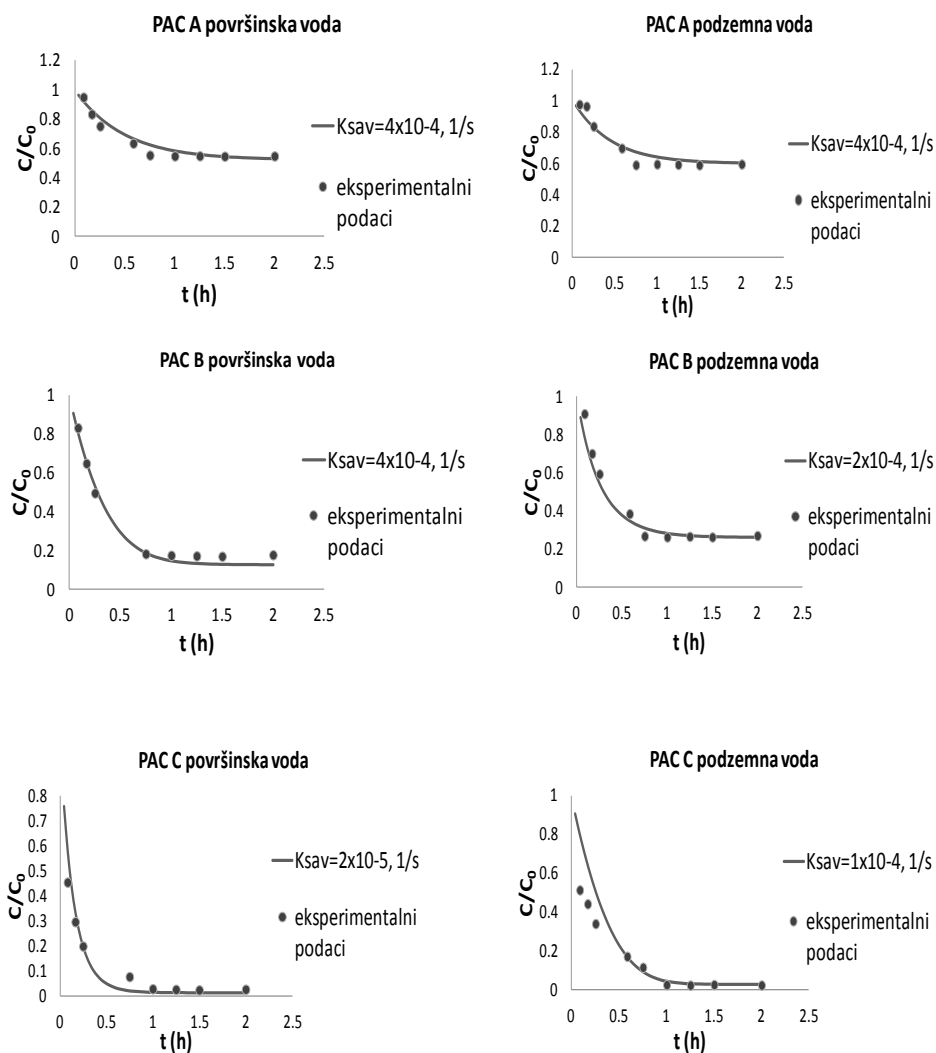
Na osnovu dobijenih rezultata u ovoj tezi bilo je moguće izračunati Frojndlihove parametre za dobijene podatke (u prilogu tabela P V-2). Pošto postizanje ravnoteže nije dodatno provereno višednevnim i višenedeljnim testovima za potrebe ovog rada, ovako određene adsorpcione parametre možemo uslovno prihvatiti kao pseudo-ravnotežne, upravo iz razloga navedenih u prethodno pomenutim literaturnim referencama. Pseudo-ravnotežni adsorpcioni parametri su upotrebljeni za dalji račun kinetičkog parametra vezanog za unutarčestični transport mase, k_{SAV} (jednačina 17) pomoću programa KIN (*verzija 3,0; Worch, 2005*) (*poglavlje 2.2.2.3. jednačina 17*) kako bi se izvršila međusobna poređenja. Uslov za primenu ovog modela je dominantan proces unutarčestične difuzije. Eksperimenti su u tom smislu izvedeni uz najbrže moguće mešanje koje je bilo moguće postići u laboratoriji. Ulazni parametri modela su početna koncentracija ksenobiotika C_o , Frojndlihovi parametri (prethodno pomenuti *tzv.* pseudoravnotežni parametri), masa adsorbenta i zapremina rastvora. Rezultati koji su dobijeni modeliranjem mogu se koristiti za međusobna poređenja matriksa, predstavljeni su na slikama 26 a i b, 27 a i b, 28 a i b, gde su sa *a* označeni sirovi matriksi, a sa *b* ozonirani matriksi i u tabeli 34.



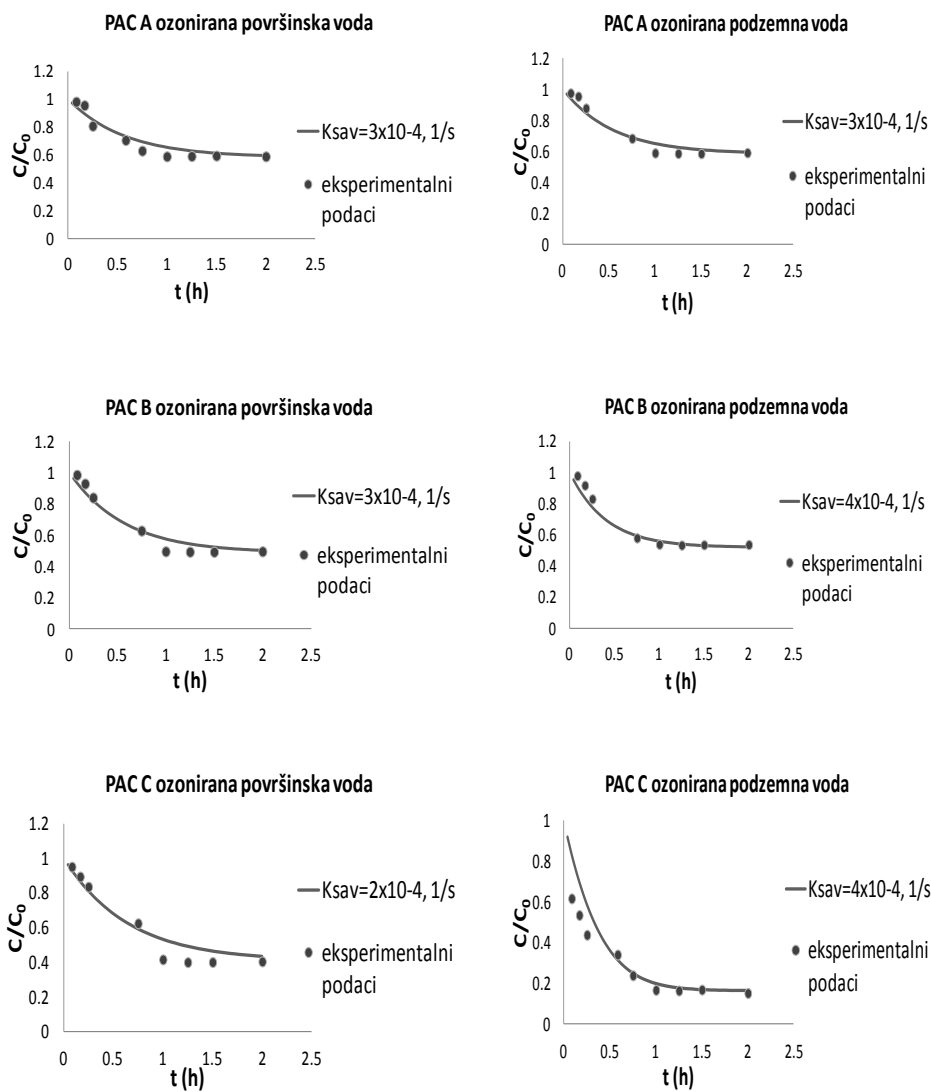
Slika 26a. Modelovani kinetički parametri za adsorpciju atrazina u sirovim matriksima na ugljevima ($c=20 \mu\text{g/l}$, doza uglja 10 mg/l , odabrano vreme uravnotežavanja 1 h)



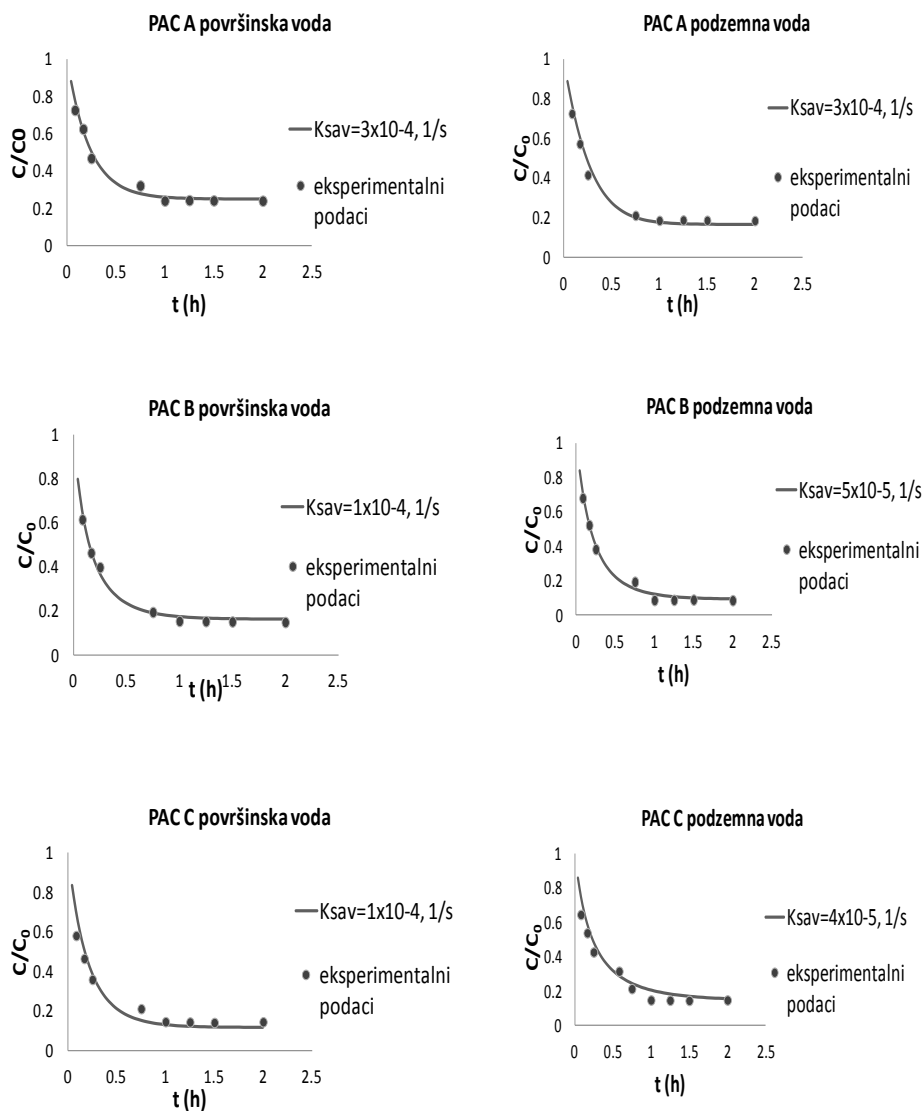
Slika 26b. Modelovani kinetički parametri za adsorpciju atrazina u ozoniranim matriksima na ugljevima ($c=20 \mu\text{g/l}$, doza uglja 10 mg/l , odabrano vreme uravnotežavanja 1 h)



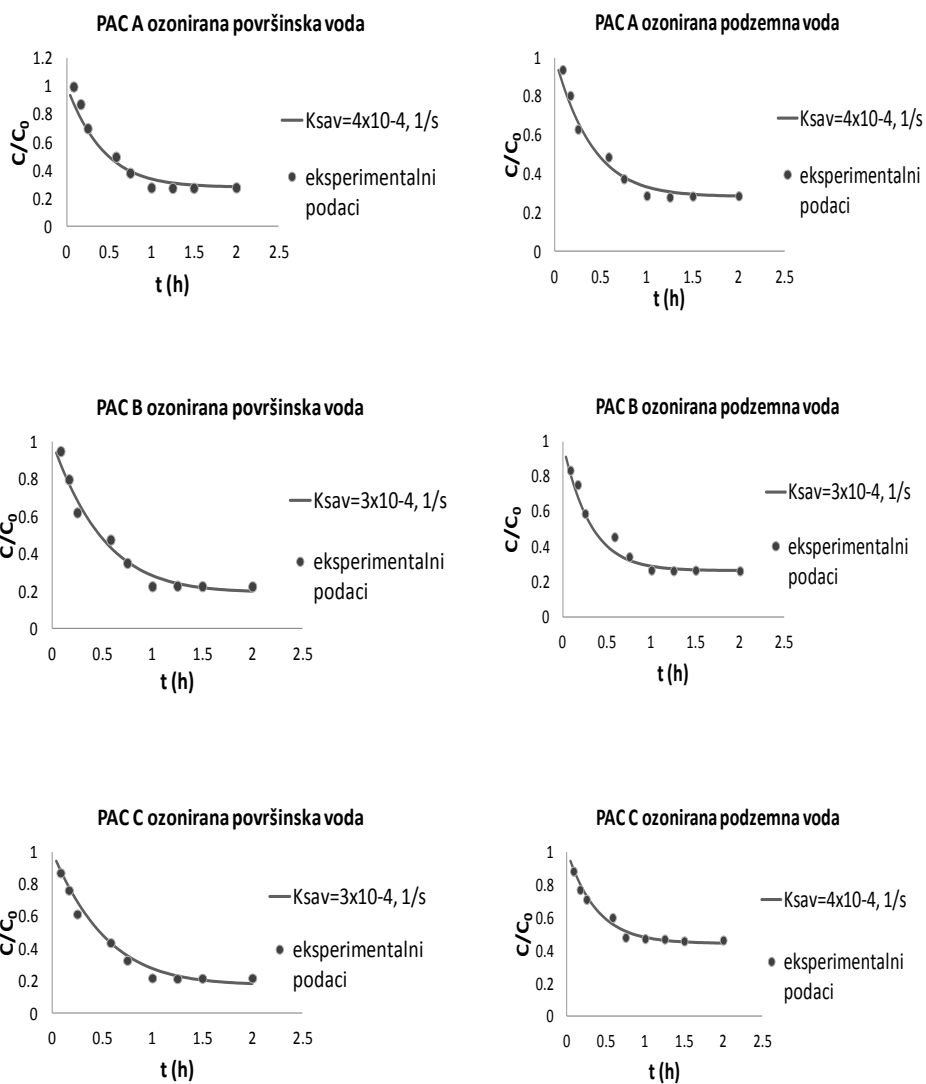
Slika 27a. Modelovani kinetički parametri za adsorpciju alahlora u sirovim matriksima na ugljevima ($c=20 \mu\text{g/l}$, doza uglja 10 mg/l , odabrano vreme uravnotežavanja 1 h)



Slika 27b. Modelovani kinetički parametri za adsorpciju alahlora u ozoniranim matriksima na ugljevima ($c=20 \mu\text{g/l}$, doza uglja 10 mg/l , odabrano vreme uravnotežavanja 1h)



Slika 28a. Modelovani kinetički parametri za adsorpciju trifluralina u sirovim matriksima na ugljevima ($c=20 \mu\text{g/l}$, doza uglja 10 mg/l , odabrano vreme uravnotežavanja 1 h)



Slika 28b. Modelovani kinetički parametri za adsorpciju trifluralina u ozoniranim matriksima na ugljevima ($c=20 \mu\text{g/l}$, doza uglja 10 mg/l , odabrano vreme uravnotežavanja 1h)

Dobijene vrednosti za unutarčestični koeficijent prenosa mase za atrazin se malo razlikuju u zavisnosti od tipa uglja i vodenog matriksa i kreću se od $2,8 \cdot 10^{-4}$ 1/s do $6 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Kod alahlor se vrednosti za unutarčestični koeficijent prenosa mase nalaze u opsegu od $2 \cdot 10^{-5}$ do $4 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Kod trifluralina, k_{sAV} vrednost se nalazi u opsegu od $4 \cdot 10^{-5}$ do $4 \cdot 10^{-4}$ 1/s u zavisnosti od uglja i matriksa.

Da bi se procenila značajnost ovih razlika, u pojedinim matriksima, a za isti ugalj, morala bi se preduzeti šira istraživanja koja izlaze van okvira ove teze.

Za alahlor u površinskoj vodi na uglju C ($2 \cdot 10^{-5}$ 1/s), kao i trifluralin u podzemnoj vodi na ugljevima C ($4 \cdot 10^{-5}$ 1/s) i B ($5 \cdot 10^{-5}$ 1/s) primećen je znatno manji koeficijent unutarčestičnog transporta u odnosu na sve ostale slučajeve u kojima su dobijene vrednosti koeficijenta prenosa mase od $1 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ 1/s.

