



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Jelena Z. Mitrović

Degradacija organskih polutanata u vodi unapređenim oksidacionim procesima: optimizacija parametara procesa i analiza degradacionih proizvoda

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2013

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u sledećim institucijama: istraživačkoj laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, istraživačkoj laboratoriji Departmana za biologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, laboratoriji Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departamana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, laboratoriji za ekotoksikologiju Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i laboratoriji za hemijske analize „Anahem“ u Beogradu. Zahvalujem se zaposlenima u ovim institucijama na pruženoj pomoći.

Zahvalujem se mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu na nesobičnoj stručnoj pomoći koju mi je pružio tokom izrade ove doktorske disertacije, od izbora teme, realizacije eksperimentalnih istraživanja do korisnih saveta pri pisanju rada.

Dr Tatjani Andželković, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu i dr Vladi Veljkoviću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Nišu zahvalujem se na korisnim sugestijama u završnoj fazi rada.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Aleksandri Zarubici, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, koja se rado prihvatala ocene ove doktorske disertacije.

Veliko hvala koleginici Miljani Radović na spremnosti da mi pomogne u radu, kao i dr Ivani Kostić na pomoći oko obrade teksta.

Najzad, veliku zahvalnost dugujem porodici na podršci i razumevanju.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su realizovana uz finansijsku pomoć Projekta tehnološkog razvoja TR 34008, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije.



ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални/графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Јелена З. Митровић
Ментор, МН:	Александар Бојић
Наслов рада, НР:	Деградација органских полутаната у води унапређеним оксидационим процесима: оптимизација параметара процеса и анализа деградационих производа
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	српски и енглески
Земља публиковања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2013
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33
Физички опис рада, ФО: (поглавља, страна, цитата, табела, слика, графика)	9 поглавља; 184 стране; 267 цитата; 13 табела; 68 слика
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	унапређени оксидациони процеси, хидроксил радикал, реактивне азо боје, лекови, пестициди, деградација, деколоризација, кинетика псевдо-првог реда, масена спектрометрија, екотоксиколошка анализа, <i>Vibrio fishery</i>
УДК:	628.16.094.3 : 543.38 + 543.2
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	

Извод, ИЗ:

У раду је извршено испитивање начина деловања и могућности примене UV/H₂O₂ процеса у циљу деградације типичних представника најчешће детектованих загађујућих материја у води, као што су: текстилне боје (Reactive Orange 16), фармацеутици (ранитидин, метамизол), пестициди (ципродинил). У циљу постизања максималне ефикасност процеса, извршена је оптимизација најважнијих радних параметара: иницијалне концентрације пероксида, иницијалног pH, иницијалне концентрације супстрата и интензитета зрачења. Иницијална концентрација пероксида показује специфично активационо, односно инхибиторно деловање које зависи од концентрације. Резултати показују да је оптимална концентрација пероксида за постизање максималне ефикасности процеса у опсегу од 20 до 40 mM за све испитиване супстрате. Уклањање испитиваних супстрата је ефикасније у неутралној у поређењу са киселом и алкалном средином. Са порастом иницијалне концентрације испитиваних супстрата опада брзина деградације, док брзина деградације расте са порастом интензитета зрачења. Испитивањем утицаја органских и неорганских јона, типичних конституената природних и отпадних вода, утврђено је да сви испитивани јони утичу на ефикасност процеса, а да њихов утицај зависи од концентрације, као и pH вредности средине. У циљу утврђивања положаја иницијалног напада ·OH радикала, а самим тим и могућег механизма деградације испитиваних супстрата, примењене су методе масене спектрометрије и гасне хроматографије са масеном детекцијом. Такође, испитана је и токсичност деградационих производа према бактерији *Vibrio fisheri* у циљу потврде да је матрикс након третмана безбедан по акватичне организме и може се испустити у природне реципијенте.

Датум прихватања теме, ДП:

24.09.2012.

