

Uticaj različitih matriksa na prirodu i sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina u ozoniranoj vodi

Jelena J. Molnar¹, Jasmina R. Agbaba¹, Božo D. Dalmacija¹, Mile T. Klašnja², Malcolm A. Watson¹, Marijana M. Kragulj¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno–matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

Izvod

U radu je ispitan uticaj različitih matriksa (prirodni i sintetički) na prirodu i sadržaj prekursora halosirćetnih kiselina (HAA) u ozoniranoj vodi (0,4–3,0 mg O₃/mg DOC; pH 6). Pri približno istom sadržaju DOC ispitivanih matriksa (≈10 mg/L), veći stepen hidrofobnosti sintetičkog matriksa rezultovao je i većim sadržajem prekursora HAA (559±21 µg/L za sintetički naspram 309±15 µg/L za prirodni matriks). Maksimalno smanjenje sadržaja prekursora HAA u oba ispitivana matriksa (63–85%), postignuto je sa 3,0 mg O₃/mg DOC. Analizom reaktivnosti rezidualnih prirodnih organskih materija (POM) nakon ozonizacije, utvrđeno je da je u slučaju prirodnog matriksa smanjena reaktivnost i hidrofobne i hidrofilne frakcije POM kao prekursora HAA. U slučaju sintetičkog matriksa međutim, oksidacijom frakcije huminskih kiselina, dolazi do formiranja novog prekursora materijala HAA (u vidu reaktivnih hidrofilnih struktura POM i fulvinskih kiselina).

Ključne reči: tretman vode za piće, ozonizacija, prirodne organske materije, halosirćetne kiseline.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Stanovništvo Srbije u regionima Bačke i Banata za vodosnabevanje koristi pretežno podzemnu vodu. Jedan od osnovnih problema u ovom regionu i najčešći uzrok neprihvatljivog kvaliteta vode za piće jeste visok sadržaj prirodnih organskih materija (POM) [1], koje nastaju kao rezultat interakcija između hidrološkog ciklusa, biosfere i geosfere. Ove interakcije su odgovorne za raznolikost prirode POM različitih vodnih tela, pri čemu se generalno može reći da POM predstavljaju kompleksnu smešu organskog materijala, čiji su glavni konstituenti huminske i fulvinske kiseline, hidrofilne kiseline, proteini, lipidi, ugljeni hidrati i aminokiseline [2].

Jedan od najvećih problema današnjice u vezi sa prisustvom POM u vodama koje se koriste za vodosnabevanje jeste formiranje velikog broja dezinfekcionih nusprodukata (DBP) [1,3–4]. Paleta DBP koji se mogu formirati je veoma široka i još uvek se ne znaju strukture svih koja mogu nastatati, kao ni eventualni negativni uticaji na zdravlje ljudi. Među dezinfekcionim nusproduktima hlorisanja, pored najviše ispitanih trihalometana (THM), posebno se izdvajaju i halosirćetne kiseline (HAA), koje su druge po zastupljenosti detektovane u vodi za piće [2,5–7].

NAUČNI RAD

UDK 628.166.094.3–926.214

Hem. Ind. 66 (2) 253–261 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110902080M

Utvrđeno je da halosirćetne kiseline mogu izazvati niz negativnih efekata na zdravlje ljudi, kao što su efekti na neurološke, reproduktivne i očne funkcije, uzrokuju srčane malformacije, kao i kancerogene efekte na jetri pri visokim dozama. Stoga je maksimalno dozvoljena koncentracija u vodi za piće regulisana za pet halosirćetnih kiselina (monohlorosirćetnu kiselinu, dihlorsirćetnu kiselinu, trihlorsirćetnu kiselinu, monobromsirćetnu kiselinu i dibromsirćetnu kiselinu) i iznosi ukupno 60 µg/L [8]. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće [9] i Smernicama svetske zdravstvene organizacije [10] preporučene vrednosti za maksimalno dozvoljene koncentracije dihlorsirćetne kiseline i trihlorsirćetne kiseline iznose 50 i 100 µg/L, redom.

Imajući u vidu sve strožije zahteve u pogledu kvaliteta vode za piće, neophodno je sadržaj prirodnih organskih materija, kao prekursora materijala dezinfekcionih nusprodukata, minimizirati tokom tretmana vode za piće. Utvrđeno je da je formiranje halosirćetnih kiselina u vodi za piće u direktnoj korelaciji sa sadržajem organskog ugljenika, koncentracijom bromida i pH vrednosti tokom hlorisanja. Pri tome, generalno se može reći da ukupan potencijal formiranja halosirćetnih kiselina (PFHAA), kao i ostalih organohalogenih jedinjenja opada sa porastom pH, jer mnogi od halogenovanih dezinfekcionih nusproizvoda hidrolizuju pri pH>8. Utvrđeno je da koncentracija HAA sa produžavanjem vremena reakcije između POM i dezinfektanta raste, što znači da se ovi proizvodi formiraju u distribucionoj mreži dokle god ima rezidualnog hlora. Struktura POM

Prepiska: J. J. Molnar, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: jelena.molnar@dh.uns.ac.rs

Rad primljen: 2. septembar, 2011.