Tabela 34. Izračunate vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase za unutarčestičnu difuziju, k_{sAV} , za ispitivane herbicide

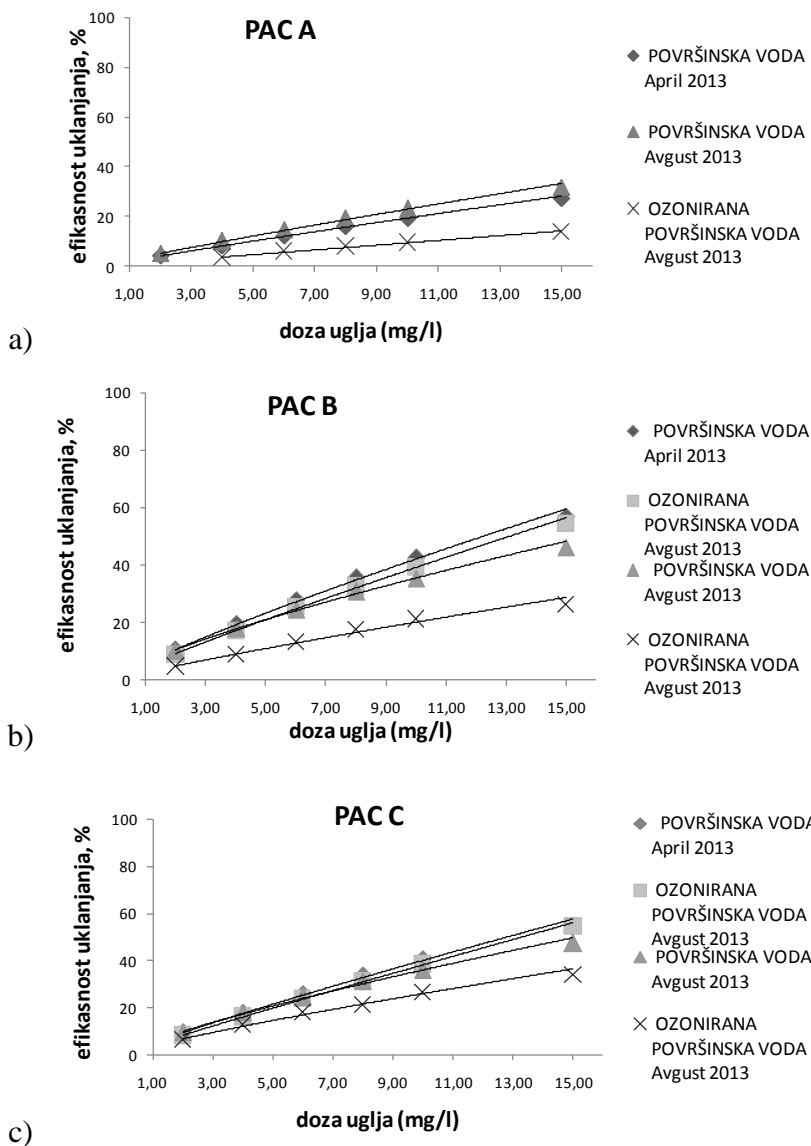
<i>Jedinjenje</i>	<i>Ugalj</i>	<i>Površinska voda</i>	<i>Podzemna voda</i>	<i>Ozonirana površinska voda</i>	<i>Ozonirana podzemna voda</i>
<i>k_{sAV}, 1/s</i>					
Atrazin	PAC C	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	PAC B	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	PAC A	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Alahlor	PAC C	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	PAC B	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	PAC A	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Trifluralin	PAC C	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	PAC B	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	PAC A	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$

4.4.2. Rezultati šaržnih sorpcionih testova za prirodne organske materije

Adsorpcija DOC iz površinske i podzemne vode na aktivnim ugljevima u prahu koji su ispitivani u ovom radu ispitana je u dva perioda tokom 2013. godine (u aprilu i avgustu) reflektujući na taj način sezonske promene koje mogu biti prisutne, kako u kvalitativnom, tako i u kvantitativnom smislu. Ovde treba napomenuti da je za testove izabrano praktično, realno vreme od 1 h po ugledu na testove sa ksenobioticima, a nakon proveravanja da li postoje značajne razlike u rezultatu merenja DOC tokom 4 h i u jednom slučaju tokom 24 h (slika P VI-1 u prilogu). Iako nisu uočene značajne razlike veće od preciznosti merenja za DOC (preciznost merenja na koncentraciji od 3 mg/l iznosi 9,5%), smatra se da se ovi rezultati takođe mogu nazvati pseudo-ravnotežnima, jer nisu rađena višenedeljna ispitivanja, te da se mogu samo u ovom radu koristiti u svrhe međusobnog poređenja. Na osnovu krivih za kinetička merenja iz Priloga (slika P VI-1) može se zaključiti da je brzi deo adsorpcionog procesa bio završen u tako kratkom vremenskom periodu, no mogućnost greške ostaje imajući u vidu činjenicu da adsorpcija DOC može da traje i više nedelja (*Knappé i sar., 2003*), pa i meseci.

Površinska voda

Na slici 29 je prikazana efikasnost uklanjanja rastvorenog organskog ugljenika pre i posle ozoniranja površinske vode, u zavisnosti od primenjene doze uglja.



Slika 29. Efikasnost uklanjanja DOC na a) PAC A, b) PAC B i c) PAC C u površinskoj vodi (doza ugljeva 2-15 mg/l) pre i posle ozonizacije

Može se zaključiti da je u letnjem periodu bio prisutan uticaj ozonizacije u smislu smanjenja efikasnosti uklanjanja prirodnih organskih materija što je i očekivan efekat prema literaturi. Efikasnost je različita za različite

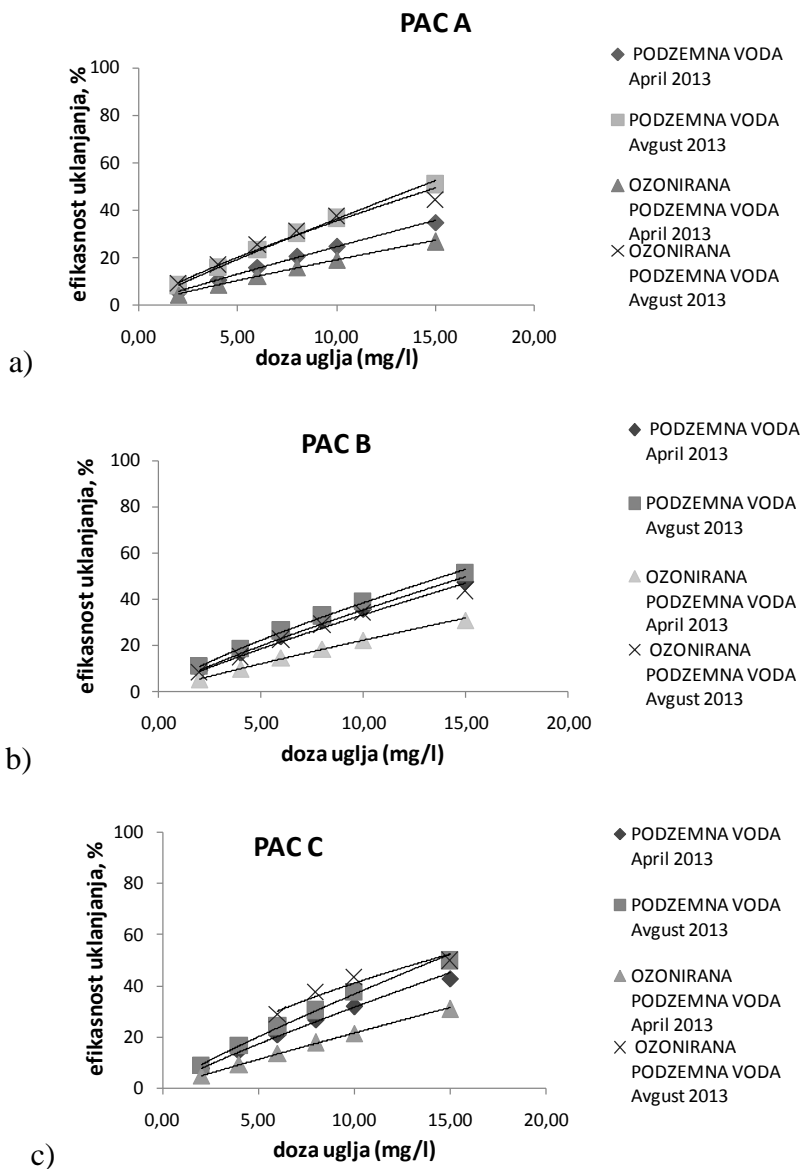
ugljeve (za PAC A maksimalno 32%, a za PAC B i C i do 57%), a u letnjem periodu je bila smanjena i do 20% kao na primer za ugljeve B i C pri koncentraciji od 15 mg/l uglja. Može se zaključiti da su promene nastale ozonizacijom u prolećnom periodu u okviru preciznosti analitičke greške određivanja DOC (< 10%) i da se ne mogu smatrati značajnim. Međutim, u letnjem periodu, promene u efikasnosti uklanjanja DOC nastale ozonizacijom se kreću od 10 do 14% u zavisnosti od tipa uglja pri dozi od 8 mg/l, i od 13% do 20% pri dozi uglja od 15 mg/l i smatraju se značajnim.

Uzrok promena u količini adsorbovanog DOC u prolećnom i letnjem periodu može biti posledica fluktuacija u pogledu sadržaja i sastava DOC, koji zavise od temperature (15 °C za prolećni period naspram 26,4 °C za letnji period prema rezultatima Agencije za zaštitu životne sredine) (<http://www.sepa.gov.rs/>), vodostaja (509 cm u prolećnom periodu u odnosu na 77 cm u letnjem periodu prema podacima Agencije za zaštitu životne sredine), klimatskih uslova.

Podzemna voda

Na slici 30 je prikazana je efikasnost ispitivanih aktivnih ugljeva za uklanjanje DOC u podzemnoj vodi.

Za PAC A efikasnost uklanjanja za podzemnu vodu u različitim godišnjim dobima pri najvećoj primenjenoj dozi od 15 mg/l bila je u opsegu od 35–51%, a ozonizacijom se ona smanjila za oko 10% što je red veličine analitičke greške merenja. Na PAC B je takođe uklonjeno oko 50% u sirovoj vodi, a u slučaju ozonizacije u jednom eksperimentu su uočene promene od 16%, dok u drugom nisu izmerene razlike. Kod uglja C efikasnost se za sirovu vodu kreće oko 50% pri dozi uglja od 15 mg/l i takođe samo u jednom eksperimentu dolazi do značajnijeg smanjenja efikasnosti za oko 12%. Ovakvi rezultati ukazuju na potrebu nastavka istraživanja u smislu preciznijeg utvrđivanja efekata ozonizacije na adsorpciono ponašanje DOC, pre svega u smislu većeg broja ponavljanja eksperimenata.



Slika 30. Efikasnost uklanjanja DOC na a) PAC A, b) PAC B i c) PAC C u podzemnoj vodi (doza ugljeva 2-15 mg/l) pre i posle ozonizacije

Uticaj ozonizacije podzemne vode na efikasnost uklanjanja DOC je značajna promena na uglju B u prolećnom periodu pri obe doze, i na uglju C u prolećnom periodu pri dozi od 15 mg/l.

U cilju detaljnije karakterizacije adsorpcionog ponašanja prirodnih organskih materija, po prvi put je sprovedena adsorpciona analiza za lokalno specifične vode koja će biti predstavljena u narednom potpoglavlju u cilju relativnog poređenja uticaja ozonizacije na primenjene matrikse.

Rezultati adsorpcione analize

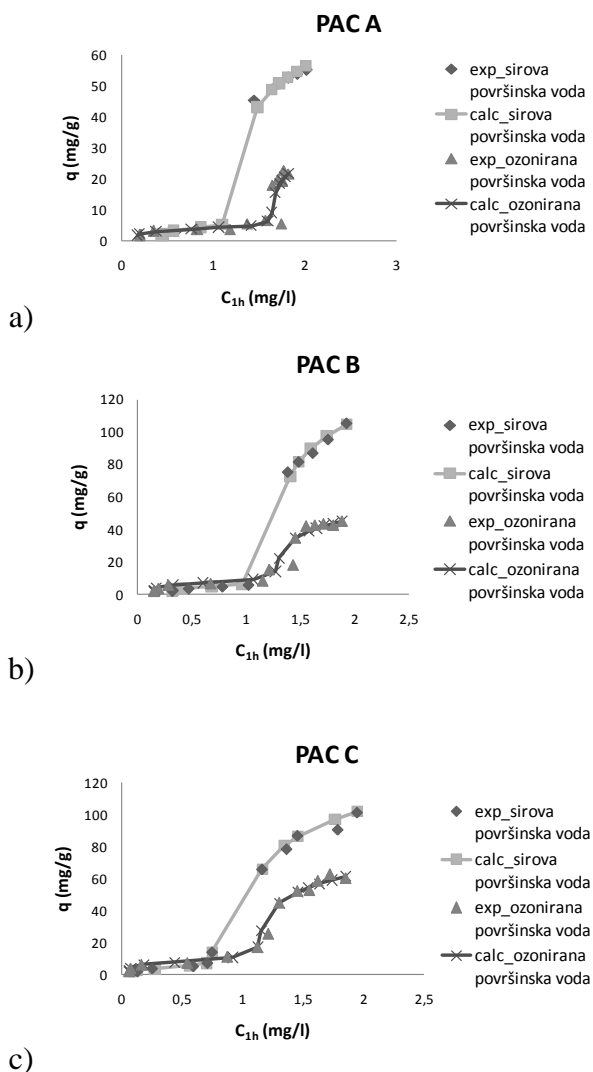
Adsorpciona analiza definiše nepoznati multikomponentni sistem POM kao smešu fiktivnih komponenata od kojih svaka predstavlja DOC frakciju sa karakterističnom adsorbabilnošću, koja je određena Frojndlihovim konstantama, K (mg/g)/(mg/l)^{*n*} i *n*. Za određivanje udela frakcija okarakterisanih K_F i *n* vrednostima, korišten je model AdsAna (verzija 1,3; Worch, 2008). Kao ulazni parametri upotrebljeni su podaci za početnu koncentraciju DOC, doze uglja (1 - 1000 mg/l i dobijene pseudo-ravnotežne koncentracije, izmerene nakon 1 h, C_{1h} (vidi komentar na str. 140) (Prilog P V-2), kao i vrednost $n = 0,2$, koja je uzeta na osnovu preporuke iz programske dokumentacije.

Pre same analize rezultata potrebno je napomenuti da ih treba uslovno razmatrati, iz razloga navedenih na početku *ovog poglavlja*, ali da ih je moguće primeniti na međusobno poređenje rezultata merenja. Dalja istraživanja treba sprovesti sa dužim vremenima uravnotežavanja. Značaj ovih istraživanja jeste što je to prva adsorpciona analiza urađena na dva matriksa lokalne važnosti.

Površinska voda

Na slici 31 predstavljene su eksperimentalni podaci i model za površinsku vodu, pre i posle ozoniranja. U tabeli 35 dati su opsezi fitovanih Frojndlihovih parametara adsorpcione analize za frakcije DOC

površinskog matriksa (za neadsorbabilnu ($0 - 9 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$), slabo adsorbabilnu ($10 - 49 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$), srednje adsorbabilnu ($50 - 79 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$) i jako adsorbabilnu frakciju ($\geq 80 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$) kako bi se lakše diskutovali rezultati. Sami parametri, dobijeni adsorpcionom analizom koji su upotrebljeni za proračun podataka u tabeli 35, dati su u prilogu (tabela P VII-1).



Slika 31. Eksperimentalni i modelovani podaci adsorpcije DOC na a) PAC A, b) PAC B i c) PAC C u površinskoj vodi (opseg doza uglja 1-1000 mg/l)

Tabela 35. Relativni sadržaj fiktivnih komponenata u površinskoj vodi

Ugalj	Opseg K (mg/g)/(mg/l) ⁿ vrednosti fiktivnih komponenata, a n = 0,2	% fiktivnih komponenata	
		Površinska voda	Ozonirana površinska voda
PAC A	Neadsorbabilna frakcija (0-9)	61	86
	Slabo adsorbabilna frakcija (10-49)	-	13
	Srednje adsorbabilna frakcija (50-79)	39	-
	Jako adsorbabilna frakcija (> 80)	0	0
PAC B	Neadsorbabilna frakcija (0-9)	61	64
	Slabo adsorbabilna frakcija (10-49)	-	-
	Srednje adsorbabilna frakcija (50-79)	0	35
	Jako adsorbabilna frakcija (> 80)	39	0
PAC C	Neadsorbabilna frakcija (0-9)	35	58
	Slabo adsorbabilna frakcija (10-49)	16	-
	Srednje adsorbabilna frakcija (50-79)	-	42
	Jako adsorbabilna frakcija (> 80)	49	-

Poređenjem sirovog i ozoniranog matriksa, dobijene su značajne razlike u raspodeli frakcija DOC na **PAC A**. Prema navedenim opsezima, neadsorbabilna frakcija ($K = 0 - 9$ (mg/g)/(mg/l)ⁿ) čini 61% i 86% za sirovi i ozonirani matriks. Slabo adsorbabilna frakcija ($K = 10 - 49$ (mg/g)/(mg/l)ⁿ) ne postoji u sirovom matriksu, dok u ozoniranom matriksu čini 13%. Srednje adsorbabilna frakcija ($K = 50 - 79$ (mg/g)/(mg/l)ⁿ) čini 39% organske materije sirove površinske vode, dok u ozoniranoj vodi ne postoji. Ove vrednosti ukazuju da je ozonizacijom uklonjen značajan deo srednje adsorbabilne frakcije (39%) i povećan udeo slabo adsorbabilne frakcije (13%). Greške modelovanja adsorpcione analize su iznosile 1,22% i 7,28% za sirovi i ozonirani matriks, redom. Na osnovu ovakvih rezultata, očekivano je da se POM slabije adsorbuju nakon ozoniranja na PAC A, što je u skladu sa rezultatima efikasnosti uklanjanja DOC, koja se ozonizacijom smanjuje (slika 29 a).

Kada je u pitanju **PAC B**, uočljivo je da ozonizacija izaziva porast sadržaja srednje adsorbabilne frakcije, dok nestaje jako adsorbabilna frakcija. Raspodela fiktivnih komponenata za vodu pre ozonizacije iznosi 61, 0 i 39% dok je u ozoniranom matriksu ona: 64, 35 i 0% za opseg K

vrednosti za neadsorbabilnu, srednje i jako adsorbabilnu frakciju, redom. Ovaj rezultat ukazuje da sirova površinska voda sadrži jako adsorbabilnu frakciju (39%) koja se ozonizacijom u potpunosti gubi i nastaje 3% slabo adsorbabilnih i 35% srednje adsorbabilnih frakcija. Greške modelovanja su bile manje od 5% u slučaju oba matriksa. Rezultati su u skladu sa prethodnim zaključcima vezanim za smanjenje efikasnosti uklanjanja DOC usled ozonizacije na uglju B (slika 29b).

U slučaju **PAC C**, ozonizacija je izazvala obogaćivanje vode neadsorbabilnim i srednje adsorbabilnim frakcijama, što navodi na zaključak da su rezultati adsorpcione analize u skladu sa prethodnim rezultatima adsorpcije DOC na uglju C (slika 29 c). Neadsorbabilna frakcija ($K = 0 - 9 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$) čini 35% i 58% za sirovi i ozonirani matriks. Slabo adsorbabilna frakcija ($K = 10 - 49 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$) ne postoji u ozoniranom matriksu, dok u sirovom matriksu čini 16%. Srednje adsorbabilna frakcija ($K = 50 - 79 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$) čini 42% organske materije ozonirane površinske vode, dok u sirovoj vodi ne postoji. Ozonizacija je imala negativan uticaj na adsorpcione koeficijente s obzirom da je u potpunosti uklonjen udeo jako adsorbabilne frakcije za 49%, a povećan udeo neadsorbabilne i srednje adsorbabilne frakcije za 23% i 42%.