Датум одbrane, ДО:

Чланови комисије, КО: Председник:

Члан:

Члан:

Члан, ментор:





ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO:	
Identification number, INO:	
Dicument type, DT:	monograph
Type of record, TR:	textual/graphic
Contents code, CC:	doctoral dissertation
Author, AU:	Jelena Mitrović
Mentor, MN:	Aleksandar Bojić
Title, TI:	Degradation of organic pollutants in water with advanced oxidation processes: optimization of operational parameters and analysis of degradation products
Language of text, LT:	serbian
Language of abstract, LA:	Serbian, English
Country of publication, CP:	Serbia
Locality of publication, LP:	Serbia
Publication year, PY:	2013
Publisher, PB:	author's reprint
Publication place, PP:	Niš, Višegradska 33
Physical description, PD: (chapters/pages/references/tables/pictures/ graphs/appendixes)	9 chapters; 184 pages; 267 references; 13 tables; 68 figures
Scientific field, SF:	Chemistry
Scientific discipline, SD:	Applied chemistry
Subject/Key words, S/KW:	advanced oxidation processes, hydroxyl radicals, kinetics of pseudo-firs order, reactive azo dyes, pharmaceuticals, pesticides, mass spectrometry, ecotoxicology, <i>Vibrio fishery</i>
UDC:	628.16.094.3 : 543.38 + 543.2
Holding data, HD:	library
Note, N:	

Abstract, AB:

The scope of this study was investigation of main principles and whether or not the UV/H₂O₂ process is capable to efficiently remove the most common organic pollutants, such as: textile dyes (Reactive Orange 16, pharmaceutical (ranitidine i metamizole) and pesticides (ciprofloxacin) from surface water and wastewaters. Optimization of main operational parameters, such as: initial peroxide concentration, initial pH value, initial pollutant concentration, UV light intensity, was done in order to obtain maximal removal efficiency. Initial peroxide concentration showed specific inhibitory or an activatory effect, which depends on its concentration. Removal efficiency is higher in neutral in comparison to the acidic and basic medium. The efficiency of the process decreased with increasing in initial substrate concentration, whereas higher removal efficiency was obtained with higher applied intensity of UV light.

Presence of organic and inorganic anions, typical constituents of surface waters and wastewaters, revealed that investigated anions affected removal efficiency, which depends on their concentrations and initial pH value.

Mass spectrometry analysis as well as gas chromatography-mass spectrometry were carried out in order to confirm position of initial ·OH radical attack and mechanism of degradation.

Finally, toxicity assessment with marine photobacterium *Vibrio fisheri* was performed to consider whether or not the UV/H₂O₂ treatment of investigated organic compounds result in the products with enhanced toxicity for aquatic life.

Accepted by the Scientific Board on, ASB:

24.09.2012.

Defended on, DE:

Defended board,

President:

DB:

Member:

Member:

Member, mentor:



SADRŽAJ

1.	UVOD	11
2.	TEORIJSKI DEO	17
2.1.	Unapređeni oksidacioni procesi	19
2.1.1.	Faktori koji utiču na efikasnost AOP procesa.....	22
2.1.2.	UV zračenje.....	24
2.1.3.	UV/H ₂ O ₂ proces	28
2.2.	Lekovi i sredstva za ličnu higijenu u životnoj sredini	35
2.2.1.	Aktivne komponente lekova, metaboliti i proizvodi transformacije.....	35
2.2.2.	Upotreba, način korišćenja i drugi izvori	36
2.2.3.	Sudbina lekova u životnoj sredini	38
2.2.4.	Uticaj lekova	40
2.2.5.	Metamizol	42
2.2.6.	Ranitidin.....	43
2.3.	Pesticidi	45
2.3.1.	Procesi koji određuju sudbinu pesticidi u životnoj sredini	46
2.3.2.	Ciprodinil	56
2.4.	Sintetičke boje	58
2.4.1.	Boja kao fizičko-fiziološka pojava.....	58
2.4.2.	Hemiske karakteristike organskih boja	59
2.4.3.	Azo boje	60
2.4.4.	Reaktivne boje.....	61
2.4.5.	Toksičnost azo boja i uticaj na životnu sredinu	63
1.5.	Biotestovi.....	65
1.5.1.	Beskičmenjaci kao test organizmi.....	65
1.5.2.	Biljke i alge kao test organizmi.....	66
1.5.3.	Mikroorganizmi kao test organizmi	66
1.5.4.	Ribe kao test organizmi.....	68
1.5.5.	Ekotoksikološka analiza AOP degradacionih proizvoda	68
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	72
3.1.	Predmet, ciljevi i metodologija istraživanja	74
3.2.	Eksperimentalni postupak	75
3.2.1.	Optimizacija parametara procesa	75