Rad prihvaćen: 11. oktobar, 2011.

u smislu distribucije hidrofobne, odnosno hidrofilne frakcije takođe ima veliki uticaj na reaktivnost sa hemijskim oksidantima. Tako je hidrofobna frakcija POM, reaktivnija sa hlorom nego sa bromom što rezultuje formiranjem organohlornih oksidacionih nusprodukata, dok je hidrofilna frakcija, reaktivnija sa bromom i jodom u poređenju sa hlorom, usled čega se u većem stepenu formiraju organobromovani i organojodovani oksidacioni nusprodukati u poređenju sa hidrofobnom frakcijom POM [11,12]. Porast koncentracije bromida postepeno pomera formiranje hlorovanih HAA (monohlor-sirčetna kiselina, dihlorsirčetna kiselina i trihlorsirčetna kiselina) prema bromhlor halosirčetnim kiselinama [13], što takođe zavisi od pH vrednosti vode, temperature i relativne distribucije hidrofobne i hidrofilne frakcije POM [14]. Međutim, još uvek postoje oprečna mišljenja u vezi sa formiranjem HAA, pri čemu neki autori smatraju da je hidrofilna/polarna frakcija POM glavni prekursor HAA [15], dok druga grupa autora smatra hidrofobnu/nepolarnu kiselu frakciju POM osnovnim prekursorskim materijalom HAA [16–17]. Shodno tome, usled varijacija u strukturi POM svakog vodenog matriksa, kao i sezonskih varijacija, potrebno je sprovesti opsežna ispitivanja mogućnosti njihovog uklanjanja, za svaki specifični lokalitet ponaosob, a u zavisnosti od karakteristika u vodi prisutnih organskih materija.

Tokom poslednje decenije razvoj hemijskog tretmana vode išao je u pravcu primene i optimizacije velikog broja oksidacionih procesa, među kojima važno mesto zauzima proces ozonizacije. Pored selektivnog uklanjanja prekursora dezinfekcionih nusproizvoda, ozon se može primenjivati i za dezinfekciju, oksidaciju gvožđa i mangana, dekolorizaciju, uklanjanje jedinjenja koja vodi daju miris i ukus, kao i za unapređivanje procesa koagulacije i flokulacije [18–20]. Šta više, veliki broj autora je ukazao da se bolje performanse procesa sa ozonom, odnosno generisanje radikalskih lančanih reakcija i unapređivanje oksidacionog tretmana, mogu postići podešavanjem odgovarajuće pH vrednosti vode, dodatkom katalizatora ili vodonik-peroksida [1,6,21,22].

Cilj ovog rada bio je da se u laboratorijskim uslovima ispita uticaj različitih matriksa na prirodu i sadržaj prekursora halosirčetnih kiselina u ozoniranoj vodi. Za istraživanja je odabrana podzemna voda sa teritorije Banata (realan prirodni matriks) i rastvor komercijalno dostupne huminske kiseline, kao model supstance POM (sintetički matriks). Na taj način omogućeno je da se ispita uticaj strukture i porekla organskih materija, odnosno uticaj različitih matriksa na podložnost oksidaciji ozonom.

MATERIJAL I METODE

Uzorci i reagensi

Kao prirodni matriks u laboratorijskim ispitivanjima korišćena je podzemna voda koja je poreklom sa terito-

rije srednjeg Banata (iz dva vodonosna sloja, sa dubine od 40 do 80 m i 100 do 150 m), koja se koristi za vodosnabdevanje grada Zrenjanina. U pitanju je podzemna voda koja pripada natrijum-hidrokarbonatnom tipu [23].

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

Za frakcionisanje POM primenjivane su smole Supelite™ DAX-8 (Supelco, CAS No. 11104-40-8) – akrilni estar i Amberlite® XAD-4 (Fluka, CAS No. 37380-42-0) – stiren-divinilbenzen.

Procedura ozonizacije

Ozonizacija sirove vode nakon korekcije pH na 6 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, uvođen 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). Primenjivane doze ozona bile su u opsegu od 0,4 do 3,0 mg O₃/mg DOC i izračunate su u odnosu na početan sadržaj DOC. Ukupna zapremina vode koja je ozonirana iznosila je 1,5 L, a uzorkovana je preko slavine pri dnu kolone.

Hemijsko frakcionisanje

Određivanje strukture POM vršeno je primenom frakcionisanja u staklenim kolonama dužine 85 cm i prečnika 2 cm sa ispunom od XAD smola prema metodi datoj u literaturi [24]. Dve litre vode je nakon filtracije (0,45 μ m filter) i zakišeljavanja na pH 2 (primenom koncentrovane HCl), propušteno kroz kolonu sa ispunom od 60 ml DAX-8 smole. Eluiranje adsorbovanih materija sa DAX-8 smole vršeno je sa 250 ml 0,1 M NaOH, nakon čega je eluat zakišeljen do pH 1 (konc. HCl), ostavljen da se istaloži i nakon 24 sata centrifugiran. Supernatant predstavlja frakcija fulvinske kiseline (FAF). Dobijeni talog nakon centrifugiranja rastvoren je u 100 ml 0,1 M NaOH i čini frakciju huminske kiseline (HAF). Voda je nakon propuštanje kroz DAX-8 smolu propuštena kroz kolonu sa ispunom od 60 mL XAD-4 smole. Eluiranjem XAD-4 smole sa 250 ml 0,1M NaOH dobijena je hidrofilna kiselna frakcija (HPI-A). Frakcija koja zaostaje u vodi nakon propuštanja kroz obe smole je nekiselna hidrofilna frakcija (HPI-NA).

Analitičke metode

Sadržaj ukupnih organskih materija u vodi praćen je na osnovu određivanja sadržaja rastvorenog organskog ugljenika (eng. *dissolved organic carbon* – DOC) i UV apsorpcije na 254 nm (UV₂₅₄).

Sadržaj DOC analiziran je na aparatu Elementar LiquiTOCII. Sadržaj organskih materija koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm određivan je merenjem na T80+ UV/Vis spektrofotometru, PG Instruments, Ltd.