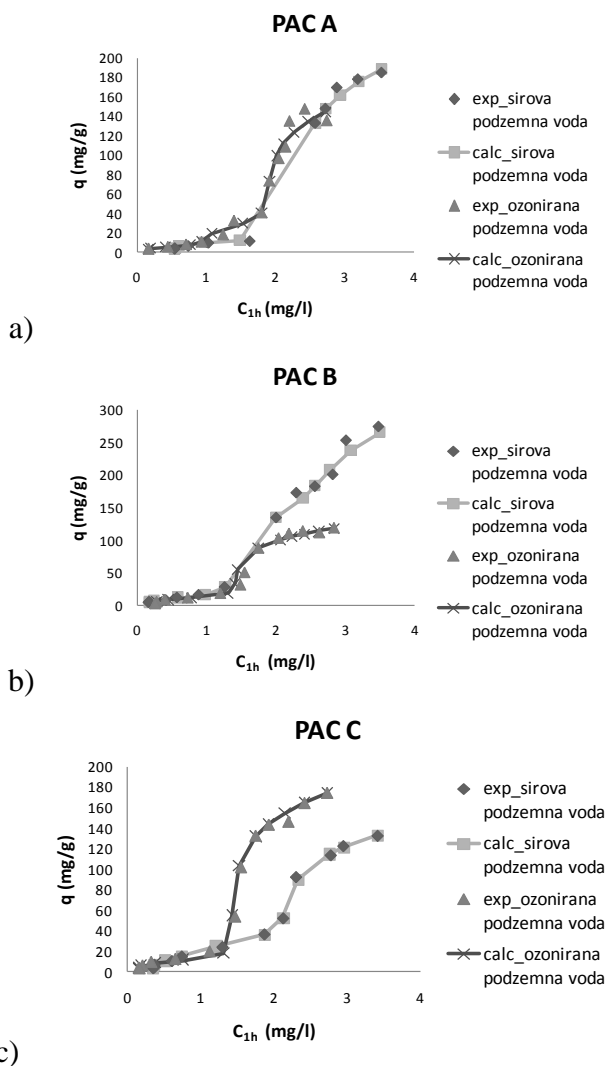
Može se zaključiti da ozonizacijom nastaju srednje adsorbabilne frakcije (K od 35 do 42 (mg/g)/(mg/l)^n) za ugljeve B i C, a kod uglja A udeo neadsorbabilne frakcije ($K = 86 \text{ (mg/g)/(mg/l)^n}$) se povećava, te da generalno adsorbabilnost organske materije u matriksu Dunava slabi.

Rezultati fracionisanja sirove i ozonirane površinske vode na XAD smolama se slažu sa rezultatima adsorpcione analize jer su ukazali na prisustvo hidrofilnijih struktura POM u oba uzorka, što je verovatno i uzrok slaboj adsorbabilnosti DOC na ispitivanim ugljevima.

Podzemna voda

Na slici 32 predstavljeni su eksperimentalni i modelovani podaci za adsorpciju DOC za sirovu i ozoniranu podzemnu vodu. U tabeli 36 dati

su opsezi fitovanih Frojndlihovih parametara adsorpcione analize za frakcije DOC površinskog matriksa. Vrednosti pojedinačnih K ($\text{mg/g}/(\text{mg/l})^n$) dobijenih modeliranjem date su u prilogu (tabela P VII-1).



Slika 32. Eksperimentalni i modelovani podaci adsorpcije DOC na a) PAC A, b) PAC B i c) PAC C u podzemnoj vodi (opseg doza uglja 1-1000 mg/l)

Tabela 36. Relativni sadržaj fiktivnih komponenata u podzemnoj vodi

Ugalj	Opseg K (mg/g)/(mg/l) ⁿ vrednosti fiktivnih komponenata	% fiktivnih komponenata	
		Podzemna voda	Ozonirana podzemna voda
PAC A	Neadsorbabilna frakcija (0-9)	14	32
	Slabo adsorbabilna frakcija (10-49)	47	31
	Srednje adsorbabilna frakcija (50-79)	-	-
	Jako adsorbabilna frakcija (> 80)	40	37
PAC B	Neadsorbabilna frakcija (0-9)	4	8
	Slabo adsorbabilna frakcija (10-49)	28	37
	Srednje adsorbabilna frakcija (50-79)	-	0
	Jako adsorbabilna frakcija (> 80)	69	54
PAC C	Neadsorbabilna frakcija (0-9)	9	5
	Slabo adsorbabilna frakcija (10-49)	50	41
	Srednje adsorbabilna frakcija (50-79)	-	-
	Jako adsorbabilna frakcija (> 80)	41	54

Poređenjem sirovog i ozoniranog matriksa podzemne vode na **PAC A**, može se zaključiti da ozonizacija povećava sadržaj neadsorbabilne frakcije (za 18%). Ove vrednosti ukazuju da je ozonizacijom uklonjen značajan deo slabo adsorbabilne frakcije (16%) i smanjen udeo jako adsorbabilne frakcije (3%). Greške modelovanja adsorpcione analize su iznosile 2,81 i 4,35% za sirovi i ozonirani matriks. Ovo je u saglasnosti sa nešto manje izraženim promenama za efikasnost uklanjanja DOC predstavljanim na slici 30 a.

Kada je u pitanju **PAC B**, ozonizacija je izazvala smanjenje sadržaja jako adsorbabilne frakcije. Prema navedenim opsezima, neadsorbabilna frakcija ($K = 0 - 9 \text{ (mg/g)/(mg/l)}^n$) čini 4% i 8% za sirovi i ozonirani matriks. Udeo slabo adsorbabilne frakcije iznosi 28% i 37%, a udeo jako adsorbabilne frakcije je 69% i 54% za sirovi i ozonirani matriks, redom. Srednje adsorbabilna frakcija ($K = 50 - 79 \text{ (mg/g)/(mg/l)}^n$) ne postoji u podzemnoj vodi. Ovaj rezultat ukazuje da kod sirove podzemne vode najveći udeo čine slabo (28%) i jako adsorbabilne frakcije (69%) POM. Međutim, pod uticajem ozonizacije došlo je do smanjenja jako adsorbabilne frakcije za 15%, Greške modelovanja su bile manje od 5% u slučaju oba matriksa. I ovaj rezultat je u skladu sa rezultatima predstavljanim na slici 30 b.

U slučaju **PAC C**, dolazi do povećanja adsorbabilnosti ozonizacijom. Dobijeni opsezi K vrednosti za sirovi matriks imali su sledeće udele frakcija od 9, 50, i 41%, dok opsezi K vrednosti za ozonirani matriks pokazuju udele frakcija DOC 5, 41 i 54 % za neadsorbabilnu, slabo i jako adsorbabilnu frakciju, redom. Ozonizacija je imala pozitivan uticaj na adsorpcione koeficijente s obzirom da je povećan udeo jako adsorbabilne frakcije za 13%, a smanjen udeo neadsorbabilne i slabo adsorbabilne frakcije za 4 i 9%, redom.

Ozonizacijom podzemne vode, povećan je udeo POM koje su slabo adsorbabilne na ugljevima B i C. Jedino je na uglju C uočen porast jako adsorbabilne frakcije, a na uglju A porast neadsorbabilne frakcije.

Zaključci koji se mogu izvesti iz adsorpcione analize su sledeći:

- ozonizacijom površinske vode, sadržaj neadsorbabilne frakcije raste, dok jako adsorbabilna frakcija nestaje. Kod ugljeva B i C nastaju srednje adsorbabilne frakcije, a kod uglja A slabo adsorbabilne;
- udeo frakcija je za ugalj A promenjen u pravcu stvaranja neadsorbabilne frakcije, kod uglja B u pravcu stvaranja slabo adsorbabilne, a na uglju C jako adsorbabilne frakcije.

Ovakve promene prilikom ozonizacije mogu uticati na adsorpciju mikropolutanata na nekoliko načina:

- ukoliko raste sadržaj adsorbabilne frakcije, moguće je ispoljavanje kompetitivnih efekata, mada su oni u predozonizaciji retki (*Gerard i sar., 2003*),
- ukoliko raste udeo neadsorbabilne frakcije moguće je da se adsorpcija polutanata poboljša, jer je manje površine sorbenta zauzeto adsorpcijom DOC,
- ne samo adsorbabilnost DOC frakcija, nego i njihov novi kvalitet mogu da utiču na adsorpciju polutanata, jer one međusobno mogu

stupati u interakcije asociranja, što može povećati solubilizaciju organskih ksenobiotika neadsorbabilnim frakcijama koje su hidrofilnije ili pak njihovu adsorpciju na čestice adsorbenta prekrivene adsorbabilnim ili srednje adsorbabilnim frakcijama.

U slučaju površinske vode, ozonizacija je doprinela stvaranju neadsorbabilne i srednje adsorbabilne frakcije u zavisnosti od tipa uglja. Pozitivan uticaj ozonizacije na adsorpciju atrazina na uglju B (slika 25) mogao bi se objasniti upravo postojanjem srednje adsorbabilnih frakcija koje su polarnije nakon ozonizacije i stupaju u interakcije sa atrazinom za razliku od jako adsorbabilnih frakcija koje su postojale pre ozonizacije. One još uvek imaju mogućnost da se adsorbuju na uglju i tako doprinose i boljem uklanjanju atrazina. U podzemnoj vodi je takođe ispoljena nešto veća efikasnost uklanjanja atrazina nakon ozonizacije na uglju B, a pri tome je porastao udeo neadsorbabilne i slabo adsorbabilne frakcije što može uputiti na zaključak da je umanjena kompeticija nakon ozonizacije, ali i na moguće interakcije sa novoformiranim organskim materijama koje imaju sposobnost sorpcije na uglju. Ne treba zaboraviti mogućnost atrazina da se ponaša i kao donor i kao akceptor elektrona, dok kod trifluralina i alahlora takva mogućnost ne postoji i oni su isključivo akseptori.

Što se tiče alahlora, negativan uticaj ozonizacije je izražen na ugljevima B i C u oba matriksa. To bi mogla biti posledica solubilizacije alahlora novoformiranim organskim materijama koje ostaju u rastvoru ili izraženija kompeticija sa srednje adsorbabilnom frakcijom koja se formira u površinskoj vodi. Slični efekti se javljaju i za trifluralin pri nižim dozama uglja, dok pri višim postoji u površinskom matriksu blag pozitivan uticaj koji bi mogao biti posledica smanjenje adsorbabilnosti POM i zbog toga umanjene kompeticije i efikasnijeg uklanjanja atrazina.

Adsorpcionom analizom je moguće pretpostaviti kako koji ugalj „reaguje“ na promenu matriksa i može se zaključiti na osnovu dobijenih rezultata da je efekat uslovljen tipom uglja i njegovom dozom, kao i tipom organske materije. Osetljivijim su se pokazali ugljevi B i C (slika

25). Oni su različitog porekla. Ugalj B ima najveći sadržaj mikropora, dok ugalj C ima najmanji sadržaj mikropora, ali najveći udeo primarnih. Negativan uticaj ozonizacije za trifluralin i alahlor se desio verovatno zbog efekata kompeticije ili solubilizacije novoformiranim DOC molekulima, dok se za pozitivnim efektom ozona na uklanjanje polarnog atrazina može spekulirati pretpostavljanjem da dolazi do favorizovane raspodele u novim oblogama NOM na uglju formiranim nakon ozonizacije koje su i dovoljno adsorbabilne, ali i sa dovoljno reaktivnim osobinama za asociranje sa polarnim supstancama. Ove efekte je moguće iskoristiti ili za izbor manje osetljivog uglja u tretmanu voda (u slučaju da je problem veći broj ksenobiotika različite hidrofobnosti) ili da se koristi „najosetljiviji“ ugalj uz pažljivo fino podešavanje parametara ozonizacije kako bi se postiglo bolje uklanjanje polarnih komponenti.

5. ZAKLJUČAK

Fokus ove doktorske disertacije je bilo izučavanje sorpcionog ponašanja tri herbicida koji se nalaze na listi prioriternih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o vodama EU (2000/60/EC), atrazina, alahlora i trifluralina sa generalnim ciljem dobijanja podataka korisnih za prioritizaciju na osnovu novog fundamentalnog znanja o efikasnosti (ad)sorpcije za uklanjanje ovih supstanci iz vode u lokalno specifičnim uslovima. Ispitano je njihovo ponašanje na dunavskom i model sedimentu (OECD 219), na organoglinama i na tri aktivna uglja u prahu u uslovima sintetičkog i prirodnog vodenog matriksa (površinske i podzemne vode).

Pre sorpcionih eksperimenata izvršene su fizičko-hemijske karakterizacije odabranih geosorbentata (dunavski i model sediment i organogline- tetrametilamonijum-bentonit i tetrametilamonijum-kaolinit), aktivnih ugljeva u prahu (PAC A i PAC B koji su komercijalni i poreklom iz biljnog materijala i treseta, redom, i PAC C koji je fino mleveni ugalj namenjen za primenu u kombinaciji sa membranskom filtracijom). Ispitivani sorbenti su okarakterisani u smislu određivanja specifične površine, zapremine i veličine pora i elementalne analize. Dodatno, za geosorbente su urađena rendgeno-strukturna merenja. Sprovedena merenja su pokazala sledeće:

- Sadržaj TOC u **geosorbentima** raste u nizu: 0,14, 1,20, 2,20 i 3,92%, za TMA-K, D, M i TMA-B, redom. Rendgeno-strukturnom analizom sedimenata utvrđeno je da D sediment ima raznovrsnije okside Fe, Al i Ni u svojoj strukturi u odnosu na model sediment. S druge strane, difraktogram TMA-K organogline je mnogo bogatiji u odnosu na TMA-B u pogledu sadržaja metalnih oksida. Podaci o specifičnoj površini i zapremini pora ukazuju na veću specifičnu površinu organoglina (17,7 m²/g i 84,1 m²/g za TMA-K i TMA-B, redom) u odnosu na prirodni i model sediment (3,19 m²/g i 1,73 m²/g, redom) kao i

zapreminu pora određenu BJH metodom metodom (za M and D $\sim 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ i za TMA-B i TMA-K $\sim 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$).

- Elementalna analiza pokazuje da **ugljevi** imaju 80-82% C. Rezultati specifične površine i analize pora ukazuju da ugalj C ima najveću specifičnu površinu ($1358 \text{ m}^2/\text{g}$) koja je skoro dva puta veća od specifične površine ugljeva A i B (734 i $664 \text{ m}^2/\text{g}$, redom) što je i očekivano jer je ovaj ugalj sitniji. Poređenjem komercijalnih ugljeva A i B pokazano je da oni imaju sličan sadržaj mezopora ($59,4$ i $58,6\%$, redom). Međutim, ugalj A ima znatno veći sadržaj makropora ($13,4\%$), a nešto manji sadržaj mikropora ($27,2\%$) u odnosu na ugalj B ($9,1\%$ za makropore i $32,3\%$ za mikropore). Ugalj C koji je nekomercijalan, ali namenjen upotrebi u kombinaciji sa membranskom filtracijom, sadrži $25,1\%$ mikropora, $54,4\%$ mezopora i $20,4\%$ makropora.

Pored sorbenata, detaljno su okarakterisani i vodeni matriksi određivanjem sadržaja TOC i DOC, pH i elektroprovodljivosti. Više informacija o strukturi POM je dobijeno primenom frakcionacije pomoću XAD smola na uzorcima površinske vode uzetim u martu i maju 2012. godine i LC-OCD frakcionacije na po jednom uzorku površinske i podzemne vode (avgust 2013. godine). Kao dodatna karakterizacija, za površinski matriks, pre i nakon ozonizacije, urađena je GC/MS kvalitativna analiza. Rezultati su pokazali sledeće:

- hidrofobna frakcija DOC ima veći sadržaj u podzemnoj ($18,9\%$ ili $0,886 \text{ mg/l}$) u odnosu na površinsku vodu ($4,10\%$ ili $0,088 \text{ mg/l}$). Hromatografabilni deo DOC je okarakterisan na sadržaj biopolimera, huminskih supstanci, nus-produkte razgradnje humina, neutralne komponente malih molekulskih masa i kiseline malih molekulskih masa. Molekulska masa HS u površinskoj vodi (751 g/mol) je neznatno veća od onih u podzemnoj vodi (707 g/mol). U oba slučaja one pripadaju grupi pedogenih fulvinskih kiselina.
- XAD frakcionisanje u dva navrata (mart i maj 2012. godine) ukazalo je na dominaciju hidrofilne frakcije DOC (87% i 78% , redom) u odnosu na hidrofobnu (17% i 22% , redom).

Ozonizacijom, hidrofilna frakcija i dalje ostaje dominantna sa udelom od 90% i 83% redom za dva različita uzorka (mart i maj), u odnosu na hidrofobnu frakciju (10% i 17%).

- Rezultati GC/MS *skrininiga* sprovedeni u dva navrata pokazali su da je skoro isti broj jedinjenja detektovan u oba uzorka površinske vode (19 i 17, redom). Ozonizacijom u oba perioda dobijen je isti broj jedinjenja (23) od čega je 13 istih jedinjenja detektovano u dva različita uzorka.

Ispitivanja adsorpcije ksenobiotika na geosorbentima urađena su u šaržnim testovima za sedimente i organogline, i u kolonskim testovima za prirodni sediment sa ciljem kvantifikovanja i boljeg razumevanja sorpcionog ponašanja herbicida u uslovima lokalno relevantnih vodenih matriksa:

- Na osnovu K_d vrednosti dobijenih u šaržnim eksperimentima, dokazano je da su TMA-B ($K_d = 10,5 - 483$ l/kg) i model sediment ($K_d = 16,4 - 761$ l/kg) najefikasniji sorbenti za ispitivane herbicide. Na dunavskom sedimentu i na TMA-K vrednosti K_d bile su u opsezima $4,7 - 233,6$ l/kg i $5,7 - 275,1$ l/kg, redom. Dva sorbenta imaju najveći sadržaj TOC, dok TMA-B ima najveću specifičnu površinu, zapreminu pora i sadržaj mikropora. Model sediment ima malu specifičnu površinu, i deset puta manju zapreminu pora u odnosu na TMA-K, ali je pokazao bolje sorpcione karakteristike u odnosu na ostala dva sorbenta, najverovatnije zbog visokog sadržaja ugljenika i mogućih interakcija polutanata sa mineralnom fazom.
- U sintetičkom matriksu, trifluralin pokazuje veći afinitet prema D sedimentu u odnosu na druga dva herbicida, koja se slično ponašaju, dok kod M sedimenta postoje razlike koje prate hidrofilnost ispitivanih ksenobiotika. Što se tiče organoglina, najizraženija sorpcija je takođe za trifluralin. Alahlor i atrazin pokazuju slične sorpcione kapacitete na TMA-K, dok je na TMA-B, sorpcija izraženija za alahlor u odnosu na atrazin.
- Korelacija između K_d vrednosti i sadržaja TOC ($R^2=0,886$) je bila prihvatljiva jedino u slučaju trifluralina i sintetičkog matriksa pri

najnižem koncentracionom nivou (0,01 mg/l). Odsustvo jasne linearne korelacije između K_d i % TOC upućuje na važnost interakcija mineralne faze i herbicida.