3.2.2. Identifikacija proizvoda degradacije	79
3.2.3. Ekotoksikološka analiza.....	82
4. REZULTATI I DISKUSIJA	83
4.1. Degradacija tekstilne azo boje Reactive Orange 16	85
4.1.1. Optimizacija parametara procesa	85
4.1.2. Uticaj organskih i neorganskih anjona.....	94
4.1.3 MS karakterizacija i identifikacija proizvoda degradacije.....	108
4.1.4 Ekotoksikološka analiza.....	116
4.2 Degradacija ranitidina, metamizola i ciprozinila.....	117
4.2.1 Optimizacija parametara procesa	117
4.2.2 Uticaj tipičnih konstituenata prirodnih voda.....	130
4.2.3 Identifikacija degradacionih proizvoda ranitidina, metamizola i ciprozinila ..	137
4.2.4 Ekotoksikološka analiza.....	147
6. ZAKLJUČAK	149
7. LITERATURA	153
8. SUMMARY	175
9. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM	179

1. UVOD

Kontinuirani proces industrilizacije i urbanizacije, kako zbog porasta broja stanovništva, krčenja šuma i sve većeg zagađenja, ima negativne posledice po isrcpljenje slatkovodnih resursa u mnogim delovima sveta. Dugoročna održivost snabdevanja hemijski i mikrobiološki ispravnom vodom za piće zavisi od zaštite izvora, upravljanja vodenim resursima i efikasnim prečišćavanjem voda iz različitih efluenata. Prisustvo zagađujućih materija koje izazivaju zabrinutost (engl. emerging contaminants (ECs)), pre svega endokrinih disruptora (engl. endocrine disruptors EDCs) kao što su: lekovi i sredstva za ličnu higijenu (engl. pharmaceuticals an personal care products, PPCs), dijetetski proizvodi, mirisne komponente, sredstva za zaštitu od sunca, detektovano je u mnogim opadnim i površinskim vodama [López-Serna i sar., 2011; Pedrouzo i sar., 2011; Gómez i sar., 2010]. Ova jedinjenja, kao i njihovi biološki aktivni metaboliti, kontinuirano dospevaju u akvatičnu sredinu raznim putevima, a primarno preko netretiranih ili neadekvatno tretiranih otpadnih voda. Sve veći zdravstveni i ekološki problem u svetu predstavlju lekovi i sredstva za ličnu higijenu, zbog činjenice da dugoročno izlaganje niskim koncentracijama ovih supstanci može imati negativne posledice po vodene i kopnene ekosisteme i/ili zdravlje ljudi. Nekontrolisano ispuštanje otpadnih voda opterećenih lekovima u prirodne tokove može dovesti do razvoja rezistentnih bakterija, usporavanja oksidacije nitrita i metanogeneze, i potencijalnog porasta toksičnosti usled sinergističkog efekta različitih lekova i njihovih metabolita [Ikehata i sar., 2006].

Otpadne vode iz tekstilne industrije karakteriše visoka koncentracija boja i drugih dodataka organskog porekla, visok sadržaj mineralnih materija, visoka temperatura i različita pH vrednost. Značajna količina boja, posebno u slučaju bojenja rastvornim bojama, se gubi u procesu bojenja i preko otpadnih vodadospeva u prirodne vodotokove [Zolinger, 2003]. Prisustvo tekstilnih boja u prirodnim vodama predstavlja pre svega estetski problem. Pored toga, njihovo štetno delovanje na vodenim ekosistemima se ogleda u apsorpciji i rasejanju sunčevih zraka. Takođe, poznato je da mnoge rastvorne tekstilne boje pod dejstvom sunčevog zračenja i mikroorganizama podležu degradaciji uz nastajanje toksičnijih proizvoda od primarnih molekula. Reaktivne azo boje putem cepanja azo veze mogu dovesti do formiranja potencijalno kancerogenih aromatičnih amina [Elmorsi i sar., 2010]. Stoga je neophodno ukloniti sintetičke boje iz industrijskih otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u prirodne recipijente.