Transferovana koncentracija ozona u vodi računata je na osnovu razlike u sadržaju ozona u ulaznom i izlaznom gasu, pri normalnim uslovima temperature i pritiska (273 K i 101,2 kPa) na osnovu rezultata jodometrijske titracije [25]:

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

gde je c_{ul} – koncentracija ozona u ulaznom gasu (mg/NTP L), V_{ul} – zapremina ozona koja je prošla kroz reaktor računata pri NTP uslovima (L), m_{izl} – masa ozona u izlaznom gasu, izračunata direktno iz utroška titracionog sredstva ($m_{izl} = 24c_iV_t$, gde je c_i – koncentracija titracionog sredstva, a V_t – utrošak titracionog sredstva), V_{vode} – zapremina vode (L).

Potencijal formiranja halosirčetnih kiselina (PFHAA) određivan je u uzorcima vode nakon sedam dana od momenta hlorisanja, na pH 7 [25]. Halosirčetne kiseline (monohlorosirčetna kiselina, MCAA; monobromosirčetna kiselina, MBAA; dihlorsirčetna kiselina, DCAA; trihlorsirčetna kiselina, TCAA, bromhlorsirčetna kiselina, BCAA i dibromosirčetna kiselina, DBAA) analizirane su u skladu sa EPA metodom 552.2. Priprema uzoraka obuhvatala je metilovanje sa 10% H₂SO₄ u metanolu, nakon čega je vršena tečno-tečna ekstrakcija sa MTBE (metil-*tert*-butiletar). Analiza je vršena gasnom hromatografijom na aparatu Agilent Technologies 6890N sa μ ECD detektorom, uz primenu kolone DB-608 (30 m×0,25 mm×0,25 μ m). Uslovi hromatografisanja: početna temperatura kolone od 40 °C držana je 10 min, a zatim povećana na

60 °C brzinom od 1,5 °C/min, a zatim na 85 °C brzinom od 10 °C/min, odnosno do 200 °C brzinom od 20 °C/min. Temperatura injektora iznosila je 250 °C, a temperatura detektora 290 °C. Kao interni standard upotrebljen je 1,2,3-trihlorpropan u MTBE, u koncentraciji 25 μ g/L. MDL za analizirane halosirčetne kiseline pri koncentraciji od 0,5 μ g/L određen je prema standardnoj metodi [25] i iznosi: za monohlorosirčetnu kiselinu 0,33 μ g/L; za monobromosirčetnu kiselinu 0,13 μ g/L; za dihlorsirčetnu kiselinu 0,56 μ g/L; za trihlorsirčetnu kiselinu 0,04 μ g/L; za bromhlorsirčetnu kiselinu 0,25 μ g/L i za dibromhlorsirčetnu kiselinu 0,05 μ g/L.

REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj i karakteristike prekursora halosirčetnih kiselina u prirodnom i sintetičkom matriksu

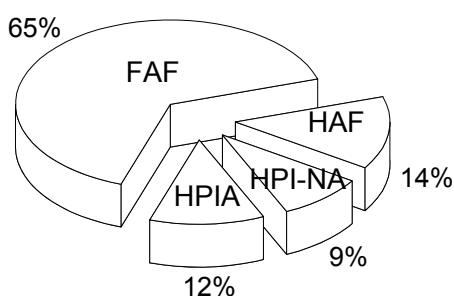
Karakteristike sirove podzemne vode (prirodni matriks) i vodenog rastvora komercijalne huminske kiseline (HA), kao model supstance POM (sintetički matriks) prikazane su u tabeli 1.

Na osnovu visokih vrednosti za DOC i UV apsorpciju na 254 nm sirove vode, utvrđeno je da voda sadrži visoke koncentracije prirodnih organskih materija. Pri bliskim vrednostima rastvorenog organskog ugljenika za ispitivane matrikse (9,92±0,87 mg/L za sirovu vodu, odnosno 11,2±0,37 mg/L za komercijalnu HA), poređenje vrednosti UV₂₅₄ i SUVA ukazuje na različitost integralnih struktura prirodnih organskih materija sintetičkog rastvora i sirove vode, kao i različitost funkcionalnih grupa i njihovu zastupljenost. SUVA vrednost, kao surogat mera aromatičnog ugljenika u strukturi POM [26], ukazuje na veći sadržaj huminskih materija, sa kondenzovanim aromatičnim prstenovima u strukturi sintetičkog matriksa u poređenju prirodnim matriksom (SUVA vrednost vodenog rastvora komercijalne HA iznosila je 10,1±0,83 m⁻¹ L mg⁻¹, a podzemne vode 4,73±0,66 m⁻¹ L mg⁻¹).

Tabela 1. Karakteristike prirodnog i sintetičkog matriksa (SD – standardna devijacija)
Table 1. Characteristics of the natural and synthetic matrices (SD – standard deviation)

Parametar	Jedinica mere	Srednja vrednost±SD	Broj merenja
Sirova podzemna voda (prirodni matriks)			
pH	–	7,48±0,10	10
DOC	mg/L	9,92±0,87	10
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,469±0,02	10
SUVA	m ⁻¹ Lmg ⁻¹	4,73±0,66	
PFHAA	μ g/L	309±15	10
Rastvor komercijalne HA (sintetički matriks)			
pH	–	6,81±0,10	7
DOC	mg/L	11,2±0,37	7
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	1,17±0,07	7
SUVA	m ⁻¹ Lmg ⁻¹	10,1±0,83	7
PFHAA	μ g/L	559±21	7

Ovo potvrđuju i rezultati dobijeni frakcionisanjem rastvorenih organskih materija prisutnih u sirovoj podzemnoj vodi (slika 1). Najzastupljenije su materije hidrofobnog karaktera (frakcija huminskih kiselina, HAF i frakcija fulvinskih kiselina, FAF), koje čine 79% od ukupne vrednosti DOC, uz dominaciju FAF od 65% (1,43 mg DOC/L sadrži HAF, odnosno 6,63 mg DOC/L FAF). Hidrofilna frakcija, podeljena na hidrofilnu kiselu frakciju (HPIA) i hidrofilnu nekiselu frakciju (HPI-NA) čini 12% i 9% ukupne vrednosti DOC, redom. U slučaju sintetičkog matriksa, imajući u vidu da se radi o rastvoru komercijalne huminske kiseline, nije vršeno frakcionisanje.