- U slučaju sedimenata nisu utvrđene korelacije K_d sa log K_{OW} vrednostima, dok su kod organogлина utvrđene, što upućuje na zaključak da su hidrofobne interakcije imale više udela u sveukupnoj sorpciji na organoglinama. K_d/K_{OW} odnosi su najveći kod atrazina na svim sorbentima i razlikuju se za red veličine u odnosu na K_d/K_{OW} vrednosti alahlora i trifluralina pa se pretpostavlja da atrazin najviše učestvuje u uspostavljanju specifičnih interakcija zbog svojih donorsko-akceptorskih osobina, dok druga dva ksenobiotika imaju samo akceptorske osobine.
- Što se tiče uticaja matriksa, rezultati pokazuju da su važni i tip i koncentracija rastvorenog organskog ugljenika u vodenoj fazi za sorpciju herbicida, u zavisnosti od primenjenog tipa sorbenta i koncentracionog nivoa sorbata. U zavisnosti od matriksa, na oba sedimenta, najveće K_d vrednosti su dobijene za trifluralin, dok su K_d vrednosti za atrazin i alahlor bile veoma slične ili pak veće za atrazin. U slučaju organogilna, vrednosti K_d su rasle sa porastom log K_{OW} vrednosti herbicida na TMA-K u oba prirodna matriksa. Kada je u pitanju TMA-B, rast K_d vrednosti sa rastom log K_{OW} vrednosti uočava se u površinskom matriksu pri $C_e = 0,05$ mg/l i 0,5 mg/l, i podzemnom matriksu pri najvećoj ravnotežnoj koncentraciji $C_e = 0,5$ mg/l. Najveće K_d vrednosti (50,8-761,1 l/kg) su dobijene za trifluralin u podzemnoj vodi sa najvećim sadržajem DOC (5,9 mg/l) i huminskih supstanci. Međutim, pokazano je da površinski matriks sa manjim sadržajem DOC i huminskih supstanci može da poveća sorpciju alahlora i atrazina, posebno na dunavskom sedimentu i TMA-B. Ovaj zaključak ukazuje da poređenje efikasnosti sorbenata treba sprovoditi u prirodnim matriksima jer sorpcioni koeficijenti variraju u zavisnosti od koncentracije polutanata, tipa i sadržaja DOC.

- Ispitivanjem sorpciono-desorpcione histereze u sintetičkom matriksu u šaržnim eksperimentima uočeno je da se veći indeksi histereze dobijaju za sediment (0,56-21,05) u odnosu na organogline (0,63-6,88). Trifluralin je pokazao izraženiju histerezu na model sedimentu bogatim tresetom i kaolinom, dok su atrazin i alahlor imali izraženiju histerezu na dunavskom sedimentu, verovatno usled pojave niza različitih interakcija polarnih grupa herbicida i mineralne frakcije sedimenta. Izučavanjem histereze u prirodnim matriksima došlo se do zaključka da oni utiču na indeks histereze koji može značajno da se menja u zavisnosti od tipa matriksa i koncentracije herbicida. U prirodnim matriksima opsezi indeksa histereze na sedimentima se kreću od 0,11 do 15,22, a na organoglinama od 0,11 do 8,34.
- Kolonski test na dunavskom sedimentu je urađen sa tri vrste matriksa u cilju dobijanja podataka korisnih za prioritizaciju zagađujućih supstanci koje su ispitivane. Faktor retardacije atrazina, dobijen modelovanjem primenom Transmod softvera, je veći u prirodnim matriksima ($R_d = 54$ i $R_d = 55$ u podzemnoj i površinskoj vodi, redom) nego u sintetičkoj vodi ($R_d = 40$), ali se ne razlikuje za dva različita prirodna matriksa međusobno. Kod alahlora nisu uočene značajne promene faktora retardacije među matriksima i oni iznose 32, 35 i 30 za sintetički, površinski i podzemni matriks, redom. Ovakvi rezultati eksperimenata pokazuju da i alahlor i atrazin imaju sličnu retardaciju, probijaju se kroz sloj sorbenta mnogo brže od trifluralina za koga su i izmereni najveći sorpcioni koeficijenti u statičkim uslovima i koji je detektovan u eluentu 14% od početne koncentracije u roku od 48h. Na kolonama je simulirani faktor retardacije za atrazin nešto veći nego kod alahlora, mada prethodno izračunati indeksi histereze iz statičkih eksperimenata za ove dve supstance u dunavskom sedimentu i na koncentraciji od 0,05 mg/l daju međusobno slične vrednosti u površinskoj (oko 8) i isto tako u podzemnoj vodi (oko 5). Ovi rezultati su suprotni očekivanjima na osnovu hidrofилnosti ksenobiotika i mogu biti rezultat upravo interakcija sa organskim materijama koje su bile izražene u

kolonskim testovima, verovatno i više nego u šaržnim testovima, gde se nije pojavilo povećanje R_d vrednosti u prirodnim matriksima u odnosu na sintetički matriks. Bez obzira što je alahlor hidrofobniji od atrazina, u uslovima datog matriksa i sorbenta ispoljava slične (šaržni testovi) ili slabije sorpcione karakteristike (kolonski testovi) koje upućuju na mobilnost kroz prvi zaštitini sloj. Poređenjem vrednosti R_d iz kolonskih eksperimenata sa vrednostima procenjenim na osnovu šaržnih eksperimenata, za atrazin u sintetičkoj vodi se dobija nešto veći faktor retardacije, dok je u prirodnim matriksima, on dvostruko i trostruko veći. Poređenje sa empirijskim vrednostima, dobijenim na osnovu $\log K_{OC}-K_{OW}$ korelacija nije bilo tako uspešno, verovatno iz razloga što su empirijske korelacije zasnovane na stanovištu interakcija sa organskom materijom i najvećim udelom hidrofobnih interakcija, a postoji uočena nelinearnost izoterma. Porastom modelovane vrednosti za disperzivitet, α (sa 0,04 na 0,14) pokazano je da u slučaju atrazina u prirodnim matriksima sorpciona kinetika ima uticaja na izgled krive proboja kroz kolonu sa sedimentom, dok kod alahlora to nije slučaj.

Ispitivanje adsorpcije organskih ksenobiotika na **aktivnim ugljevima** dalo je sledeće rezultate:

- Efikasnost uklanjanja se kretala u različitim opsezima u zavisnosti od odabranog uglja, vodenog matriksa i doze uglja. Sa dozom uglja od 8 i 15 mg/l u površinskom matriksu postiže se uklanjanje herbicida od 37% i 55% za atrazin, od 41% i 62% za alahlor i 71% i 85% za trifluralin na uglju A. Efikasnost uklanjanja na uglju B pri istim dozama iznosi 37% i 58% za atrazin, 80% i 95% za alahlor i 81% i 87% za trifluralin. Na uglju C, procenat uklanjanja je bio 47% i 66% za atrazin, 98% i 99% za alahlor i 85% i 92% za trifluralin, pri dozama uglja od 8 i 15 mg/l, redom. U podzemnom matriksu, efikasnost uklanjanja pri dozama 8 i 15 mg/l je iznosila 28% i 46% za atrazin, 35% i 52% za alahlor, i 72% i 92% za trifluralin na uglju A; na uglju B - 36% i 56% za atrazin, 72% i 76% za alahlor, i 90% i 92% za trifluralin, za iste

doze; i na uglju C – 44% i 63% za atrazin, 96% i 98% za alahlor i 83% i 88% za trifluralin pri dozama uglja od 8 i 15 mg/l, redom. Sve ove vrednosti su srednje vrednosti duplikata merenja.

- Ozonizacija matriksa dovela je do promena u kvalitetu organske materije koje su se odrazile na efikasnost adsorpcije ksenobiotika. Na **uglju A**, u slučaju površinske vode za atrazin nisu uočene značajne promene, dok je u podzemnoj vodi došlo do povećanja efikasnosti pri obema primenjenim dozama (8 i 15 mg/l). U slučaju trifluralina je ozonizacija površinskog matriksa izazvala neznatno smanjenje efikasnosti (za 9%) pri dozi uglja od 8 mg/l, dok pak u podzemnoj vodi postoji negativan uticaj ozonizacije, posebno pri većoj dozi uglja (za 9%). Za alahlor nisu uočeni efekti ozonizacije na uglju A u oba matriksa ni pri jednoj odabranoj dozi. Na **uglju B**, ozonizacija površinske vode je imala pozitivan uticaj na efikasnost uklanjanja atrazina, dok u slučaju podzemne vode taj uticaj nije jasno vidljiv. Kod alahlora je uočen izrazito negativan uticaj ozonizacije pri nižoj dozi od 8 mg/l, u oba matriksa (za 36% u površinskom matriksu i 31% u podzemnom matriksu). Kod trifluralina je u površinskom matriksu uočeno smanjenje efikasnosti uklanjanja pri manjoj dozi (za 6%), a povećanje pri većoj dozi (za 3%), dok je u podzemnoj vodi uočen jasan negativan uticaj ozonizacije pri obema dozama (za 19% u površinskom matriksu i 12% u podzemnom matriksu). Na **uglju C**, ozonizacijom rečne vode, efikasnost uklanjanja atrazina je blago povećana pri nižoj dozi uglja (5%), dok taj efekat nije jasan pri višoj dozi uglja. U podzemnoj vodi, za atrazin je takođe primećeno blago povećanje efikasnosti, ali pri obema dozama. Kod alahlora je ozonizacija rezultovala smanjenjem efikasnosti uklanjanja pri obema dozama u oba vodena matriksa. Za trifluralin, pri manjoj dozi je uočen pad efikasnosti uklanjanja (za 7%), dok pri većoj dozi on iščezava u površinskom matriksu, dok je ozonizacija podzemne vode doprinela smanjenju efikasnosti uklanjanja trifluralina pri obema dozama (za 33% i 20%). Smanjenje efikasnosti u uklanjanju trifluralina i alahlora

može biti posledica kompeticije sa organskim materijama ili solubilizacije novoformiranih komponenti, dok se u vezi sa pospešenom adsorpcijom atrazina u nekim slučajevima nakon ozonizacije može spekulirati u vezi uzroka u smislu bolje raspodele i sorpcije u nove NOM prevlake na uglju koje se mogu eventualno formirati usled ozonizacije ukoliko rastvoreni organski ugljenik zadrži svoja adsorpciona svojstva, ali ipak ima nešto više polarnih grupa nego u neozoniranoj vodi. Moguće objašnjenje da je u nekim slučajevima uglj efikasniji u ozoniranoj nego u sirovoj vodi može se postulirati prisustvom hidrofilnih organskih materija koje verovatno mogu pospešiti adsorpciju na česticama uglja ukoliko su dovoljno dobro adsorbabilne, ali stupaju i u interakcije sa odabranim ksenobioticima. Ova hipoteza je potvrđena jednim delom rezultatima adsorpcione analize koja je po prvi put sprovedena na lokalnim matriksima i koja je pokazala da nakon ozonizacije u slučaju površinskog matriksa nastaju srednje adsorbabilne frakcije za ugljeve B i C, dok se kod uglja A se povećava znatno udeo neadsorbabilne frakcije. U podzemnoj vodi ne nastaje srednje adsorbabilna frakcija, ali je uočena promena jako adsorbabilne frakcije i to u slučaju aktivnih ugljeva A i B njeno sniženje, dok je kod uglja C primećen porast udela ove frakcije. Ozonizacijom površinske vode, neadsorbabilna frakcija raste (čak do 86%), dok jako adsorbabilna frakcija nestaje. Kod ugljeva B i C nastaju i srednje adsorbabilne frakcije (35% i 42%, redom). Ozonizacijom podzemne vode, nije promenjen kvalitet organske materije koja ne sadrži srednje adsorbabilnu frakciju, a udeo ostalih frakcija je neznatno smanjen ili povećan.

- Ispitivanjem kinetike adsorpcije upotrebom modela KIN (*verzija 3,0; Worch, 2005*) procenjene su vrednosti kinetičkog parametra vezanog za unutarčestični transport mase, k_{SAV} za sve herbicide na ugljevima A, B i C u četiri matriksa. Dobijene vrednosti za unutarčestični koeficijent prenosa mase za atrazin se malo razlikuju u zavisnosti od tipa uglja i matriksa i kreću se od $2,8 \cdot 10^{-4}$ 1/s do $6,0 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Kod alahlora se vrednosti za

unutarčestilčni koeficijent prenosa mase nalaze u opsegu od $2,0 \cdot 10^{-5}$ do $4,0 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Kod trifluralina, k_{SAV} vrednost se nalazi u opsegu od $4,0 \cdot 10^{-5}$ do $4,0 \cdot 10^{-4}$ 1/s u zavisnosti od uglja i matriksa.

Pored ispitivanja adsorpcionog ponašanja ksenobiotika na uglju, urađena su ispitivanja adsorpcije DOC u odabranim matriksima:

- Za komercijalne aktivne ugljeve u prahu, u zavisnosti od dva različita doba, u površinskom matriksu, postignuta je efikasnost uklanjanja od 19% i 32% sa dozama od 8 i 15 mg/l, redom za PAC A, i sa istim dozama za PAC B od 36% i 57%. PAC C je pokazao sličnu efikasnost od 34% i 55% pri istim dozama. U podzemnom matriksu je postignuta slična efikasnost i u zavisnosti od sezonskih perioda, ona iznosi 37% i 51% na uglju A pri 8 i 15 mg/l, na uglju B 33% i 51% pri istim dozama. Kod uglja C je postignuta slična efikasnost (30% i 50%) na ispitivanim dozama. Negativan uticaj ozonizacije na efikasnost uklanjanja DOC primećen je u letnjem periodu u površinskom matriksu. Značajne promene kod podzemnog matriksa utvrđene su samo u tri od ukupno dvanaest merenja.

6. LITERATURA

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Research* 37, 1619–1627.

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.

Akcay, G., Yurdakoc, K. (2008) Removal of nicotine and its pharmaceutical derivatives from aqueous solution by raw bentonite and dodecylammonium-bentonite. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67, 451-454.

Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., Al-Dujali, A. H. (2009) The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 324–332.

Allred, B. (2009) Laboratory batch test evaluation of five filter materials for removal of nutrients and pesticides from drainage waters. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 53, 39-54.

Amiri, F., Bornick, H., Worch, E. (2005) Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM). *Water Research*, 39, 933-941.

APHA - AWWA - WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington.

Asakura, H., Matsuto, T. (2009) Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency. *Waste Management*, 29, 1852–9.

AWWA (2005) Powdered Activated Carbon, Approved by American National Standards Institute, Aug. 11, 2005.

Azejjel, H., del Hoyo, C., Draoui, K. , Rodríguez-Cruz, M.S. , Sánchez-Martín, M.J. (2009) Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium. *Desalination*, 249, 1151–1158.

Babel, S., Kurniawan, T.A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Material*, 97, 219–243.

Baker, J.R., Mihelcic, J.R., Luehrs, D.C., Hickey, J.P. (1997) Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients. *Water Environment Research*, 69, 136- 145

Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O. (2000) Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution* 107, 391-398.

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.

Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A. (2008) Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental Science and Technology*, 43, 597–603.

Bermúdez-Couso, A., Fernández-Calviño, D., Álvarez-Enjo, M.A., Simal-Gándara, J., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M. (2013)

Pollution of surface waters by metalaxyl and nitrate from non-point sources. *Science of the Total Environment*, 461-462, 282–9.

Bester, K., L. Scholes, L., Wahlberg, C., McArdell, C. S. (2008) Sources and Mass Flows of Xenobiotics in Urban Water Cycles—an Overview on Current Knowledge and Data Gaps. *Water, Air and Soil Pollution*, 8, 407–423.

Bi, E., Schmidt, T. C., Haderlein, S. B. (2010) Practical issues relating to soil column chromatography for sorption parameter determination. *Chemosphere*, 80, 787-793.

Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R., Grundl, T. (2015) Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*, 134, 395-401.

Börnack, H., Eppinger, E., Grischek, T., Worch, E. (2001) Simulation of biological degradation of aromatic amines in river bed sediments. *Water Research*, 35, 619-624.

Brixie, J. M., Boyd, S.A. (1994) Treatment of Contaminated Soils with Organoclays to Reduce Leachable Pentachlorophenol. *Journal of Environmental Quality*, 23, 1283-1290.

Bronick, C.J., Lal, R. (2005) Soil structure and management: A review. *Geoderma*, 124, 3-22.

Byer, J. D., Struger, J., Sverko, E., Klawunn, P., Todd, A. (2011) Spatial and seasonal variations in atrazine and metolachlor surface water concentrations in Ontario (Canada) using ELISA, *Chemosphere*, 82, 1155–1160.

Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y. (2013) Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 146–57.

Carrizosa, M.J., Calderon, M.J., Hermosin, M.C., Cornejo, J. (2000) Organoclay as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Science of the Total Environment*, 247, 285–293.

Cerejeira, M.J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valério, M.J., Silva, A., Ferreira, M., Silva-Fernandes, A.M. (2003) Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, 37, 1055-63.

Chefetz, B., Bilkis, Y. I., Polubesova, T. (2004) Sorption–desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Research*, 38, 4383–4394.

Chefetz, B., Xing, B. (2009) Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review. *Environmental Science and Technology*, 43, 1680-1688.

Chen, B., Huang, W., Mao, J., Lv, S. (2008) Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cations, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 116-123.

Clausen, L., Fabricius, I., Madsen, L. (2001) Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. *Journal of Environmental Quality*, 30, 846–857

Commission Directive (EU) 2015/1787, OJ L 260/6, 7.10.2015., str. 6.

Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A. (2008) Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: A review. *Clay Minerals*, 43, 155–175

Council Directive 2000/60/EC, OJ L327/1, 22.12.2000, str. 1-72.

Council Directive 2013/39/EU, OJ L 226/1, 24.08.2013, str. 1-17.

Council Directive 98/83/EC, OJ L 330/32, 5.12.1998., str.32.

Crini, G., Badot, P.M. (2010) Sorption processes and pollution: An introduction in: *Sorption Processes and Pollution* (Ed. Gregorio Crini,

Pierre-Marie Badot), Presses universitaires de Franche-Comte. ISBN 978-2-84867-304-2.

Daiem, M. M. A., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Mendez-Diaz, J. D., Sanchez-Polo, M. (2012) Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies – A review, *Journal of Environmental Management*, 109, 164-178.

Dalmacija B., Petrović O., Tamaš Z., Ugarčina S. (2008) Kvalitet voda i akvatični ekosistemi, u: *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi* (Ed.: Dalmacija, B., Agbaba, J.), Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.