Savremena poljoprivredna proizvodnja se gotovo ne može zamisliti bez upotrebe brojnih pesticida koji pored koristi, donose sa sobom i neke neželjene efekte. Posle primene komercijalnih formulacija, molekuli pesticida izvesno vreme ostaju na mestu gde su i primjenjeni, a zatim se pod uticajem kretanja vazduha ili vode mogu transportovati u atmosferu (isparavanje), u dublje slojeve zemljišta (ispiranje) ili lateralno po površini zemljišta (spiranje). Ispiranje je od pomenutih procesa najkritičniji proces sa stanovišta zaštite životne sredine i zdravlja ljudi, jer predstavlja potencijalnu opasnost za zagađenje podzemnih, a posredstvom njih i piјaćih voda ovim supstancama koje su često toksične, kancerogene i mutagene.

Dakle, prisustvo zagađujućih materija u vodi predstavlja problem sa dva glavna aspekta upravljanja vodama: zaštite izvorišta i ponovnog korišćenja većine komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Konvencionalnim tretmanima prečišćavanja otpadnih voda,

kao što su sekundarna biodegradacija, mnoge zagađujuće materije ne mogu u potpunosti biti uklonjene. S druge strane, naprednim tehnologijama, kao što su reversna osmoza, adsorpcija aktivnim ugljem, moguće je dobiti vodu visokog kvaliteta. Međutim, primenom ovih procesa dolazi do transfera zagađujućih materija iz jedne faze u drugu uz neophodnu dalju obradu. Unapređeni oksidacioni procesi (engl. advanced oxidation processes, AOPs), koje karakteriše generisanje *in-situ* reaktivnih vrsta, pre svega hidroksil radikala, prepoznati su kao jedna od potencijalnih tehnologija za uklanjanje organskih zagađujućih materija iz različitih otpadnih voda. Intenzivna istraživanje u oblasti primene različitih tipova unapređenih oksidacionih procesa traju više od tri decenije. Ozonizacija, kombinacija ozona i UV zračenja, kombinacija peroksida i UV zračenja, kao i kombinacija UV zračenja i fotokatalizatora su najčešće proučavani AOP procesi. Glavni nedostatak karakterističan za sve AOP procese jesu visoki troškovi održavanja, što donekle limitira široku praktičnu primenu ovih izuzetno moćnih tehnologija. Pojavom visoko efikasnih izvora UV zračenja, katalizatora koji apsorbuju zračenje iz vidljivog spektra, kao i poboljšanjem samog dizajna reaktora, tehnologije zasnovane na primeni UV i solarnog zračenja imaju veliki potencijal za široku primenu. Međutim, da bi to bilo moguće dalja istraživanja su ipak neophodna.

Potpuna mineralizacija organskih zagađujućih materija je uglavnom ekonomski neisplativa i nije uvek neophodna. Delimična oksidacija polaznog jedinjenja do manje stabilnih intermedijera je moguća alternativa, posebno ukoliko su nastali intermedijeri podložni daljoj degradaciji u životnoj sredini i ne predstavljaju opasnost po akvatičnu sredinu i zdravlje ljudi. Međutim, delimična oksidacija organskih zagađujućih materija, u određenim slučajevima, može dovesti do formiranja intermedijera koji su toksičniji od polaznog jedinjenja, a priroda i broj degradacionih proizvoda zavise od primjenjenog oksidacionog procesa, vremena tretmana i kvaliteta vodenog matriksa. Stoga, primena različitih biotestova za ocenu kvaliteta efluenata nakon AOP procesa može biti korisno sredstvo za optimizaciju performansi primjenjenog procesa.

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje načina delovanja i mogućnosti primene UV/H₂O₂ procesa, kao savremene, efikasne metode, u cilju degradacije tipičnih predstavnika najčešćih grupa zagađujućih materija u vodi, kao što su: tekstilne boje (Reactive Orange 16), farmaceutici (ranitidin, metamizol) i pesticidi (ciprodinil). Pregledom literature utvrđeno je da primena UV/H₂O₂ procesa u cilju degradacije navedenih supstrata do sada nije ispitana, iako postoje podaci o primeni drugih unapređenih procesa za degradaciju ovih polutanata [Chen, 2009].

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je efikasnost degradacije, kao i mineralizacije azo boje Reactive Orange 16, ranitidina, metamizola i ciprodinila, primenom UV-vis spektrofotometrije i određivanjem vrednosti ukupnog organskog ugljenika. U cilju kvantifikacije formiranih organskih i neorganskih mineralizacionih proizvoda primenjena je metoda jonske hromatografije. Takođe, analiziran je uticaj osnovnih parametara UV/H₂O₂ procesa, kao što su: inicijalna koncentracija vodonik peroksida, inicijalna pH vrednost, koncentracija supstrata, intenzitet zračenja, na efikasnost procesa. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata određene su optimalne vrednosti svakog od navedenih parametara pri kojima se postiže maksimalna efikasnost degradacije supstrata.