Slika 1. Distribucija DOC u prirodnom matriksu.
Figure 1. Distribution of DOC in the natural matrix.

Veliki broj autora je ukazao da prirodne organske materije visoke hidrofobnosti imaju značajan uticaj na formiranje sporednih oksidacionih nusproizvoda u tretmanu vode [4,17,27]. U skladu sa tim, pri približno istom sadržaju DOC ispitivanih matriksa (≈ 10 mg/L), veći stepen hidrofobnosti rastvora komercijalne HA, kao model supstance POM, u poređenju sa prirodnim matriksom, rezultovao je i većim sadržajem prekursora halosirčetnih kiselina, kao jednih od najzastupljenijih dezinfekcionih nusprodukata (tabela 2). PFHAA iznosi 309 ± 15 $\mu\text{g/L}$ za sirovu vodu, odnosno 559 ± 21 $\mu\text{g/L}$ za rastvor komercijalne HA. Najzastupljenije HAA koje se formiraju hlorisanjem ispitivanih matriksa jesu trihlor-

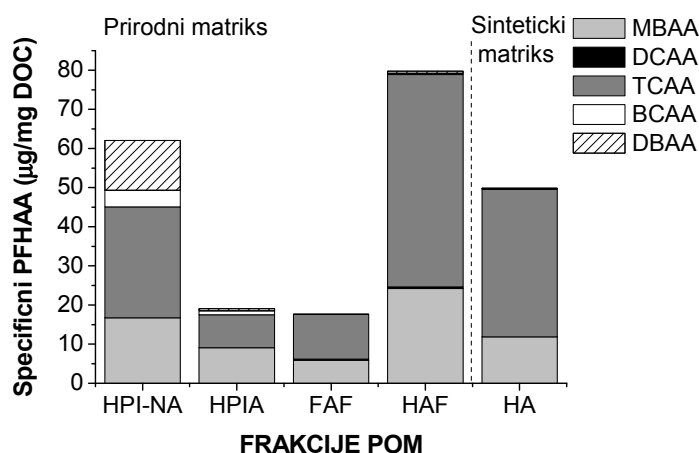
sirčetna kiselina (191 ± 12 $\mu\text{g/L}$ za prirodni matriks i 422 ± 22 $\mu\text{g/L}$ za sintetički matriks) i monobromsirčetna kiselina (107 ± 8 $\mu\text{g/L}$ za prirodni matriks i 133 ± 14 $\mu\text{g/L}$ za sintetički matriks). Liang i Singer [28] takođe su ukazali da je TCAA najzastupljenija HAA u vodama sa velikom SUVA vrednosti, odnosno sa POM visoke aromatičnosti. Prekursori bromhlorsirčetne kiseline i di-bromhlorsirčetne kiseline su zastupljeni u značajno manjoj meri i u sirovoj vodi čine oko 4%, odnosno u sintetičkom matriksu oko 1% ukupno formiranih HAA. Prekursori dihlorsirčetne kiseline i monohlorsirčetne kiseline nisu detektovani u ispitivanim matriksima.

Tabela 2. Sadržaj prekursora halosirčetnih kiselina prisutnih u prirodnom i sintetičkom matriksu
Table 2. Content of haloacetic acid precursors present in the natural and synthetic matrices

PFHAA, $\mu\text{g/L}$	Prirodni matriks	Sintetički matriks
PFMCAA	<MDL ^a	<MDL
PFMBAA	107 ± 8	133 ± 14
PFDCAA	<MDL	<MDL
PFTCAA	191 ± 12	422 ± 22
PFBCAA	$11,9 \pm 1,33$	$1,42 \pm 0,5$
PFDBAA	$0,50 \pm 0,10$	$1,94 \pm 1,0$

^aGranica detekcije metode

Na osnovu rezultata frakcionisanja POM može se uočiti da sve četiri izolovane frakcije sadrže prekursore halosirčetnih kiselina (slika 2). Najveći sadržaj prekursora materijala halosirčetnih kiselina potiče od hidrofobne frakcije i iznosi $99,2$ $\mu\text{g/mg DOC}$ u poređenju sa hidrofilnom ($83,2$ $\mu\text{g/mg DOC}$). Pri tom, specifični PFHAA za HAF frakciju iznosi $81,8$ $\mu\text{g/mg DOC}$, FAF sadrži $17,4$ $\mu\text{g/mg DOC}$, dok hidrofilna frakcija daje $62,1$ $\mu\text{g/mg DOC}$ (HPI-NA) i $21,1$ $\mu\text{g/mg DOC}$ (HPIA). Prekursori hlorovanih HAA (TCAA) zastupljeni su najvećim delom u hidrofobnoj frakciji (čine 64% ukupnog specifič-



Slika 2. Distribucija prekursora halosirčetnih kiselina u frakcijama POM prirodnog i sintetičkog matriksa.
Figure 2. Distribution of haloacetic acid precursors in the NOM fractions of the natural and synthetic matrices.

nog PFHAA), dok su prekursori bromovanih HAA zastupljeniji u hidrofilnoj frakciji.