De Oliviera, M.F., Johnson, C., Premachandra, G.S., Teppen, B.J., Laird H.D., Zhu, D., Boyd, S. (2005) Spectroscopic Study of Carbaryl Sorption on Smectite from Aqueous Suspension. *Environmental Science and Technology*, 39, 9123–9129

Delgado-Moreno, L., Wu, L., Gan, J. (2010) Effects of Dissolved Organic carbon on sorption of pyrethroides, *Environmental Science and Technology*, 44, 8473–8478.

Dordio, A., Carvalho, A.J.P. (2013) Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 272-292.

Dultz, S., Bors, J. (2000) Organophilic bentonites as adsorbents for Radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 16 (1-2), 15–29.

Đorđević, Đ.S., Dražić, J.V. (1994) *Fizička hemija*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 449-455.

Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T. (2001) Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research*, 35, 167–179.

Ehlers, G. A. C., Loibner, A. P. (2006) Linking organic pollutant (bio) availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio) availability prediction. *Environmental Pollution*, 141, 494-512.

ElGouzi, S, Mingorance, M.D., Draoui, K., Chtoun, E.H., Peña, A. (2012) Assessment of phenylurea herbicides sorption on various Mediterranean soils affected by irrigation with wastewater. *Chemosphere*, 89, 334-339.

EPA 160.4., Residue, Volatile (Gravimetric, Ignition at 550°C) by Muffle Furnace. Approved for NPDES (Issued 1971).

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 detector. U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio, 1995.

Fabris, R., Chow, C. W. K., Drikas, M., Eikebrokk, B. (2008) Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Research*, 42, 4188-4196.

Ferreira, J.A., Martin-Neto, L., Vaz, C.M.P., Regitano, J.B. (2002) Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian oxisol. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1665-1670

Fobbe, R., Kuhlmann, B., Nolte, J., Preus, G., Skark, C., Zulei-Seibert, N. (2006) Polar herbicides and metabolites in: *Organic micropollutants in the Water Cycle* (Ed. Reemtsma, T., Jekel, M.) Wiley, VCH, 121-154.

Francioso, O., Bak, E., Rossi N., Sequi, P. (1992) Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physio-chemical characteristics of selected soils. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 503-512.

Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G. (2000) Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*, 38, 1807–19.

Gagné, J.P., Gouteux, B., Soubaneh, Y.D., Brindle, J.R. (2011) Sorption of Pesticides on Natural Geosorbents. Institut des sciences de la mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, Canada.

Gao, J.P., Maghun, J., Spitzauer, P., Kettrup, A. (1998) Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Research*, 32, 2089-2094.

Gérard, M. C., Barthélemy, J., Copin, A., (2003) Influence of Ozonation of Humic and Fulvic Acids on Diuron Adsorption on Activated Carbon. *Ozone Science and Engineering - The Journal of the International Ozone Association*, 25, 399-407.

Gerstl, Z. (1990) Estimation of organic chemical sorption by soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, 357 – 375.

Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C. (2000) Bound pesticide residues in soils: A review. *Environmental Pollution*, 108, 3-14.

Gomes, R.L. (2003) Endocrine Disrupters in drinking Water and Water Reuse, in: *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes* (Ed. Birket., J. W., Lester, J. N.), Lewis Publishers, CRC Press, 219-266.

Gong, W., Liu, X., Xia, S., Liang, B., Zhang, W. (2016) Abiotic reduction of trifluralin and pendimethalin by sulfides in black-carbon-amended coastal sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 310, 125–134.

González-Rodríguez, R.M., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Gonzalez-Barreiro, C., Simal-Gándara, J. (2011) A review on the fate of

pesticides during the processes within the food-production chain. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 99–114.

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. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 51, 475-482.

Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mingelgrin, U. (2004) Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, *Applied Clay Sciences*, 159-166.

Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y, Zhao, J. (2013) Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect, *Chemical Engineering Journal*, 219, 69-77.

Hassett, J.J., Banwart, W.L., Griffen, R.A. (1983) Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soil and sediments: concepts and limitations. In: *Environmental and solid wastes characterization, treatment and disposal* (Ed. Francis, C.W., Auerbach, S.I.), Butterworth, Newton, MA, 498 p.

Herwig, U., Klumpp. E., Narres, H.D. (2001) Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18, 211–222.

<http://www.norman-network.net>, pristupljeno, 25.05.2016.godine.

<http://www.danubesurvey.org>, pristupljeno, 11.04.2016.godine.

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. *Environmental Science and Technology*, 40, 3050-3056.

Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J. (2003) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18, 955–972.

Huang, W., Yu, H., Weber Jr., W.J. (1998) Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 129-148.

Huang, Y., Liu, Z., He, Y, Zeng, F., Wang, R. (2013) Quantifying effects of primary parameters on adsorption–desorption of atrazine in soils. *Journal of Soils and Sediments*, 13, 82-93.

Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W. (2011) Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research*, 45, 879–885.

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

Hur, J., Lee, B., Shin, H. (2011) Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene–DOM interactions. *Chemosphere*, 85, 1360-1367.

Hyun, S., Lee, L.S. (2005) Quantifying the contribution of different sorption mechanisms for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid sorption by variable-charge soils. *Environmental Science and Technology*, 39, 2522-2528

ISO 13317-2, (2001) Determination of particle size distribution by gravitational liquid sedimentation methods -- Part 2: Fixed pipette method.

Ivančev-Tumbas I. (2014) The fate and importance of organics in drinking water treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 11794-810.

Ivančev-Tumbas, I. (2009) *Organski ksenobiotici u vodi za piće*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, ISBN 978-86-7031-176-3.

Ivančev-Tumbas, I., Hobby, R., Panglish, S., Sustrath, M., Kreckel, B., Gimbel R., (2007) Removal of p-nitrofenol by different types of ultrafiltration and powdered activated carbon adsorption, in: *Chemical water and Wastewater Treatment IX* (Ed. Hahn, H., Hoffman, E., Odegard, H.), IWA Publishing.

Jasinka, E.; Wetzel, H.; Baumgartl, T., Horn R. (2006) Heterogeneity of physico-chemical properties in structured soils and its consequences. *Pedosphere*, 16, 284-296

Kah, M., Brown, C.D. (2006) Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 188, 149–217.

Kalita, P. K. Kanwar, R. S. Baker, J. L. Melvin S. W. (1997) Groundwater Residues Of Atrazine And Alachlor Under Water-Table Management Practices. *American Society of Agricultural Engineers*, 40, 605-614.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, 241 – 248.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J. (2009) The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43, 363-380.

Kayali, N., Tamayo, F. G., Polo-Diez, L. M. (2006) Determination of diethylhexyl phthalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography, *Talanta*, 69, 1095-1099.

Keiluweit, M., Kleber, M. (2009) Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems. *Environmental Science and Technology*, 43, 3421-3429.

Kenaga, E.E., Goring, C.A.I. (1980) Relationship between water solubility, soil sorption, octanol – water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In: *Aquatic Toxicology ASTM STP 707* (Ed. Eaton, J.G., Parrish, P.R., Hendricks, A.C.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 405 p.

Kim, J.W., Jang, H.S., Kim, J.G., Ishibashi, H., Hirano, M., Nasu, K., Ichikawa, N., Takao, Y., Shinohara, R., Arizono, K. (2009) Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. *Journal of Health Science*, 55, 249–258.

Kleywegt, S, Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C., Thach, S., Cheung, P., Whitehead, B. (2011) Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, 409, 1481–1488.

Knappe, D.R.U. (2006) Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants, in: *Interface science in Drinking Water Treatment* (Eds. Newcombe, G. i Dixon, D.), Elsevier.

Knappe, D.R.U., Li, L., Quinlivan, P.A., Wagner, T.B. (2003) Effects of Activated Carbon Characteristics on Organic Contaminant Removal. *American Water Works Association Research Foundation*, Denver, CO.

Köck, M., Farré, M., Martínez, E., Gajda-Schranz, K., Ginebreda, A., Navarro, A., Lopez de Alda, M., Barcelo, D. (2010) Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide

pollution in the Ebro River delta (Spain). *Journal of Hydrology*, 383, 73–82.

Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D. (2013) Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plant and their environmental impact. *Science of the Total Environment*, 458-460, 466–76.

Kögel-Knabner, I., Guggenberger, G., Kleber, M., Kandeler, E., Kalbitz, K., Scheu, S., Eusterhues, K., Leinweber, P. (2008) Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 61-82.

Kolpin, D.W., Schnoebelen, D.J., Thurman, E.M. (2004) Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. *Ground Water*, 42, 601-8.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2000) Adsorption-Desorption Studies of Selected Herbicides in Soil-Fly Ash Mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4780-4790

Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A. (2006) The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels, *Environmental Pollution*, 141, 555-570.

Kovaios, I.D., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G., Payatakes, A.C. (2006) Adsorption of atrazine on soils: Model study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 88–94.

Kowalska, M., Güler, H., Cocke., D. L. (1994) Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Science of The Total Environment*, 141, 223-240.

Kragulj, M. (2013) Uticaj ugljeničnih nanomaterijala na ponašanje odabranih hidrofobnih sistemima u akvatičnim sistemima, doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet - Institut za hemiju, Novi Sad.

Kragulj, M. M., Tričković, J.S., Dalmacija, B. D., Ivančev-Tumbas, I.I., Leovac, A.S., Molnar, J.J., Krčmar, D.M. (2013) Sorption of benzothiazoles onto sandy aquifer material under equilibrium and nonequilibrium conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78, 1-16.

Kragulj, M., Tričković, J., Watson M., Maletić, S., Molnar, J., Rončević, S., Dalmacija, B. (2014) Impact of Carbon Based Nanomaterial on the Transport of Selected Organic Compounds Through Danube Sediment. *Proceedings of the IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference «EAST Meets WEST*. Istanbul, 28-30 May, pp. 164-172.

Kuhlmann, B., Zullei-Seibert, N, Nolte, J., Grote, M., (2006) Behaviour of Selected Drugs during Slow Sand Filtration, in: *Recent Progress in slow Sand and Alternative Biofiltration Processes* (Ed. Gimbel, R., Graham, N.J.D., Collins, M., R.), IWA Publishing.

Kyriakopoulos, G., Doulia, D., Anagnostopoulos E. (2005) Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Science*, 60, 1177 – 1186.

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Ward, R. S. (2012) Emerging contaminants: A review of occurrence, sources and fate in groundwater. *Environmental Pollution*, 163, 287-303.

Le Chevallier, 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.

- Lee, S.M., Tiwari, D. (2012) Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Sciences*, 59-60, 84-102.
- Leenheer, J.A., Croue, J.P. (2003) Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environmental Science and Technology*, 37, 18A–26A.
- Lemic, J., Kovacevic, D., Tomasevic-Canovic, M., Kovacevic, D., Stanic, T., Pfend, R. (2006) Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. *Water Research*, 40, 1079– 1085.
- Leovac, A., Vasyukova, E., Ivancev-Tumbas, I., Uhl, W., Kragul, M., Trickovic, J., Kerkez Đ., Dalmacija B. (2015) Sorption of atrazine, alachlor and trifluralin from water onto different geosorbents. *RSC Advances*, 25, 8122-8133.
- Li, K., Xing, B., Torello, W. A. (2005) Effects of organic fertilizer derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environmental Pollution*, 134, 187-194.
- Li, L., Quinlivan, P. A., Knappe, D. R. U. (2002) Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085–2100.
- Lima, D.L., Schneider, R.J., Scherer H.W., Duarte A., Santos E.B.H., Esteves V.I. (2010) Sorption-desorption of atrazine on soils subjected to different organic long-term amendments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58:3101–3106.
- Lin, A.Y-C., Tsai, Y-T., Yu, T-H., Wang, X-H., Lin, C-F. (2011) Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in Taiwan's aquatic environment. *Desalination and Water Treatment*, 32, 57–64.

- Ling, W., J. Xu, J., Gao, Y. (2006) Dissolved organic matter enhances the sorption of atrazine by soil. *Biology and Fertility of Soils*, 42, 418–425.
- Liu, N., Wang, M., Liu., M., Liu, F., Weng, L., Koopal, L., Tan, W. (2012) Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites, *Journal of Hazardous Materials* 225–226, 28–35.
- Liu, P., Zhu, D., Zhang, H., Shi, X., Sun, H., Dang, F. (2008) .Sorption of polar and non polar aromatic compounds to four surface soils of eastern China. *Environmental Pollution*, 156, 1053-1060.
- Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Chiang, K., Drikas, M., Amal, R. (2008a) Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – Fractionation and molecular weight characterization studies. *Chemosphere*, 72, 263-271.
- Liu, W., Zheng, W., Ma, Y., Liu, K.K. (2006) Sorption and degradation of Imidacloprid in soil and water. *Journal of environmental Science and Health Part B*, 41, 623-634.
- Loffredo, E., Senesi, N. (2006) The role of humic substances in the fate of anthropogenic organic pollutants in soil with emphasis on endocrine disruptor compounds. *Soil and Water pollution Monitoring, Protection and Remediation*, 3-23.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M. (2010) Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44, 4115-26.
- Mao, J., Tremblay, L., Gagné J.-P., Rice, J., Schmidt-Rohr, K. (2007) Humic acids from particulate organic matter in the Saguenay Fjord and the St. Lawrence Estuary investigated by advanced solid-state NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5483-5499

Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 189-197.

Matsui, Y., Yuasa, A., Li, F.S. (1999) Pretreatment effects on activated carbon adsorption of humic substances: distributed fictive component analysis. *Water Science and Technology*, 40, 223-230.

McKie, M.J., Andrews, S.A., Andrews, R.C. (2016) Conventional drinking water treatment and direct biofiltration for the removal of pharmaceuticals and artificial sweeteners: A pilot-scale approach. *Science of the Total Environment*, 544, 10–17.

Metoda C1.054. Određivanje prioriternih pesticida (pentahlorbenzena, heksahlorbenzena i trifluralina) u vodi primenom GC/ μ ECD tehnike, Laboratorija za hemijska ispitivanja životne sredine „dr Milena Dalmacija“, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.

Molnar, J. J. (2011) Efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.

Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83–94.

Moyo, F., Tandlich, R., Wilhelmi B.S., Balaz, S. (2014) Sorption of Hydrophobic Organic Compounds on Natural Sorbents and Organoclays from Aqueous and Non-Aqueous Solutions: A Mini-Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11, 5020–5048.

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

Newcombe, G. (2006) Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon in: *Interface science in Drinking Water Treatment* (Eds. Newcombe, G. i Dixon, D.), Elsevier.

Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R. (1997) Influence of characterized natural organic matter on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Research*, 31, 1065–1073.

OECD Guidelines for the Testing of Chemicals / Section 2: Effects on Biotic Systems Test No. 219: Sediment-Water Chironomid Toxicity Using Spiked Water, Published by: OECD Publishing, Publication dates: 23 Nov 2004.

OECD, Guidelines for testing of chemicals. Test no. 106 adsorption–desorption using batch equilibrium method, 2000, ISBN-9789264069602.

Oliveira Jr R.S. Koskinen, W C., Ferreira, F.A. (2001) Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, 41, 97-110.

Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M., Ovelleriro, J.L. (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71, 97-106.

Padhye, L.P., Yao, H., Francis T. Kung, F. T., Ching-Hua Huang, C. (2014) Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Research*, 51 266 -276.

Pal, A, Gin, K.Y.H, Lin, A.Y.C., Reinhard, M. (2010) Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408, 6062–9.

- Pal, O.R., Vanjara, A.K. (2001) Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays. *Separation and Purification Technology*, 24, 167–172.
- Park, Y., Ayoko, G. A, Frost, R. L. (2011) Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 292–305.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L. (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research*, 33, 1209–1219.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L. (2000) Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38, 1423–1436.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L. (2001) A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 39, 25–37.
- Pendleton, P., Wu, S.H., Badalyan, A. (2002) Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, 235–40.
- Peng, X., Wang, J., Fan, B., Luan Z. (2009) Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 210-214.
- Pham, T. T., Moons, K., Van der Bruggen, B. (2006) Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with coagulation-flocculation, in Proceedings of 5th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/Hazardous substances in Water, 538-539, 17-20 June, Frankfurt/Main, Germany.
- Pusino, A., Petrotto, S., Gessa C. (2004) Sorption of primisulfuron on soil, and inorganic and organic colloids. *European Journal of Soil Science*, 55, 175-182

Qi, Y., Zhang, T. C., Ren, Y. (2014) Testosterone sorption and desorption: effects of soil particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 493-501.

Quinlivan, P. A., Li, L., Knappe, D. R. U. (2005) Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, *Water Research* 39, 1663–1673.

Rahman, M., Worch, E. (2005) Nonequilibrium sorption of phenols onto geosorbents: The impact of pH on intraparticle mass transfer, *Chemosphere*, 6, 1419–1426.

Rashed, M. N. (2013) Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater in: "*Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*", ISBN 978-953-51-0948-8.

Renault, F., Morin-Crini, N., Badot, P.M., Crini, G. (2010) Non-conventional sorbents for dye removal in: *Sorption Processes and Pollution* (Ed. Gregorio Crini, Pierre-Marie Badot), Presses universitaires de Franche-Comte. ISBN 978-2-84867-304-2.

Richardson, S.D. (1998) Drinking water disinfection by-products in: *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, New York, Wiley and Sons, 3, 1398-1421.

Rodriguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S. Sanchez-Martin, M.J. (2008) Significance of the long-chain organic cation structure in the sorption of the penconazole and metalaxyl fungicides by organo clays. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 200–207.

Rodriguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M. J., Andrades, M. S., Sánchez-Camazano, M. (2007) Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 363-372.

Rojas R., Vanderlinden, E., Morillo, J., Usero, J., El Bakouri, H. (2014) Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Science of the Total Environment*, 488–489, 124–135.

Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L., Gan, J. (2013) Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of the Total Environment*, 458-460, 614-623.

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

Sanchez-Himenez, N., Sevil, M. T., Cuevas, J., Rodriguez, M., Procopio, J.R. (2012) Interaction of organic contaminants with natural clay type geosorbents: Potential use as geologic barrier in urban landfill. *Journal of Environmental Management*, 95, 182-187.

Sanchez-Martin, M. J., Rodriguez-Cruz, M. S., Andrades, M. S., Sánchez-Camazano, M. (2006) Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Sciences*, 31, 216-228.

Santos, J, Aparicio, I, Callejón, M, Alonso, E. (2009) Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1509–16.

Santos-Delgado, J. M., Crespo-Corral, E. and Polo-Diez, L. M. (2000) Determination of herbicides in soil samples by gas chromatography: optimization by the simplex method. *Talanta*, 53, 367–377.

Schnitzler, H. L., (2014) Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten ausgewählter Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Sedimenten, Masterarbeit, Technische Universität Dresden, Germany.