Polazeći od pretpostavke da tipični konstituenti prirodnih i otpadnih voda (huminska kiselina, CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), kao i finalni proizvodi mineralizacije (HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), verovatno utiču na brzinu degradacije ispitivanih supstrata, izvršeno je ispitivanje u prisustvu različitih koncentracija ovih jona i pri različitim pH vrednostima.

Identifikacija proizvoda degradacije izvršena je metodama masene spektrometrije i metodom gasne hromatografije sa masenom detekcijom. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, kao i teorijskog predviđanja mogućih položaja napada 'OH radikala, predloženi su mehanizmi degradacije.

U cilju potvrde prevodenja otpadnih voda visoke toksičnosti u vodenim matriks bezbedan po životnu sredinu, koji se može bez dodatne obrade ispustiti u prirodne recipijente, izvršena je ekotoksikološka analiza prema mikroorganizmu koji se najčešće koristi za te svrhe.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Unapređeni oksidacioni procesi

U tretmanu voda koriste se tri vrste oksidacionih procesa: konvencionalna hemijska oksidacija, oksidacioni procesi pri povišenoj temperaturi i/ili pritisku i unapređeni oksidacioni procesi. Konvencionalni procesi oksidacije uključuju oksidanse kao što su hlor, hlor-dioksid i kalijum permanganat. Tokom ovih procesa oksidacije ne dolazi do formiranja visoko reaktivnih $\cdot\text{OH}$ radikala, što je karakteristično za druge dve vrste oksidacionih procesa. Brzine reakcije konvencionalnih oksidanasa su značajno manje od brzina reakcija koje uključuju $\cdot\text{OH}$ radikale. S druge strane, konvencionalni oksidansi su selektivniji u smislu vrste organskih molekula koje mogu da oksiduju. Oksidacioni procesi koji se odvijaju pri povišenoj temperaturi i/ili pritisku, kao što su „mokra“ oksidacija, superkritična oksidacija takođe uključuju oksidaciju organske materije putem $\cdot\text{OH}$ slobodno radikalnih reakcija. Ono što je karakteristično za unapređene oksidacione procese jeste da se odvijaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, što ih čini pogodnim za primenu u realnim sistemima.

Sintetička organska jedinjenja prisutna u efluentima otpadnih voda moraju biti uklonjena ili uništена pre isuštanja u prirodne recipijente. Imajući u vidu potencijalnu toksičnost među proizvoda hemijske oksidacije, poželjno je da svaki proces primenjen za uklanjanje sintetičkih organskih jedinjenja dovodi do njihove potpune oksidacije do ugljen-dioksida, vode i mineralnih kiselina. Konvencionalnim oksidansima, upravo zbog njihove selektivnosti, to nije moguće postići. Stoga primena unapređenih oksidacionih procesa predstavlja pogodnu alternativu za degradaciju sintetičkih organskih jedinjenja prisutnih u vodi. Neke od prednosti primene unapređenih oksidacionih procesa u odnosu na druge procese u tretmanu voda (npr. adsorpcija na aktivnom uglju, stripping vazduhom) su:

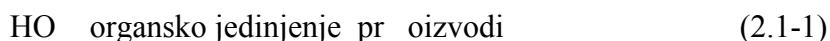
- potpuna degradacija zagađujućih materija,
- ovim procesima mogu biti uklonjene zagađujuće materije koje se ne adsorbiju ili su isparljive,
- procesi adsorpcije ili strippinga vazduhom dovode do transfera zagađivača iz jedne faze u drugu što se ne dešava tokom primene unapređenih oksidacionih procesa.

Termin unapređeni oksidacioni procesi (eng. Advanced Oxidation Processes, AOPs) prvi je uveo Glaze (1987). On je definisao ove procese kao procese koji se odvijaju na ambijentalnoj temperaturi i pritisku i uključuju generisanje $\cdot\text{OH}$ radikala u dovoljnoj količini za efikasno prečišćavanje voda. Ovi procesi predstavljaju grupu hemijskih tretmana dizajniranih radi uklanjanja organskih i neorganskih zagađujućih materija oksidacijom prvenstveno iz otpadnih voda. Lista različitih mogućih kombinacija oksidanasa, sa ili bez UV zračenja, i u prisustvu ili bez katalizatora, prikazana je u tabeli 2.1-1.