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

Uticaj matriksa na sadržaj i karakteristike prekursora halosirčetnih kiselina nakon ozonizacije

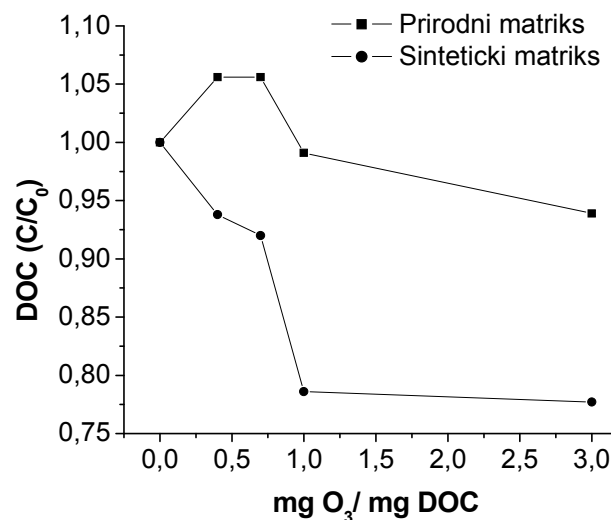
Ispitivanje uticaja procesa ozonizacije (0,4–3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$) na sadržaj i strukturu prirodnih organskih materija i prekursora HAA prisutnih u sirovoj vodi i rastvoru komercijalne HA, vršeno je u vodi pri pH 6. U slučaju prirodnog matriksa samo pri najvišoj primenjenoj dozi ozona od 3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ postignuto je smanjenje sadržaja DOC (za 6%) (slika 3). Chiang i sar. [29] takođe su ukazali da se ozonizacijom sadržaj DOC ne menja u značajnijoj meri (do 10%) usled toga što se ne odigrava veći stepen mineralizacije organskih materija. U slučaju primene nižih doza ozona (0,4 i 0,7 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$) zabeleženo je blago povećanje vrednosti DOC nakon ozonizacije (za 6%), verovatno kao posledica oksidacije dela POM, koje nisu bile okarakterisane inicijalnom vrednošću DOC, što je u skladu sa zapažanjima drugih autora [5,30].

Kada je u pitanju sintetički matriks, efikasnije smanjenje sadržaja DOC postignuto je pri svim primenjenim dozama ozona, gde sa porastom doze ozona od 0,4–3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ raste i procenat smanjenja DOC od 6–22% (slika 3).

Radi detaljnijeg ispitivanja uticaja procesa ozonizacije ne samo na sadržaj, već i na strukturu POM, izvršena je karakterizacija POM frakcionisanjem. Odabrana je doza od 3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$, koja se pokazala kao najefikasnija u pogledu smanjenja vrednosti DOC, a rezultati su prikazani u tabeli 3.

Nakon ozonizacije sa 3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$, u oba ispitivana matriksa utvrđeno je odsustvo HAF frakcije. U prirodnom matriksu nakon oksidacije ozonom zastupljene su sledeće frakcije: FAF (35%), HPI-NA (45%) i HPIA (20%). Poređenjem rezultata dobijenih pre i nakon oksidacionog tretmana, može se uočiti da je frakcija huminske kiseline u potpunosti oksidovana, a frakcija fulvinske kiseline delimično do hidrofilnih struktura. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima autora Swietlik i sar. [31] i Zhang i sar. [32], koji su takođe zabeležili povećanja udela hidrofilnih struktura u ozoniranoj vodi u odnosu na sirovu.

Kada je u pitanju sintetički matriks, kompletnom oksidacijom frakcije huminske kiseline formiran je približno isti sadržaj hidrofobne frakcije (48% FAF) i hidrofilne frakcije (30% HPI-NA i 22% HPIA). Dobijeni rezultati ukazuju da se potpuna oksidacija frakcije fulvinske kiseline, do hidrofilnih struktura teže odigrava, u poređenju sa visokomolekularnom HA, koja je podložnija oksidaciji molekulskim ozonom.



Slika 3. Uticaj doze ozona na sadržaj DOC prirodnog i sintetičkog matriksa.

Figure 3. Influence of the ozone dose on the DOC contents of the natural and synthetic matrices.

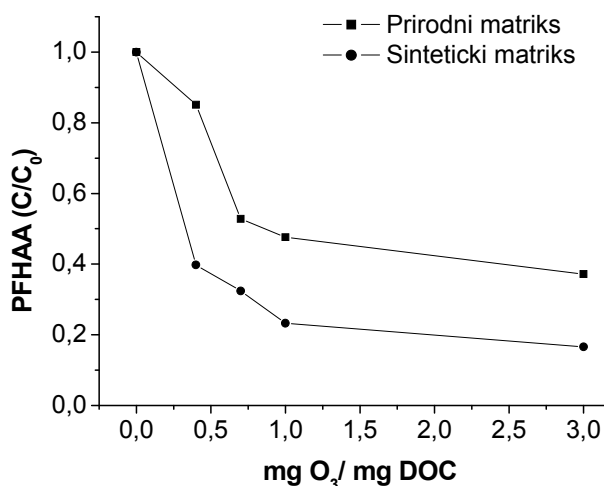
Tabela 3. Distribucija DOC (mg/L) u prirodnom i sintetičkom matriksu nakon ozonizacije (3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$; pH 6)

Table 3. Distribution of DOC (mg/L) in the natural and synthetic matrices after ozonation (3.0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$; pH 6)

Frakcija	Prirodni matriks	Sintetički matriks
HAF	–	–
FAF	3,33	4,29
HPIN-A	4,28	2,61
HPIA	1,90	1,96

Ispitivanjem prirode rezidualnih POM nakon ozonizacije, utvrđeno je da je dominantna frakcija koja se formira oksidacijom POM ozonom hidrofilna neokisela frakcija. Dominacija HPI-NA frakcije, u prirodnom i sintetičkom matriksu nakon ozonizacije, prema autorima Aiken i sar. [33] i Goslan i sar. [24] ukazuje na prisustvo polifunkcionalnih organskih kiselina i alifatičnih kiselina koje sadrže do 5 ugljenikovih atoma.