Schwarzenbach, R.P., Westall, J., (1981) Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science and Technology*, 15, 1360 – 1367.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition John Wiley and Sons, New Jersey.

Senesi, N. (1992) Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of Total Environment*, 123-124, 63-76.

Shen, Y.H. (2004) Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 232, 143–149.

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

Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B. J., Boyd, S.A. (2001) Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2899-2907.

Shirzadi, E., Simpson M.J., Kumar R., Baer A.J., Xu, Y., Simpson A.J. (2008) Molecular interactions of pesticides at the soil water interface. *Environmental Science and Technology*, 42, 5514–5520.

Six, J., Bossuyt, H., Degryze, S., Deneff, K. (2004) A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research*, 79, 7-31.

Smital T., Terzić S., Zaja R., Senta I., Pivčević B., Popović M., Mikac I., Tollefsen E. K., Thomas K., Ahel M. (2011) Assessment of toxicological

profiles of the municipal wastewater effluents using chemical analyses and bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 844–851.

Song, N. H., Chen, L., Yang, H. (2008) Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat. *Geoderma*, 146, 344–352

Srinivasan R. (2011) Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 872531, 17 pages.

SRPS EN 27888:2009, Kvalitet vode - Određivanje električne provodnosti.

SRPS H.Zi.111:1987 Smernice za ispitivanje voda - Merenje pH-vrednosti - Potenciometrijska metoda.

SRPS ISO 8245:2007, Kvalitet vode - Smernice za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC).

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

Stasinakis, A.S, Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N.S., Lekkas, T.D. (2008) Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water Research*, 42, 1796–804.

Stasinakis, A.S., Mermigka, S., Samaras V.G., Farmaki, E., Thomaidis, N.S. (2012) Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1574–83.

- Stepien, D., Regnery, J., Merz, C., Püttmann, W. (2013) Behavior of organophosphates and hydrophilic ethers during bank filtration and their potential application as organic tracers. A field study from the Oderbruch, Germany. *Science of the Total Environment*, 458-460, 150–9.
- Suárez, S., Lema, J.M., Omil, F. (2009) Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, 100, 2138–46.
- Summers, R.S., Chae, S., Kim, S.M., Ahn, H.W. (2006) Biodegradation of MIB and Geosmin in Biological Sand and BAC Filters: Acclimation, Steady State and Varying Influent Conditions in: *Recent Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes*, IWA Publishing, 369-372.
- Sun, H., Zhu, D., Mao, J. (2008) Sorption of polar and nonpolar aromatic compounds to two humic acids with varied structural heterogeneity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 2449-2456.
- Sun, K, Gao, B, Zhang, Z, Zhang, G, Zhao, Y, Xing, B. (2010) Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. *Environmental Pollution*, 158, 3520-6.
- Sun, K., Gao, B., Ro, K.S., Novak, J.M., Wang., Z., Herbert., S., Xing, B. (2012) Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution*, 163, 167-173.
- Talete srl DRAGON (Software for Molecular Descriptor Calculation) Version 6.0, 2011, <http://www.talete.mi.it>, 2011.
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A.R. (2010) Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of he Total Environment*, 408, 3584-95.

Toxicology Data Network (2003) Hazardous Substances Databank Number: 1003. U.S. National Library of Medicine, 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, United States, dostupno na: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>, pristupljeno: 30.6.2013.

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 Research*, 44, 781-788.

Tremblay, L., Gagné, J.-P. (2009) Organic matter distribution and reactivity in the waters of a large estuarine system. *Marine Chemistry*, 116, 1-12

Tričković, J. (2009) Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda. Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet - Institut za hemiju, Novi Sad.

Tubić A., Agbaba J., Molnar Jazić J., Dalmacija B. (2016) Evaluation of solid-phase chromatography as a method for natural organic matter characterization, *Proceedings from 2nd International Conference and Expo on Separation Techniques*, 26-28. September 2016, Valencia, Spain.

Tubić, A., Leovac, A., Hrubik, J., Glišić, B., Kaišarević, S., Ivančev-Tumbas, I. Kovačević, R. (2013) Toxicological profiles assessment of the water and sediments from the Krivaja and Jegrika Rivers, Serbia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48, 1201-1215.

Vencill, W.K. (Ed.) (2002) Herbicide Handbook, 8th ed. *Weed Science Society of America*, Champaign, Illinois, America.

Vereecken, H. (2005) Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pesticide Management Science*, 61, 1139-1151

- Villacanas, F., Pereira, M. F. P., Órfão, J. J. M., Figueiredo J. L. (2006) Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 128–136.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C. (2011) Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159, 2929-34.
- Vulliet, E., Cren-Olive, C., Grenier-Loustalot, M.-F., (2011) Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 103-114.
- Wang, C., Shi, H., Adams, C.D., Gamagedara, S., Stayton, I., Timmons, T., Ma, Y. (2011) Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Water Research*, 45, 1818–28.
- Wang, X., Liu, Y., Tao, S., Xing, B. (2010) Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 48, 3721-3728.
- Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J.B.H.J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane M., Unsworth J.B. (2002) Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pesticide Management Science*, 58, 419-445.
- Weber, Jr., W.J., McGinley, P.M., Katz, L.E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, 499-528
- Weber, W.J., Jr., Huang, W., LeBoeuf, E.J. (1999) Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 167-179.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert E. (2005) Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during

Simulated Drinking Water Treatment Process. *Environmental Science and Technology*, 39, 6649-6663.

Worch, E. (2005) Program KIN (Version 3.0) Program Documentation.

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

Worch, E. (2008) Program AdsAna (Version 1.3) Program Documentation.

Worch, E. (2010) Competitive adsorption of micropollutants and NOM onto activated carbon: comparison of different model approaches, *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, 285-297.

Worch, E. (2012) Adsorption technology in water treatment—fundamentals, processes and modeling, DE Gruyter, ISBN 978-3-11-024022-1.

Worch, E., Grischek, T., Bornick, H., Eppinger, P. (2002) Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration. *Journal of Hydrology*, 266, 259–268.

Xie, J., Wang, Z., Wu, D., Kong, H. (2014) Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*, 116, 71–76.

Yang, G., Ding, H., Cao, X., Ding, Q. (2011a) Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: effects of temperature, medium, sediment organic matter and surfactant. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 2362-2369.

Yang, G-P., Zhao, Y-H., Lu, X-L., Gao X.-C. (2005) Adsorption of methomyl on marine sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264, 179–186

Yang, X., Flowers, R.C., Weinberg, H.S, Singer, P.C. (2011) Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in

an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, 45, 5218–28.

Yu, Y., Zhou, Q.-X. (2005) Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere*, 58, 811-816

Yuan, S., Jiang, X., Xia, X., Zhang, H., Zheng, S. (2013) Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 90, 2520-2525.

Yue, G., Jin, M., Ran, J., Li-qin, X., Chunan-jiang, T., Chong-iju, L., Xiao-dong, M., Yan, L. (2013) Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China, *Journal of Integrative Agriculture*, 12, 305-313.

Zhang, J., He, M. (2010). Effect of structural variations on sorption and desorption of phenanthrene by sediment organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 432–438.

Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S., Teppen, B. J., Li, H. (2010) Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, 81, 954–960.

Zhou, H., Wu, C., Huang, X., Gao, M., Wen, X., Tsuno, H., Tanaka, H. (2010) Occurrence of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage treatment plants and receiving Rivers in Beijing, China. *Water Environment Research*, 82, 2239–48.

Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P. (2009) Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 3212-3216.

PRILOG I

Rezultati kvalitativne GC/MS analize površinske vode

Tabela P I-1. Organski profil sirove i ozonirane površinske vode

Jedinjenje	Mart 2012		Maj 2012	
	Sirova voda	Ozonirana voda	Sirova voda	Ozonirana voda
Ftalati				
bis(2-etilheksil)-ftalat	+	+	+	+
dietil-ftalat	+	-	+	+
bis-(2-metilpropil)-estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline	+	+	+	+
Supsituisani benzeni i njihovi derivati				
1,1-etilidenbis - benzen	-	-	+	+
1-metil—2-(1-metiletil)- benzen	+	+	-	-
Organske kiseline i estri				
metil estar* heksadekanske kiseline	+	+	-	+
metil estar* oktadekanske kiseline	+	+	+	+
bis-(2-etilheksil)-estar heksandionske kiseline	+	+	-	-
metil estar dekanske kiseline	+	+	+	+
dimetil estar 1,4-benzendikarboksilne kiseline	+	+	+	-
(Z)- metil estar 9-oktadecenske kiseline	+	+	-	+
metil estar* benzoeve kiseline	-	-	+	+
metil estar dodekanske kiseline	-	+	+	+
Amini				
piperidin	+	-	-	-
trimetilamin	+	-	-	-
Estri				
trifenilfosfat	-	-	-	+

*kiseline prisutne u nemetilovanim frakcijama

Nastavak tabele P I-1

Ugljovodonici i njihovi derivati				
pentadekan	-	+	-	+
heksadekan	+	+	-	+
1-tridecen	+	+	+	+
4-metil dekan	-	+	+	-
izocijanato-metan	-	+	-	-
6,6-dimetil-2-metilen- biciklo[3.1.1]heptan	-	-	-	+
cikloheksan	+	+	-	-
eikosan	-	+	+	+
Fenoli				
m-terc-butil-fenol	+	-	+	+
p-terc-butil-fenol	-	-	+	+
2,4-bis(1,1-dimetiletil)- fenol	-	+	-	+
Alkoholi				
1-butanol	+	-	-	-
1-oktadekanol	-	-	+	+
Aldehidi i ketoni				
4-metil-3-penten-2-on	+	+	-	-
propanal	-	-	+	-
2,6-bis(1,1-dimetiletil)- 2,5-cikloheksadien-1,4- dion	-	-	-	+
glutaraldehid	-	+	-	-
Heterociklična jedinjenja				
2,2,4-trimetil-oksetan	+	-	-	-
kamfen	-	-	-	+
2-metil-aziridin	-	+	-	-
dibenzofuran	-	+	-	-
Policiklični aromatični ugljovodonici				
antracen	-	+	-	+
fenantren	-	-	+	-
Ukupan broj detektovanih jedinjenja	19	23	17	23

PRILOG II

Adsorpcioni parametri za herbicide na geosorbentima

Tabela P II-1. Parametri Frojndlihovog adsorpcionog modela za ispitivane sorbente

Vodeni matriksi	Jedinjenje	Sorbent	Parametri Frojndlihovog modela			K_d (L/kg)		
			R^2	n	$\frac{K_F}{(\mu\text{g/g})/(\text{mg/l})^n}$	0,01	0,05	0,5
Sintetička voda	Trifluralin	D	0,991	0,736	58,09	195,9	128,1	69,8
		M	0,991	1,085	396,4	268,0	307,3	373,7
		TMA-B	0,989	0,957	251	306,0	285,5	258,6
		TMA-K	0,991	0,919	58,02	84,3	74,0	61,4
	Alahlor	D	0,996	1,089	10,35	6,9	7,9	9,7
		M	0,988	0,704	80,97	316,5	196,5	99,4
		TMA-B	0,992	0,852	93,26	184,4	145,3	103,3
		TMA-K	0,985	0,67	8,83	40,4	23,7	11,1
	Atrazin	D	0,93	0,972	9,2	10,5	10,0	9,4
		M	0,987	0,442	20,78	271,4	110,6	30,6
		TMA-B	0,991	0,694	8,49	34,7	21,2	10,5
		TMA-K	0,989	0,601	4,34	27,3	14,3	5,7
Površinska voda	Trifluralin	D	0,991	0,875	36,91	65,6	53,7	40,3
		M	0,99	1,639	790,5	41,7	116,6	507,6
		TMA-B	0,992	0,973	337	381,6	365,4	343,4
		TMA-K	0,993	0,938	69,51	92,5	83,7	72,6
	Alahlor	D	0,991	0,759	4,43	13,4	9,1	5,2
		M	0,998	0,898	15,24	24,4	20,7	16,4
		TMA-B	0,982	0,656	82,4	401,7	230,9	104,6
		TMA-K	0,997	0,591	10,97	72,1	37,4	14,6

Nastavak tabele P II-1.

Vodeni matriksi	Jedinjenje	Sorbent	R^2	n	K_F ($\mu\text{g/g}$)/ (mg/l) ⁿ	K_d (L/kg)		
						0,01	0,05	0,5
Površinska voda	Atrazin	D	0,986	0,754	4,4	13,7	9,2	5,2
		M	0,99	0,885	16,19	27,5	22,8	17,5
		TMA-B	0,996	0,455	9,72	119,6	49,7	14,2
		TMA-K	0,989	0,516	5,92	55,0	25,2	8,3
	Trifluralin	D	0,979	0,61	38,77	233,6	124,7	50,8
		M	0,974	0,866	410,6	761,1	613,4	450,6
		TMA-B	0,995	1,17	544	248,7	326,9	483,5
		TMA-K	0,999	0,722	76,48	275,1	175,9	92,7
Podzemna voda	Alahlor	D	0,997	0,855	4,65	9,1	7,2	5,1
		M	0,998	0,555	14,88	115,5	56,4	20,3
		TMA-B	0,983	0,795	122,6	315,1	226,6	141,3
		TMA-K	0,955	0,497	14,78	149,9	66,7	20,9
	Atrazin	D	0,995	0,904	4,43	6,9	5,9	4,7
		M	0,99	0,739	17,63	58,6	38,5	21,1
		TMA-B	0,992	0,951	15,85	19,9	18,4	16,4
		TMA-K	0,989	0,646	8,25	42,1	23,8	10,5

PRILOG III

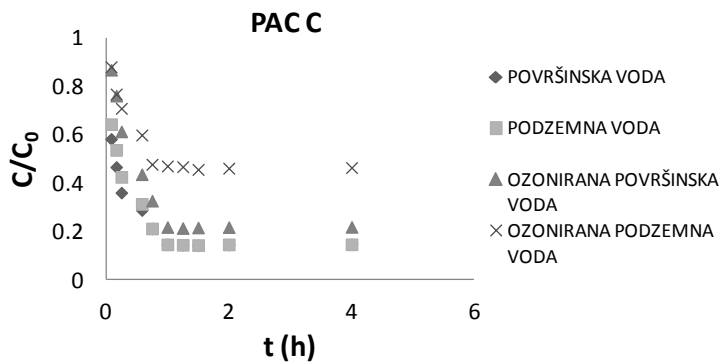
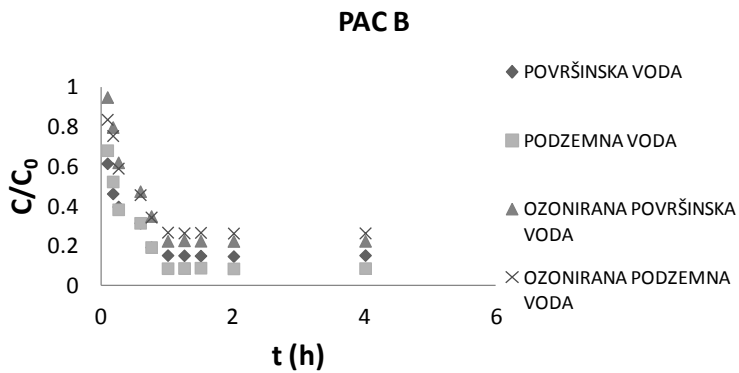
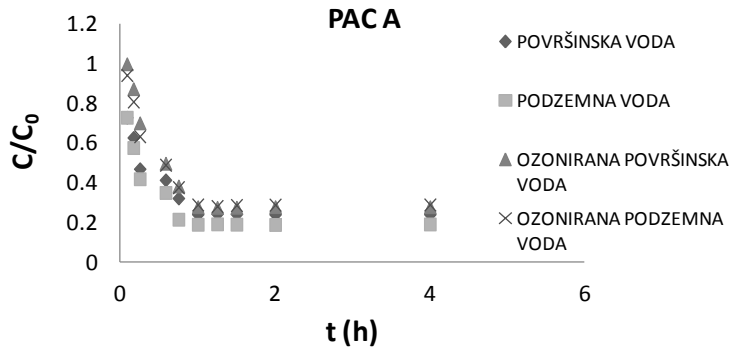
**Koeficijenti korelacije određeni linearnom regresijom između K_d
vrednosti i sadržaja TOC u geosorbentima**

Tabela P III-1. Koeficijenti korelacije određeni linearnom regresijom između K_d vrednosti i sadržaja % TOC u geosorbentima

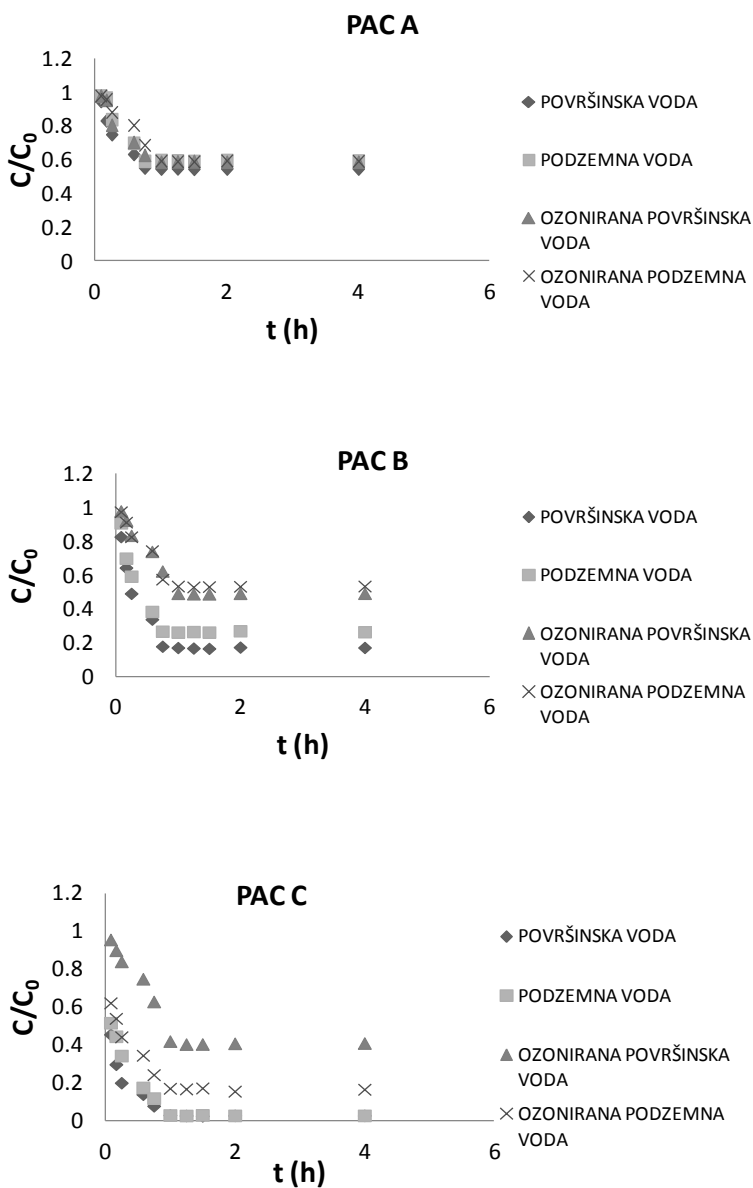
<i>Jedinjenje</i>	<i>Koncentracioni nivo, mg/l</i>	<i>Vodeni matriks</i>	<i>Koeficijent korelacije, R^2</i>
Trifluralin	0,01	Sintetički vodeni matriks	0,8869
	0,05		0,7356
	0,5		0,4724
	0,01	Površinska voda	0,6031
	0,05		0,7852
	0,5		0,4497
	0,01	Podzemna voda	0,0122
	0,05		0,2149
	0,5		0,7396
Alahlor	0,01	Sintetički vodeni matriks	0,3583
	0,05		0,5126
	0,5		0,7538
	0,01	Površinska voda	0,6208
	0,05		0,6598
	0,5		0,7307
	0,01	Podzemna voda	0,4751
	0,05		0,6312
	0,5		0,711
Atrazin	0,01	Sintetički vodeni matriks	0,0327
	0,05		0,0455
	0,5		0,0846
	0,01	Površinska voda	0,4435
	0,05		0,5476
	0,5		0,4122
	0,01	Podzemna voda	0,0228
	0,05		0,0074
	0,5		0,3211