Tabela 2.1-1 Klasifikacija AOP procesa

Reakcija	Spoljašnja energija	Mehanizam generisanja 'OH radikala	AOPs
Homogena	UV	hemijski i fotohemijski	UV+O ₃
	UV+US	hemijski fotohemijski i sonohemijski	UV+H ₂ O ₂
	US	sonohemijski	Foto-Fenton
	bez energije	hemijski	US+UV
		elektrohemijski	US+UV+H ₂ O ₂
			US+ H ₂ O ₂
Heterogena	UV	hemijski i fotohemijski	US+O ₃
	UV+US	hemijski i sonohemijski	O ₃
			H ₂ O ₂ + O ₃
			Fenton
			Elektro-Fenton
			UV+TiO ₂
			UV+TiO ₂ +H ₂ O ₂
			US+UV+TiO ₂

AOP procesi su pogodni za prečišćavanje voda u realnim sistemima zbog činjenice da se generisanje 'OH radikala postiže na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Hidroksil radikali su izuzetno efikasne, elektrofilne vrste, koje reaguju brzo i neselektivno sa skoro svim organskim jedinjenjima. Konstante brzine reakcije drugog reda većine organskih zagađujućih materija sa 'OH radikalima su reda veličine od 10^8 do $10^9 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Buxton i sar., 1988]. Mehanizam reakcije i jednačina brzine reakcije 'OH radikala i organskih zagađujućih materija mogu biti prikazani (2.1-1 i 2.1-2):



$$v = -k c_{\cdot OH} c_R \quad (2.1-2)$$

gde je:

v – brzina reakcije 'OH radikala sa organskim jedinjenjem, $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$,

k – konstanta brzine reakcije drugog reda, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

$c_{\cdot OH}$ – koncentracija 'OH radikala, mol dm^{-3} ,

c_R – koncentracija organskog jedinjenja, mol dm^{-3} .

Prednosti i nedostaci najčešće korišćenih unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu otpadnih voda i voda za piće sumirani su u tabeli 2.1-2.

Tabela 2.1-2 Prednosti i nedostaci najčešće korišćenih AOP procesa (Landi i Nadeo, 2011)

TIP AOP PROCESA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
O ₃	<ul style="list-style-type: none"> ozon poseduje visoki oksidacioni potencijal, ne zahteva dodatak drugih supstanci, eliminacija širokog spektra organskih i neorganskih polutanata 	<ul style="list-style-type: none"> visoki troškovi izvođenja i održavanja, predtretman vode, energetski neefikasan proces, postoji opasnost od požara u procesu generisanja ozona
O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> visoka efikasnost u tretmanu voda, efikasniji proces od ozonizacije i UV tretmana, efikasniji proces u pogledu generisanja ·OH radikala pri istoj koncentraciji oksidansa u poređenju sa UV/H₂O₂ procesom, dezinfekcija vode 	<ul style="list-style-type: none"> energetski neisplativ proces, turbiditet vode može uticati na prodror UV zračenja, ograničenja izazvana transferom mase, potencijalni porast koncentracije THM i HAA u kombinaciji sa pre i post hlorisanjem,
UV /H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> dolazi i do dezinfekcije vode UV zračenjem, primena za dezinfekciju vode u realnim sistemima 	<ul style="list-style-type: none"> turbiditet vode može uticati na prodror UV zračenja, manje je efikasan proces u formiranju ·OH radikala od O₃/UV
O ₃ /H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> visoko efikasan u tretmanu voda dolazi do dezinfekcije vode, efikasniji proces od ozonizacije i UV tretmana 	<ul style="list-style-type: none"> moguće formiranje bromata, dodatni tretman uklanjanja viška peroksida zbog mikrobiološkog rasta, energetski zahtevan tretman
TiO ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> izvodi se pod dejstvom zračenja viših talasnih dužina u poređenju sa ostalim AOP procesima 300 - 380 nm 	<ul style="list-style-type: none"> neophodan je predtretman da bi se izbeglo zaprljanje katalizatora, uklanjanje katalizatora nakon tretmana je poželjno, aktivnost katalizatora može naglo da opadne stoga je neophodno njegovo on-site skladištenje ili regenerisanje,
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> nije energetski zahtevan proces 	<ul style="list-style-type: none"> ne postoji praktična primena u realnim sistemima, potrebna je niska pH vrednost (<2.5), ekstrakcija jona gvožđa je neophodna, podešavanje pH može povećati troškove izvođenja i održavanja