Uticaj doze ozona na sadržaj prekursorskog materijala halosirčetnih kiselina ispitivanih matriksa prikazan je na slici 4. Utvrđeno je da je ozonizacija prirodnog matriksa rezultovala smanjenjem vrednosti PFHAA sa 309 na 115 $\mu\text{g}/\text{L}$ (15–63%, u zavisnosti od primenjene doze ozona). Sadržaj prekursorskog materijala HAA koji potiče iz sintetičkog matriksa se tokom ozonizacije smanjuje u značajnijoj meri (62–85%) u poređenju sa sadržajem prekursora HAA iz prirodnog matriksa, što se može pripisati strukturnim promenama POM ispitivanih matriksa tokom ozonizacije. Pri tome, može se uočiti povećanje efikasnosti procesa u uklanjanju prekursora HAA ispitivanih matriksa sa porastom doze ozona 0,4–3,0 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$.



Slika 4. Uticaj doze ozona na sadržaj prekursora HAA u prirodnom i sintetičkom matriksu.

Figure 4. Influence of the ozone dose on the content of HAA precursors in the natural and synthetic matrices.

Smanjenje PFHAA ozonizacijom za ispitivane matrikse posledica je smanjenja sadržaja prekursora TCAA (za 144 µg/L u slučaju prirodnog, odnosno za 371 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa) i MBAA (za 50,7 µg/L u slučaju prirodnog, odnosno za 102 µg/L u slučaju sintetičkog matriksa) u odnosu na netretiranu vodu. Sadržaj prekursora BCAA i DBAA u vodi ispitivanih matriksa se nakon oksidacionog tretmana blago povećava, što je u skladu sa zapažanjima autora Chen i sar. [34]. Prekursori MCAA i DCAA nisu detektovani u vodi nakon oksidacionog tretmana.

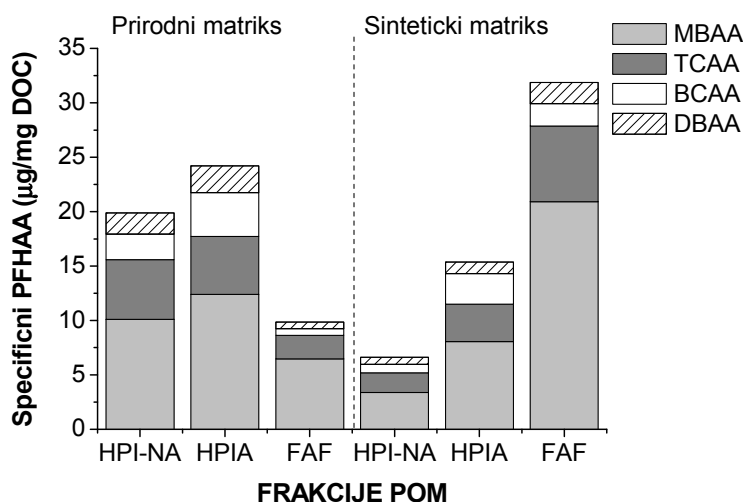
Detaljnijom karakterizacijom rezidualnog prekursor-skog materijala HAA utvrđeno je da je smanjenje sadržaja hidrofobne frakcije prirodnog matriksa tokom ozonizacije rezultovalo i smanjenjem ukupnog specifičnog PFHAA (slika 5). Specifični PFHAA hidrofobne frakcije je smanjen sa 99,2 µg/mg DOC u sirovoj vodi na

svega 9,85 µg/mg DOC u ozoniranoj vodi. Specifičan sadržaj prekursora HAA nakon ozonizacije je smanjen i u hidrofилnoj frakciji (za 39,1 µg/mg DOC). Šta više, hidrofилna frakcija POM prirodnog matriksa (naročito HPIA) nakon ozonizacije ima najveći specifični PFHAA, što je verovatno posledica najveće zastupljenosti jedinjenja sa polarnim i kiselim funkcionalnim grupama u ovoj frakciji, za koje je utvrđeno da su prekursori HAA [15].

U slučaju sintetičkog matriksa, oksidacijom huminske kiseline se u istoj meri formiraju i hidrofobna jedinjenja nižih molekularskih masa, odnosno fulvinske kiseline (4,29 mg DOC/L) i hidrofилna jedinjenja (4,57 mg DOC/L) (tabela 3). S aspekta formiranja HAA, nakon ozonizacije, hidrofobna frakcija je reaktivnija od hidrofилne (PFHAA: 31,9 µg/mg DOC (FAF) naspram 22,0 µg/mg DOC (HPINA+HPIA), slika 5). Mala razlika između vrednosti specifičnog PFHAA pre (49,9 µg/mg DOC) i nakon ozonizacije (53,9 µg/mg DOC) ukazuje da je oksidacijom HA prekursori materijal halosirčernih kiselina samo transformisan u druge reaktivne komponente, koje potiču i od FAF i od hidrofилne frakcije.

ZAKLJUČAK

U radu je ispitan uticaj različitih matriksa (prirodni i sintetički) na prirodu i sadržaj prekursora halosirčernih kiselina u ozoniranoj vodi (0,4–3,0 mg O₃/mg DOC) na pH 6. Karakterizacijom POM prirodnog matriksa utvrđeno je da su ove materije najvećim delom hidrofobnog karaktera (79%), dok hidrofилna frakcija čini svega 21%. Pri približno istom sadržaju DOC ispitivanih matriksa (≈10 mg/L), veći stepen hidrofobnosti rastvora huminske kiseline u odnosu na prirodni matriks rezultovao je i većim sadržajem prekursora HAA (559±21 µg/L u sintetičkom matriksu u odnosu na 309±15 µg/L u prirodnom).