PRILOG IV

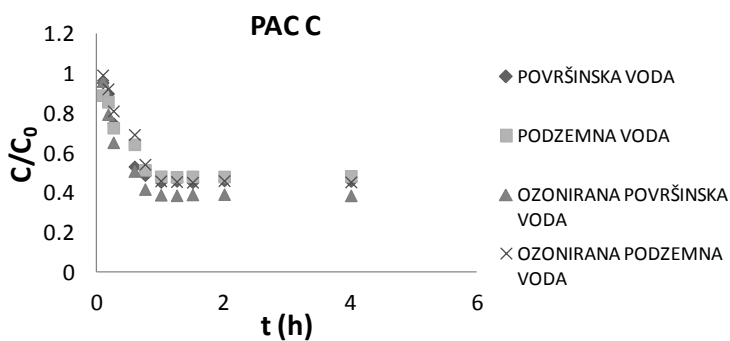
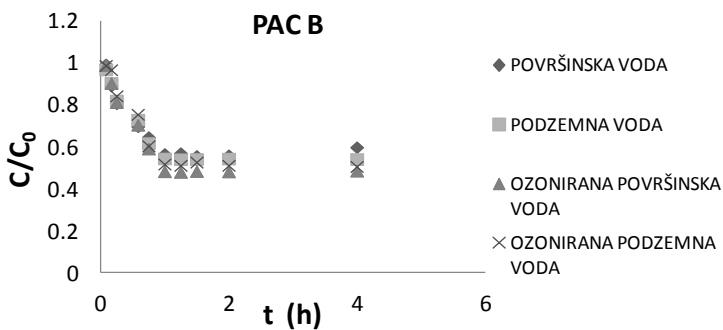
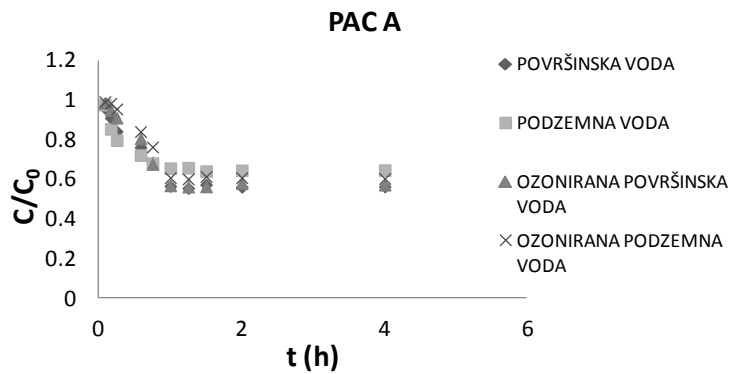
**Promena koncentracije herbicida na aktivnim ugljevima sa
vremenom**



Slika IV-1a. Promena koncentracije trifluralina sa vremenom na ispitivanim aktivnim ugljevima



Slika IV -1b. Promena koncentracije alahlora sa vremenom na ispitivanim aktivnim ugljevima

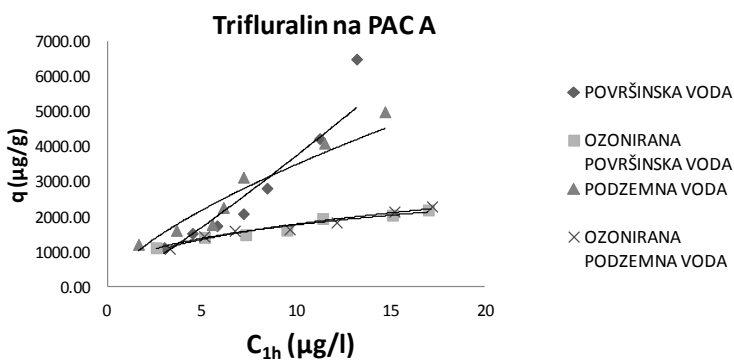
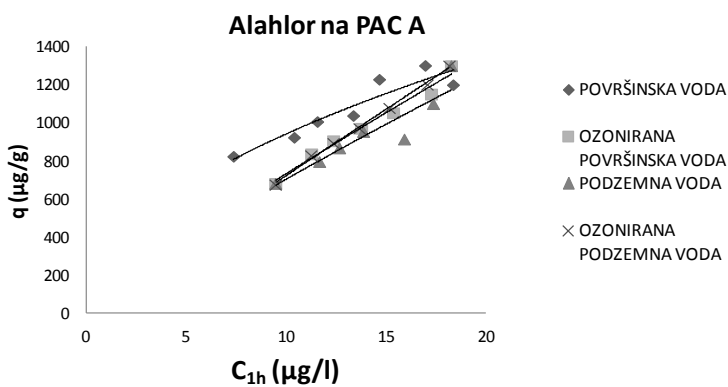
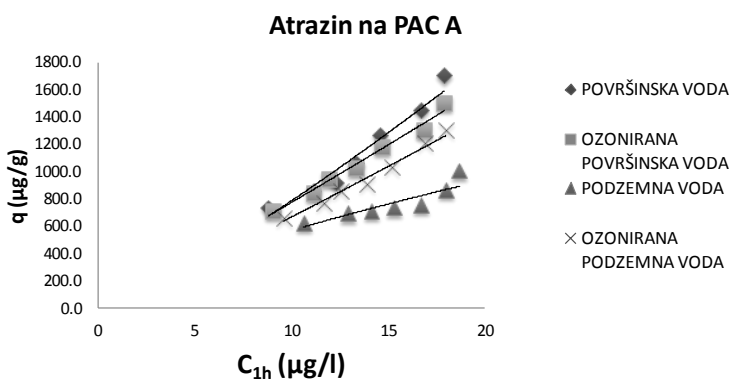


Slika IV -1c. Promena koncentracije atrazina sa vremenom na ispitivanim aktivnim ugljevima

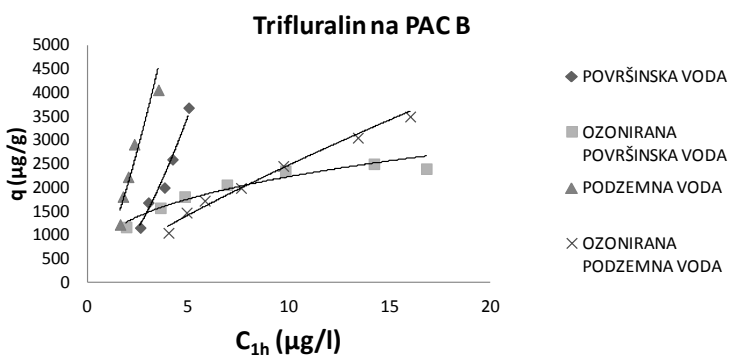
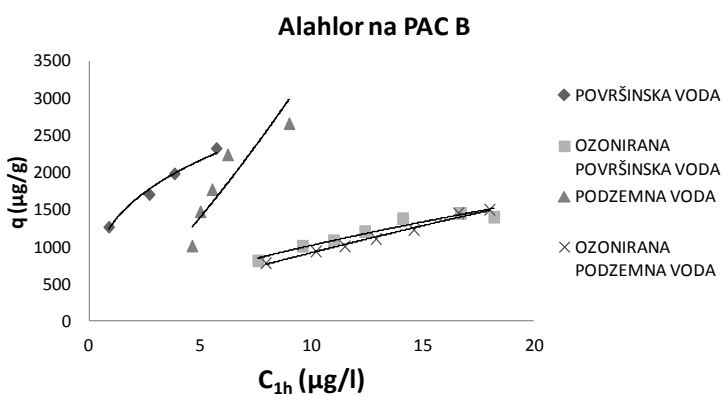
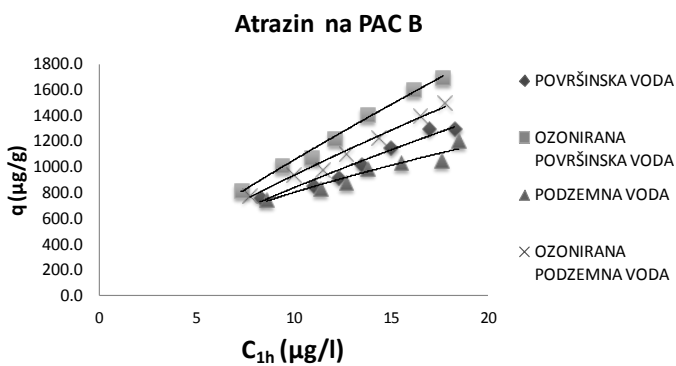
PRILOG V

**Zavisnost količine adsorbovanog herbicida nakon 1h adsorpcionog
testa od koncentracije adsorbovanog herbicida**

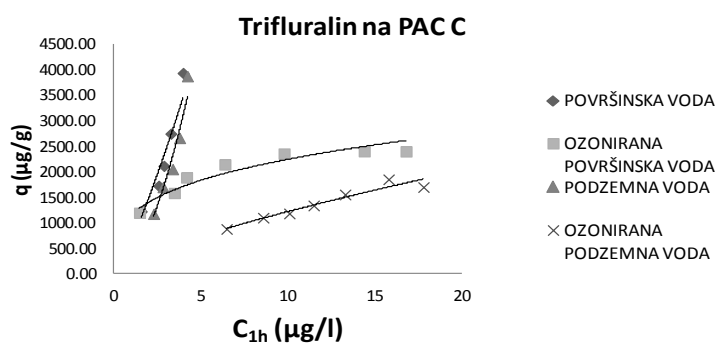
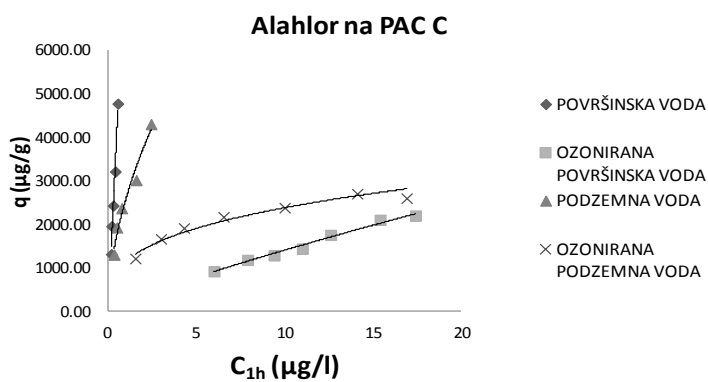
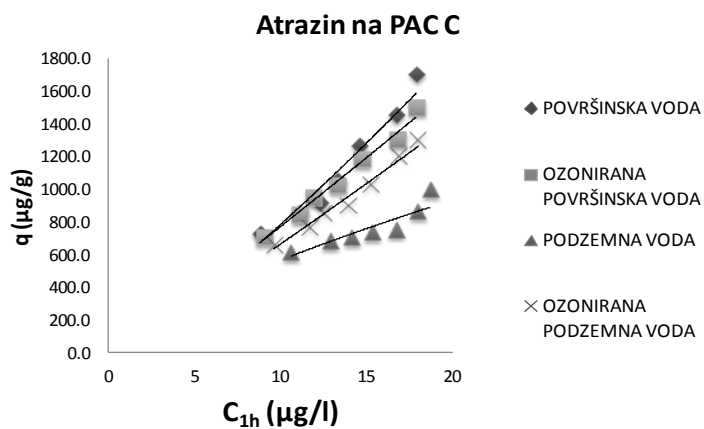
Adsorpcioni parametri za herbicide na aktivnim ugljevima



Slika V-1a. Zavisnost količine adsorbovanog herbicida nakon 1h adsorpcionog testa od koncentracije herbicida na PAC A



Slika V-1b. Zavisnost količine adsorbovanog herbicida nakon 1h adsorpcionog testa od koncentracije herbicida na PAC B



Slika V-1c. Zavisnost količine adsorbovanog herbicida nakon 1h adsorpcionog testa od koncentracije herbicida na PAC C

Tabela P V-2. Frojndlihoivi parametri za ispitivane herbicide na ispitivanim ugljevima

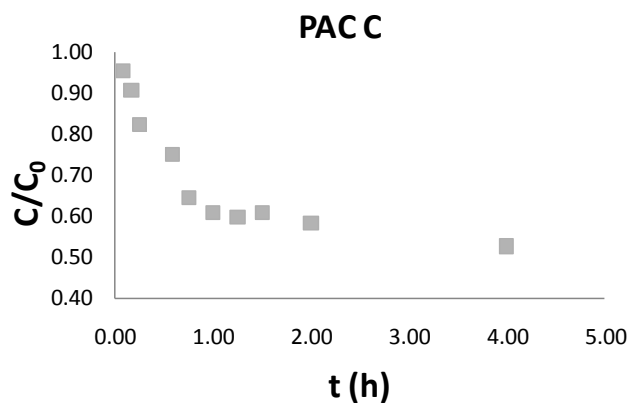
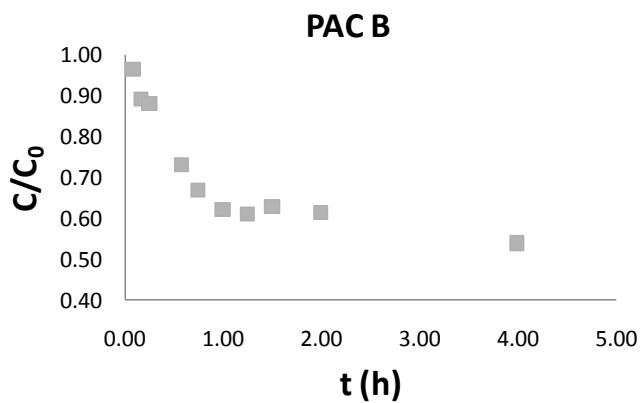
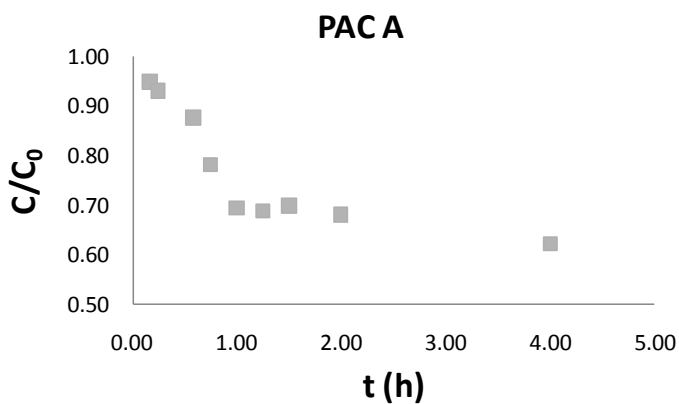
Vodeni matriksi	Herbicidi	PAC	R ²	n	K _F
					(mg/g)/(mg/l) ⁿ
Površinska voda/ Ozonirana površinska voda	Trifluralin	C	0,923	1,243	3308,2
			0,921	0,294	8,698
		B	0,964	1,644	21335
			0,945	0,344	10,85
		A	0,929	1,135	323,49
			0,963	0,354	9,067
	Alahlor	C	0,948	1,043	11477
			0,987	0,845	68,82
		B	0,861	0,416	12,02
			0,943	0,666	21,91
		A	0,896	0,501	9,472
			0,982	0,894	45,05
	Atrazin	C	0,977	0,749	37,45
			0,992	0,818	59,02
		B	0,957	0,746	25,90
			0,99	0,849	52,53
		A	0,955	1,213	209,38
			0,987	1,075	109,23

Nastavak tabele P V-2.