2.1.1. Faktori koji utiču na efikasnost AOP procesa

Efikasnost AOP procesa zavisi, kako od fizičkih, tako i od hemijskih karakteristika voda. Mnogi konstituenti voda mogu delovati kao hvatači (eng. scavenger) $\cdot\text{OH}$ radikala ili apsorbovati UV zračenje potrebno za formiranje $\cdot\text{OH}$ radikala fotolizom peroksida ili ozona. Kao najznačajnije karakeristike mogu biti izdvojene:

- pH vrednost vode,
- sadržaj prirodne organske materije (eng. natural organic matter, NOM),
- prisustvo karbonata i bikarbonata,
- prisustvo jona gvožđa i mangana,
- reaktivnost organskih jedinjenja sa $\cdot\text{OH}$ radikalima,
- apsorpcija UV zračenja od strane vodenog matriksa.

2.1.1.1. Uticaj karbonata i bikarbonata

Bikarbonati i karbonati su poznati hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala, stoga njihovo prisustvo može uticati na značajno smanjenje brzine degradacije organskih polutanata AOP procesima. Iako su konstante brzine $\cdot\text{OH}$ radikala sa HCO_3^- i CO_3^{2-} manje od konstanti brzine $\cdot\text{OH}$ radikala i organskih zagađujućih materija, koncentracije HCO_3^- i CO_3^{2-} prisutne u vodi su često nekoliko puta veće od koncentracija organskih polutanata, stogase njihov uticaj na efikasnost AOP procesa ne sme zanemariti. Stepen smanjenja brzine oksidacije AOP procesa može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$Q_R = \frac{k_R c_R}{k_R c_R + k_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{HCO}_3^-} + k_{\text{CO}_3^{2-}} c_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (2.1-3)$$

gde je:

Q_R – konstanta brzine reakcije organskog jedinjenja (R) sa $\cdot\text{OH}$ radikalima podeljena sa ukupnom brzinom reakcije $\cdot\text{OH}$ radikala sa organskim jedinjenjem i karbonatnim i bikarbonatnim jonima (bezdimenziona veličina),

k_R – konstanta brzine reakcije drugog reda $\cdot\text{OH}$ radikala sa organskim jedinjenjem R, $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

$k_{\text{HCO}_3^-}$ – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i HCO_3^- , $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

$k_{\text{CO}_3^{2-}}$ – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i CO_3^{2-} , $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

c_R – koncentracija organskog jedinjenja, mol dm^{-3} ,

$c_{\text{HCO}_3^-}$ – koncentracija bikarbonata mol dm^{-3} ,

$c_{\text{CO}_3^{2-}}$ – koncentracija karbonata, mol dm^{-3} .

Glaze i Kang (1988) su pokazali da je i pri niskom alkalitetu (50 mg dm^{-3}) brzina degradacije TCE (trihloretilen) redukovana 10 puta na pH 7. Međutim, na višim pH vrednostima, uticaj alkaliteta je izraženiji zbog veće konstante brzine reakcije drugog reda CO_3^{2-} od HCO_3^- sa $\cdot\text{OH}$ radikalima. Generalno, vodeni matriks visoke pH vrednosti

alkaliteta je teže tretirati AOP procesima i omešavanje vode, kao predtretman, je poželjno u cilju povećanja efikasnosti AOP procesa.

2.1.1.2. Uticaj pH

pH vrednost utiče na AOP procese na tri načina:

- koncentracija HO_2^- jona, značajnog anjona za UV/ H_2O_2 procese, UV/ O_3 procese i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ procese, je u funkciji pH.
- pH utiče na specifikaciju karbonata i bikarbonata,
- pH utiče na nanelektrisanje organskih supstrata ili oksidanasa tj. da li su slabe kiseline ili baze.