Slika 5. Distribucija prekursora HAA u ozoniranoj vodi prirodnog i sintetičkog matriksa (pH 6; 3,0 mg O₃/mg DOC).

Figure 5. Distribution of HAA precursors in the ozonated waters of the natural and synthetic matrices (pH 6; 3,0 mg O₃/mg DOC).

Primenom različitih doza ozona (0,4–3,0 mg O₃/mg DOC) sadržaj DOC ispitivanih matriksa je smanjen za 6–22%, pri čemu je maksimalna efikasnost procesa postignuta sa 3,0 mg O₃/mg DOC. Ozonizacija je rezultovala potpunom oksidacijom frakcije huminske kiseline u oba ispitivana matriksa. U vodi prirodnog matriksa nakon oksidacije preovlađuju hidrofilne strukture (65%), dok je u slučaju sintetičkog matriksa utvrđena jednaka distribucija hidrofobne i hidrofilne frakcije (≈50%).

Promena sadržaja i strukture POM tokom ozonizacije sa 3,0 mg O₃/mg DOC rezultovala je i smanjenjem ukupnog sadržaja prekursora HAA (63% – prirodni, odnosno 85% – sintetički matriks). Analizom reaktivnosti rezidualnog organskog sadržaja u pogledu formiranja HAA, utvrđeno je da je u slučaju prirodnog matriksa smanjena reaktivnost svih frakcija POM u odnosu na sirovu vodu. Suprotno tome, prekursorski materijal HAA prisutan u rastvoru komercijalne HA nakon ozonizacije je samo transformisan u druge reaktivne komponente, odnosno prekursore, koje potiču od frakcije fulvinske kiseline i hidrofilne frakcije.

Rezultati dobijeni ukazuju da prilikom realne primene oksidacionog tretmana u procesu pripreme vode za piće pored efikasnosti smanjenja sadržaja ukupnih organskih materija, treba imati u vidu i prirodu rezidualnih POM, koji mogu predstavljati prekursore toksičnih dezinfekcionih nusprodukata.

Zahvalnost

Istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat III43005).

LITERATURA

- [1] A. Tubić, J. Agbaba, B. Dalmacija, S. Rončević, M. Klačnja, I. Ivančev-Tumbas, Effects of O₃, O₃/H₂O₂ and coagulation on natural organic matter and arsenic removal from typical Northern Serbia source water, *Sep. Sci. Technol.* **45** (2010) 2453–2464.
- [2] I. Sutzkover-Gutman, D. Hasson, R. Semiat, Humic substances fouling in ultrafiltration processes, *Desalination* **261** (2010) 218–231.
- [3] S.W. Krasner, H.S. Weinberg, S.D. Richardson, S.J. Pastor, R. Chinn, M.J. Scilimenti, G.D. Onstad, A.D. Thruston, Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 7175–7185.
- [4] J. Molnar, J. Agbaba, B. Dalmacija, S. Rončević, S. Maletić, M. Kragulj, A study on the removal of natural organic matter and disinfection by-products formation potential from groundwater using Fenton's process, *J. Adv. Oxid. Technol.* **14** (2011) 54–62.
- [5] J. Agbaba, I. Ivančev-Tumbas, B. Dalmacija, M. Klačnja, Formation of by-products in the course of intermediate ozonation of groundwater pretreated with ozone and polyaluminium chloride, *Water Sci. Technol.* **49** (2004) 63–68.
- [6] A. Moncayo-Lasso, C. Pulgarin, N. Benitez, Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor, *Water Res.* **4** (2008) 4125–4132.
- [7] A. Tubić, J. Agbaba, B. Dalmacija, S. Ugarčina-Perović, M. Klačnja, S. Rončević, I. Ivančev-Tumbas, Removal of natural organic matter from groundwater using advanced oxidation processes at a pilot scale drinking water treatment plant in the central Banat region (Serbia), *Ozone Sci. Eng.* **33** (2011) 267–278.
- [8] USEPA (US Environmental Protection Agency), National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection by-products rule. Federal Register **71** (2006) 387–493.
- [9] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1998) (Službeni list SRJ, br. 42/98-4).
- [10] WHO (2011): Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva.
- [11] T. Bond, E.H. Goslan, B. Jefferson, F. Roddick, L. Fan, S.A. Parsons, Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation, *Water Res.* **43** (2009) 2615–2622.
- [12] A. Matilainen, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* **80** (2010) 351–365.
- [13] V. Uyak, I. Toroz, Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply, *J. Hazard. Mater.* **149** (2007) 445–451.
- [14] Y.C. Soh, F. Roddick, J. Van Leeuwen, The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions, *Water Sci. Technol.* **58** (2008) 1173–1179.
- [15] C.J. Hwang, S.W. Krasner, M.J. Schilimenti, G.L. Amy, E. Dickenson, A. Bruchet, C. Prompsy, G. Filippi, J.P. Croué, D. Violleau, Polar NOM: characterization, DBPs, treatment, Report 90877, AWWA Research Foundation, USA, 2001.
- [16] C. Chen, X. Zhang, L. Zhu, J. Liu, W. He, H. Han, Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis, *Sci. Total Environ.* **397** (2008) 140–147.
- [17] Q. Zhang, W. Kuang, L. Liu, K. Li, K. Wong, A.T. Chow, P. Wonga, Trihalomethane, haloacetonitrile, and chloral hydrate formation potentials of organic carbon fractions from sub-tropical forest soils, *J. Hazard. Mater.* **172** (2009), 880–887.
- [18] G. Kleiser, F.H. Frimmel, Removal of precursors for disinfection by-products (DBPS) - differences between ozone- and OH-radical induced oxidation, *Sci. Total Environ.* **256** (2000) 1–9.
- [19] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* **46** (2003) 639–669.
- [20] A. Tubić, J. Agbaba, B. Dalmacija, D. Krčmar, M. Watson, S. Ugarčina, Efekti predtretmana oksidacijom i adsorb-