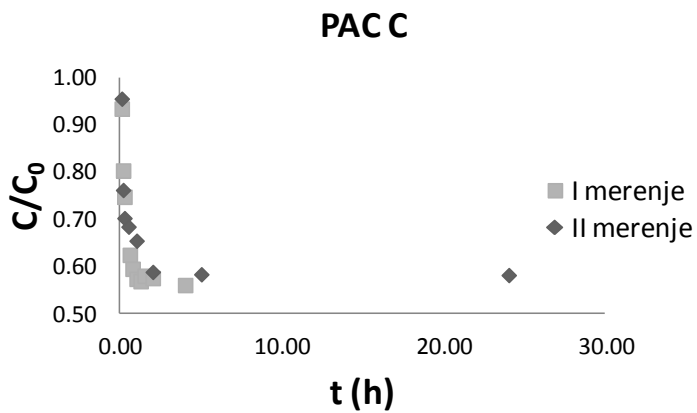
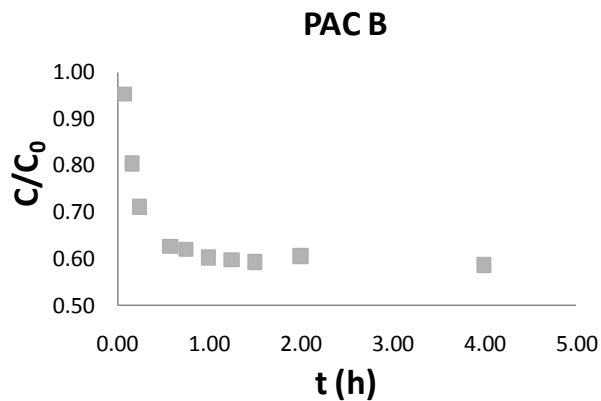
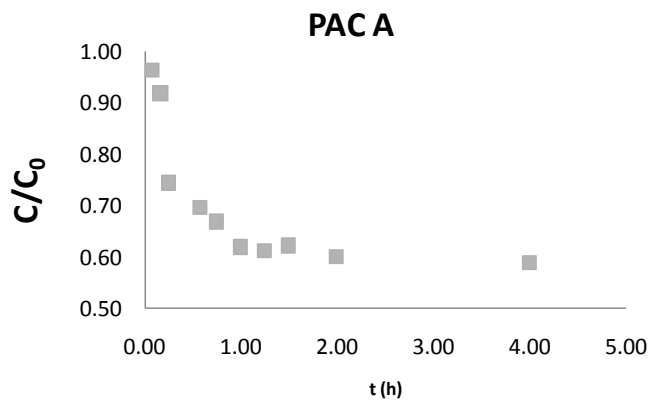
Vodeni matriksi	Herbicidi	PAC	R ²	n	K _F
					(mg/g)/(mg/l) ⁿ
Podzemna voda/ Ozonirana podzemna voda	Trifluralin	C	0,962	1,835	78045
			0,957	0,734	35,74
		B	0,894	1,402	12554
			0,975	0,804	100,5
		A	0,906	0,673	77,65
			0,957	0,405	14,62
	Alahlor	C	0,96	0,55	114,85
			0,962	0,321	10,43
		B	0,801	1,295	1339
			0,988	0,82	40,32
		A	0,889	0,849	35,04
			0,996	0,97	62,99
	Atrazin	C	0,983	0,664	22,31
			0,979	0,977	110,34
		B	0,939	0,578	11,44
			0,983	0,786	34,83
		A	0,823	0,723	15,81
			0,981	1,091	101,37

PRILOG VI

Promena koncentracije DOC na aktivnim ugljevima sa vremenom



Slika VI-1a. Promena koncentracije DOC sa vremenom u površinskoj vodi na ispitivanim ugljevima



Slika VI-1b. Promena koncentracije DOC sa vremenom u podzemnoj vodi na ispitivanim ugljevima

PRILOG VII

Rezultati adsorpcione analize

Tabela VII-1. Rezultati adsorpcione analize DOC iz sirovih i ozoniranih prirodnih matriksa na ispitivanim ugljevima

PAC	<i>Prirodni vodeni matriksi</i>							
	<i>Površinska voda (1,22%)[#]</i>		<i>Ozonirana površinska voda (7,28%)[#]</i>		<i>Podzemna voda (2,81%)[#]</i>		<i>Ozonirana podzemna voda (4,35%)[#]</i>	
A	K*	%	K*	%	K*	%	K*	%
	0	20	0	8	0	14	0	5
	4	41	4	78	10	47	5	27
	60	39	30	13	180	39	25	31
	150	0	110	0	290	1	150	37
B	<i>Površinska voda (3,32%)[#]</i>		<i>Ozonirana površinska voda (4,58%)[#]</i>		<i>Podzemna voda (3,86%)[#]</i>		<i>Ozonirana podzemna voda (3,01%)[#]</i>	
	0	15	0	8	0	4	0	8
	5	46	7	58	10	28	10	37
	50	0	50	35	115	33	65	0
	150	39	100	0	270	36	110	54
C	<i>Površinska voda (2,59%)[#]</i>		<i>Ozonirana površinska voda (3,05%)[#]</i>		<i>Podzemna voda (1,74%)[#]</i>		<i>Ozonirana podzemna voda (3,99%)[#]</i>	
	0	4	0	3	0	9	0	5
	4	31	8	55	10	14	10	41
	40	16	50	4	25	36	165	53
	105	49	67	38	127	41	220	1

*jedinice za K (mg/g)/(mg/l)ⁿ; [#]greška modelovanja; eksponent n=0,2

BIOGRAFIJA



Anita Leovac Maćerak rođena je 12. juna 1986. godine u Pljevljima, Crna Gora gde je završila osnovno i srednje obrazovanje. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, smer Diplomirani hemičar - inženjer za kontrolu kvaliteta i upravljanje životnom sredinom, upisala je 2005. godine. Aktivnosti i obaveze predviđene studijskim programom uspešno završava školske 2008/2009. godine. Tokom studija više puta je nagrađivana za postignut uspeh u toku studiranja nagradom Univerziteta u Novom Sadu. Školske 2009/2010. godine upisuje Diplomске akademske studije – inženjer za kontrolu kvaliteta i upravljanje životnom sredinom na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu koje uspešno završava 2010. godine. Tokom studija dobija Specijalno priznanje za 2010. godinu Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh u toku studija na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu. Iste godine upisuje Doktorske akademske studije životne sredine na istom fakultetu, gde trenutno radi kao asistent. Učestvuje u realizaciji vežbi iz predmeta Hemijska tehnologija, Prečišćavanje industrijskih otpadnih voda, Tehnologije zaštite životne sredine, Kontrola kvaliteta životne sredine. Bavi se adsorpcijom organskih jedinjenja na različitim sorbentima, tretmanom voda, analizom površinske i podzemne vode, remedijacijom kontaminiranih područja. Do sada je, kao saradnik, učestvovala na više domaćih i međunarodnih projekata, kao i projekata za potrebe privrede. Autor i koautor je 2 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima, 2 rada u međunarodnim časopisima, 1 rada u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom, 2 poglavlja u monografijama, 6 saopštenja sa međunarodnih skupova i 10 saopštenja sa nacionalnih skupova štampanih u celini, 5 saopštenja sa međunarodnih skupova i 7 saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu, kao i 1 predavanje po pozivu sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini.

**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: Anita Leovac Maćerak

AU

Mentor: Prof. dr Ivana Ivančev-Tumbas

MN

Naslov rada: Adsorpciono ponašanje odabranih organskih ksenobiotika
na sorbentima relevantnim za tretman voda

NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: Srpski/engleski (latinica)

JJ

Zemlja publikovanja: R. Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

UGP

Godina: 2016.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

MA

Fizički opis rada: 6/237/223/36/32/-/7

(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Zaštita životne sredine

NO

Naučna disciplina: Hemija životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: organski ksenobiotici, adsorpcija, aktivni ugljevi, organogline, POM

PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -

VN

Izvod: Fokus ove doktorske disertacije je bilo izučavanje sorpcionog ponašanja tri herbicida koji se nalaze na listi prioriternih supstanci prema Okvirnoj Direktivi o vodama EU (2000/60/EC) sa generalnim ciljem dobijanja podataka korisnih za prioritizaciju na osnovu novog fundamentalnog znanja o efikasnosti (ad)sorpcije za uklanjanje ovih supstanci iz vode u lokalno specifičnim uslovima. Odabrani su ksenobiotici različite rastvorljivosti, hidrofobnosti i donorsko-akceptorskih osobina, koji pripadaju različitim klasama herbicida (dinitroanilinski-trifluralin, hloroacetamidni-alahlor i triazinski- atrazin). Prva faza je obuhvatala karakterizaciju sorbenata i vodenih matriksa. Druga faza je imala za cilj ispitivanje sorpcije i desorpcije organskih ksenobiotika na sedimentima i organoglinama. Određeni su sorpcioni ravnotežni parametri i efikasnost uklanjanja herbicida u uslovima različitih vodenih matriksa. U sintetičkom matriksu, trifluralin pokazuje veći afinitet na ispitivanim sedimentima u odnosu na alahlor i atrazin. I u slučaju organoglina, sorpcija je najizraženija za trifluralin. Alahlor i atrazin pokazuju slične sorpcione kapacitete na TMA-K, dok je na TMA-B, sorpcija izraženija za alahlor u odnosu na atrazin. U zavisnosti od prirodnog matriksa, na oba sedimenta, najveće K_d vrednosti su dobijene za trifluralin, dok su K_d vrednosti za atrazin i alahlor bile veoma slične ili pak veće za atrazin. U slučaju organoglina, vrednosti K_d su rasle sa porastom $\log K_{OW}$ vrednosti herbicida na TMA-K u oba prirodna matriksa. Kada je u pitanju TMA-B, rast K_d vrednosti sa rastom $\log K_{OW}$ vrednosti uočava se u površinskom matriksu pri $C_e = 0,05$ mg/l i 0,5 mg/l, i podzemnom matriksu pri najvećoj ravnotežnoj koncentraciji $C_e = 0,5$ mg/l. Kao najefikasniji sorbenti su se pokazali TMA-B ($K_d = 10,5 - 483$ l/kg) i model sediment ($K_d = 16,4 - 761$ l/kg). Odsustvo jasne linearne korelacije između K_d i % TOC upućuje na važnost interakcija mineralne faze i herbicida. U slučaju sedimenata nisu utvrđene korelacije K_d sa $\log K_{OW}$ vrednostima, dok kod organoglina one postoje. K_d/K_{OW} odnosi su najveći kod atrazina na svim sorbentima pa se pretpostavlja da on najviše učestvuje u uspostavljanju specifičnih interakcija zbog svojih donorsko-akceptorskih osobina. Što se tiče uticaja DOC, zaključuje se da poređenje efikasnosti sorbenata treba sprovoditi u prirodnim matriksima jer sorpcioni koeficijenti variraju u zavisnosti od koncentracije polutanata, tipa i sadržaja DOC. Kolonskim

eksperimentima je pokazano da atrazin i alahlor prolaze kroz kolonu sedimenta, dok je trifluralin skoro u potpunosti adsorbovan i u vrlo maloj koncentraciji detektovan u efluentu što je u saglasnosti sa rezultatima šaržnih eksperimenata na ovom sorbentu. Procenjeni faktor retardacije pomoću modela TransMod za atrazin je veći u prirodnim matriksima ($R_d = 54$ i $R_d = 55$ u podzemnoj i površinskoj vodi, redom) nego u sintetičkoj vodi ($R_d = 40$). Kod alahlora nisu uočene značajne promene faktora retardacije među matriksima ($R_d = 30-35$). Ovi rezultati su suprotni očekivanjima na osnovu hidrofilnosti ksenobiotika i mogu biti rezultat upravo interakcija sa organskim materijama koje su bile izražene u kolonskim testovima, verovatno i više nego u šaržnim testovima gde se nije pojavilo povećanje R_d vrednosti u prirodnim matriksima u odnosu na sintetički matriks. Bez obzira što je alahlor hidrofobniji od atrazina, u uslovima datog matriksa i sorbenta ispoljava slične (šaržni testovi) ili slabije sorpcione karakteristike (kolonski testovi) koje upućuju na mobilnost kroz prvi zaštitini sloj. Treća faza je obuhvatala ispitivanje adsorpcije herbicida na aktivnim ugljevima u prahu. Ispitana je kinetika adsorpcionog procesa određivanjem koeficijenta za unutarčestični prenos mase herbicida u sirovim i ozoniranim prirodnim matriksima. Određena je efikasnost uklanjanja herbicida na različitim ugljevima u prahu. Efikasnost uklanjanja se kretala u različitim opsezima u zavisnosti od odabranog uglja, vodenog matriksa i doze uglja. Na komercijalnim ugljevima najveća postignuta efikasnost (doza uglja od 15 mg/l) za alahlor iznosi u površinskoj vodi 95%, a u podzemnoj 76%. Za atrazin to je u površinskoj vodi 58% i u podzemnoj vodi 56%, a za trifluralin u površinskoj vodi 87%, a u podzemnom matriksu 92%. Na uglju sitnih čestica koji se koristi u kombinaciji sa membranskom filtracijom ove vrednosti su i veće. Stepenu uklanjanja DOC na komercijalnim ugljevima (pri dozi od 15 mg/l) iznosi do 57% za površinski matriks i do 51% za podzemni matriks. Slična efikasnost u uklanjanju DOC je postignuta i na uglju sitnih čestica u oba matriksa. Ozonizacija je ispoljila očekivan negativan uticaj, više ili manje izražen. U slučaju ksenobiotika, uticaji ozonizacije su bili različiti, u zavisnosti od primenjenog uglja, matriksa i supstance. Najizraženiji uticaj je kod alahlora, i to u negativnom smislu, zbog pada efikasnosti uklanjanja, verovatno zbog kompeticije sa organskom materijom ili efekta solubilizacije. U nekim slučajevima, ali mnogo manje, taj efekat je primećen i kod trifluralina. Na oba komercijalna uglja primećen je pozitivan uticaj ozonizacije na uklanjanje atrazina, ali u različitim matriksima, pa se može spekulirati pretpostavljanjem da dolazi do favorizovane raspodele u novim

oblogama POM na uglju formiranim nakon ozonizacije koje su i dovoljno adsorbabilne, ali i sa dovoljno reaktivnim osobinama za asociranje sa polarnim supstancama, što je delimično i potvrđeno rezultatima adsorpcione analize.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 24.01.2013.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije: (Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: Dalmacija dr Božo, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: Ivančev-Tumbas dr Ivana, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentorka

Član: Tričković dr Jelena, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: Tubić dr Aleksandra, docent PMF-a u Novom Sadu

Član: Šćiban dr Marina, 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: Anita Leovac Maćerak, MSc, teaching assistant

AU

Mentor: Ivana Ivančev-Tumbas, PhD, full professor

MN

Title: Adsorption behaviour of selected organic xenobiotics relevant for water treatment

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian/English (Latin alphabet)

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2016.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3

PP

Physical description: 6/237/223/36/32/-/7

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Environmental Protection

SF

Scientific discipline: Environmental Chemistry

SD

Keywords: organic xenobiotics, adsorption, activated carbon, organoclay,

NOM

UC:

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg
Dositeja Obradovica 3

HD

Note: -

N

Abstract: The focus of this doctoral thesis was the study of the sorption behavior of three herbicides which are on the list of priority substances according to Water Framework Directive (2000/60/EC). The aim was to obtain the data useful for prioritization on the basis of the new fundamental knowledge about (ad) sorption efficiency for the removal of these substances from the locally specific water matrices. Selected xenobiotics were differing in solubility, hydrophobicity, and donor-acceptor properties, which belong to different classes of compounds (trifluralin as dinitroaniline herbicide, alachlor as chloracetamide herbicide and atrazine as triazine herbicide). In the first phase of the thesis characterization of sorbents and water matrices was performed. The aim of the second phase was the testing of the sorption and desorption of organic xenobiotics in the sediments and organoclays. The equilibrium sorption parameters and removal efficiencies of herbicides were determined in different water matrices. In the synthetic matrix, trifluralin showed a higher sorption affinity onto tested sediments in comparison to the alachlor and atrazine. In the case of organoclays, sorption was mostly pronounced for trifluralin. Alachlor and atrazine have similar sorption capacities onto the TMA-K. For the TMA-B, the sorption was more pronounced for alachlor than atrazine. Depending on the natural water matrices, the highest K_d values were obtained for trifluralin onto both sediments. The K_d values for atrazine and alachlor were very similar or even greater for atrazine. In the case of organoclays, K_d values increased with increasing $\log K_{OW}$ values of herbicides onto TMA-K in both natural matrices. When it comes to TMA-B, K_d values increased with increasing $\log K_{OW}$ values in the surface matrix for $C_e = 0,05$ mg/l and 0,5 mg/l, and in groundwater at the highest

equilibrium concentration $C_e = 0,5$ mg/l. TMA-B ($K_d = 10,5 - 483$ l/kg) and model sediment ($K_d = 16,4$ to 761 l/kg) were the most efficient sorbents. The absence of the clear linear correlation between K_d and % TOC indicates the importance of the interaction of mineral phases and herbicides. Correlation between K_d and K_{OW} values did not exist in the case of sediments, contrary to the organoclays. Since K_d/K_{OW} ratios were the highest for atrazine onto all sorbents, it was assumed that atrazine mostly participate in specific interactions due to its donor-acceptor properties. Regarding the influence of DOC on sorption, it was concluded that a comparison of sorbents efficiencies should be carried in native matrices as sorption coefficients vary depending on the concentration of pollutants, the type and content of DOC. Column experiments showed that atrazine and alachlor passed through the column of the sediment, while the trifluralin almost completely was adsorbed and in very low concentrations detected in the effluent which is in accordance with the results of the batch experiments. Estimated retardation factors of atrazine were higher in natural matrices ($R_d = 54$ and $R_d = 55$ in groundwater and surface water, respectively) than in the synthetic water ($R_d = 40$). In the case of alachlor, retardation factors were similar among water matrices ($R_d = 30-35$). These results are in the opposition based on the xenobiotic hydrophilicity, and they could be the consequence of interaction with the organic matter present in the column tests, probably more than in the batch tests. Estimations of R_d based on batch tests did not show an increase of R_d values in natural matrices, in comparison to the synthetic matrix. More hydrophobic alachlor, in the circumstances of the sorbent matrix exerts similar (batch tests) or lower sorption (column tests) characteristics that indicate mobility through the first protective layer. The third phase included herbicide adsorption tests onto powdered activated carbons. The adsorption kinetics was examined by determining the intraparticle mass transfer coefficients for herbicides in raw and ozonated natural water matrices. The removal efficiencies of herbicides for different powdered activated carbons were determined. Removal efficiencies were in different ranges depending on the selected carbon, water matrix and carbon dose. The highest removal efficiencies for commercial carbons (for carbon dose of 15 mg/l) for alachlor were 95%

and 76% in surface and groundwater, respectively. The highest removal of atrazine was 58% in surface water and 56% in groundwater. In the case of trifluralin, removal efficiencies were 87% in surface water and 92% in groundwater. The removal efficiencies for the carbon with fine particles (usually used in combination with a membrane filtration) were greater. The removal of DOC by commercial carbons (at the dose of 15 mg/l) was less than 57% in the surface water and 47% in groundwater. A similar efficiency in DOC removal was achieved for the carbon with fine particles in both water matrices. Ozonation showed the expected negative influence on DOC removal efficiencies, more or less pronounced. In the case of xenobiotics, ozonation influence was different, depending on the applied carbon and xenobiotic. The most important negative influence was in the case of alachlor probably due to competition with organic matter or solubilization effect. The same, but less pronounced effect was observed for trifluralin. The positive influence of ozonation was observed in removal of atrazine by both commercial carbons but in different water matrices. One can speculate that it comes to the favorable distribution in new NOM coatings on carbons formed upon ozonation, which are sufficiently adsorbable, but with enough reactive qualities for association with polar substances, which is partly confirmed by the results of adsorption analysis.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 24.01.2013.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board: (Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

President: Božo Dalmacija, PhD, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: Ivana Ivančev-Tumbas, PhD, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad, mentor

Member: Jelena Tričković, PhD, Associate Professor, Faculty of Science,
Novi Sad

Member: Aleksandra Tubić, PhD, Assistant Professor, Faculty of
Science, Novi Sad

Member: Marina Šćiban, PhD, Full Professor, Faculty of Technology,
Novi Sad