- cijom na sadržaj prirodnih organskih materija u koaguliranoj vodi, *Voda i sanitarna tehnika* **37** (2007) 9–17.
- [21] J. Molnar, J. Agbaba, B. Dalmacija, J. Tričković, M. Watson, A. Tubić, M. Kragulj, Effect of the ozonation process on the content and structure of haloacetic acid precursors in groundwater, *EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, ETH Zurich, Switzerland, 2011*, p. 264.
- [22] R. Lamsal, M.E. Walsh, G.A. Gagnon, Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter, *Water Res.* **45** (2011) 3263–3269.
- [23] S. Milosavljević, M. Vasiljević, S. Vilovski, Hidrogeološka istraživanja u Vojvodini, u: 100 godina hidrogeologije u Jugoslaviji, Beograd, 1997, str. 117–146.
- [24] E.H. Goslan, D.A. Fearing, J. Banks, D. Wilson, P. Hills, A.T. Campbell, S.A. Parsons, Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of reservoir water, *J. Water Supply Res. T* **51** (2002) 475–482.
- [25] APHA - AWWA - WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington.
- [26] J.P. Croué, G.V. Korshin, M. Benjamin, characterization of natural organic matter in drinking water, American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, 2000.
- [27] J. Lu, T. Zhang, J. Ma, Z. Chen, Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water, *J. Hazard. Mater.* **162** (2009) 140–145.
- [28] L. Liang, P.C. Singer, Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 2920–2928.
- [29] P.C. Chiang, E.E. Chang, C.H. Liang, NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere* **46** (2002) 929–936.
- [30] J. Agbaba, Efekti fizičko-hemijskih procesa pripreme vode za piće na sadržaj prirodnih organskih materija u podzemnoj vodi, *Doktorska disertacija, PMF, Novi Sad*, 2005.
- [31] J. Swietlik, A. Dabrowska, U. Raczky-Stanislawiak, J. Nawrocki, Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Res.* **38** (2004) 547–558.
- [32] T. Zhang, J. Lu, J. Ma, Z. Qiang, Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water, *Water Res.* **42** (2008) 1563–1570.
- [33] G.R. Aiken, D.M. McKnight, K.A. Thorn, E.M. Thurman, Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Organic Geochem.* **18** (1992) 567–573.
- [34] K.C. Chen, Y.H. Wang, Y.H. Chang Using catalytic ozonation and biofiltration to decrease the formation of disinfection by-products, *Desalination* **249** (2009) 929–935.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF DIFFERENT MATRICES ON THE NATURE AND CONTENT OF HALOACETIC ACIDS PRECURSORS IN OZONIZED WATER

Jelena J. Molnar¹, Jasmina R. Agbaba¹, Božo D. Dalmacija¹, Mile T. Klašnja², Malcolm A. Watson¹, Marijana M. Kragulj¹

¹University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Novi Sad, Serbia

²University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

This paper investigates the influence of different matrices (groundwater – a realistic natural matrix and commercial humic acid solution – a synthetic matrix) on the nature and content of haloacetic acid (HAA) precursors in ozonized water (0.4 to 3.0 mg O₃/mg DOC; pH 6). Natural organic matter (NOM) characterization of the natural matrix showed it was largely of hydrophobic character (65% fulvic and 14% humic acids), with the hydrophilic fractions HPIA and HPI-NA at 12 and 9%, respectively. At approximately the same dissolved organic carbon (DOC) content of the investigated matrices (≈ 10 mg/L), a greater degree of hydrophobicity was seen in the humic acid solution than in the natural matrix, resulting in a higher content of HAA precursors (559 ± 21 $\mu\text{g/L}$ in the synthetic matrix compared to 309 ± 15 $\mu\text{g/L}$ in the natural matrix). By applying different ozone doses (0.4 to 3.0 mg O₃/mg DOC), the DOC content of the studied matrices was reduced by 6–22%, with a maximum process efficacy being achieved with 3.0 mg O₃/mg DOC. Ozonation also led to changes in the NOM structure, *i.e.*, complete oxidation of the humic acid fractions in both investigated matrices. After oxidation, hydrophilic structures dominate the natural water matrix (65%), whereas the synthetic matrix has an equal distribution of hydrophobic and hydrophilic fractions ($\sim 50\%$). Changes in the content and structure of NOM during ozonation resulted in the reduction of the total HAA precursors content (63–85%, using 3.0 mg O₃/mg DOC). Detailed analysis of the reactivity of the residual HAA precursor materials shows that ozonation using 3.0 mg O₃/mg DOC reduced the reactivity of the NOM fractions in comparison to the raw water. By contrast, HAA precursor material present in the commercial HA solution was transformed after ozonation into other reactive compounds, *i.e.*, precursors which originated from the fulvic acid and hydrophilic fractions. The results of the laboratory testing indicate that the application of ozonation can reduce the content of haloacetic acid precursors to some degree. However, in real applications of oxidative treatment in the preparation of drinking water, as well as the efficacy in reducing the total organic matter content, the nature of the residual NOM must also be taken into account, as it can include toxic reactive precursors to disinfection byproducts.

Keywords: Drinking water treatment • Ozonation • Natural organic matter • Haloacetic acids