Na primer, kod UV/ O_3 procesa i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ procesa, ozon reaguje sa HO_2^- jonima uz formiranje $\cdot\text{OH}$ radikala, pri čemu ova reakcija limitira brzinu procesa. Stoga je na nižim pH vrednostima (pH < 5), brzina nastajanja $\cdot\text{OH}$ radikala, a samim tim i brzina AOP procesa, redukovana.

Reaktivnost i sposobnost apsorpcije zračenja oksidanasa zavise od nanelektrisanja. Na primer, kod UV/ H_2O_2 procesa, HO_2^- ion ima 10 puta veći molarni apsorpcioni koeficijent na 254 nm od peroksida, stoga bi trebalo da ovaj proces bude efikasniji u alkalnoj sredini.

2.1.1.3. Uticaj prirodne organske materije

Prirodna organska materija može da reaguje sa $\cdot\text{OH}$ radikalim i negativno utiče na efikasnost procesa. Stepen smanjenja brzine oksidacije AOPs procesa u prisustvu prirodne organske materije može biti predstavljen jednačinom:

$$Q_R = \frac{k_R c_R}{k_R c_R + k_{NOM} c_{NOM}} \quad (2.1-4)$$

gde je:

Q_R – konstanta brzine organskog jedinjenja (R) sa $\cdot\text{OH}$ radikalima podeljena sa ukupnom brzinom reakcije OH radikala sa organskim jedinjenjem i NOM (bezdimenzionalna veličina),

k_R – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i organskog jedinjenja R, $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

k_{NOM} – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i NOM $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

c_R – koncentracija organskog jedinjenja, mol dm^{-3} ,

c_{NOM} – koncentracija NOM mol dm^{-3} .

Istraživanja Wasterhoffa i sar. (1999) su pokazala da je reaktivnost NOM i $\cdot\text{OH}$ radikala u opsegu od 1,4 do $4,5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

2.1.1.4. Uticaj jona metala

Zbog oksidacionih uslova koji vladaju u podzemnim vodama, joni metala, kao što su gvožđe i mangan, često se mogu naći u nižem oksidacionom stanju. Ove neorganske vrste mogu potrošiti određenu količinu hemijskog oksidansa i delovati kao hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala. Imajući u vidu hemijsku potrošnju kiseonika, poželjno da koncentracija metalnih jona bude određena prilikom svake studije, kao i doza oksidansa. Slično kao i u prisustvu karbonata, bikarbonata i prirodne organske materije, stepen smanjenja brzine oksidacije AOP procesa u prisustvu jona metala može biti predstavljen jednačinom:

$$Q_R = \frac{k_R c_R}{k_R c_R + k_{Fe(II)} c_{Fe(II)} + k_{Mn(II)} c_{Mn(II)}} \quad (2.1-5)$$

gde je:

Q_R – konstanta brzine organskog jedinjenja (R) sa $\cdot\text{OH}$ radikalima podeljena sa ukupnom brzinom reakcije OH radikala sa organskim jedinjenjem i NOM, bezdimenzionala veličina,

k_R – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i organskog jedinjenja R, $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

$k_{Fe(II)}$ – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i jona gvožđa, $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

$k_{Mn(II)}$ – konstanta brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i jona mangana, $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$,

c_R – koncentracija organskog supstrata, mol dm^{-3} ,

$c_{Fe(II)}$ – koncentracija jona gvožđa, mol dm^{-3} ,

$c_{Mn(II)}$ – koncentracija jona mangana, mol dm^{-3} .

Buxton i saradnici (1988) su utvrdili da su konstante brzine reakcije drugog reda Fe^{2+} jona i Mn^{2+} jona sa $\cdot\text{OH}$ radikalima 3×10^8 i $3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, respektivno.

2.1.2. UV zračenje

Celokupno elektromagnetno zračenje uključuje γ -zračenje, X zrake, UV zračenje, IC zračenje, vidljivo zračenje i radio talase. Sunčev zračenje koje pristiže u gornje slojeve atmosfere najvećim delom prodire kroz atmosferu, izuzetak je mali deo koji se reflektuje ili troši na sekundarnu emisiju itako transformisan emituje ka tlu. U donjim slojevima atmosfere-troposferi dolazi do promena u bilansu snaga zračenja, delom zbog apsorpcije raznih zagađujućih čestica (aerosola), a delom zbog refleksije sa površine oblaka.

UV zrake je otkrio Johann Ritter 1808. godine, nalaze se između vidljivih i rentgenskih zraka i obuhvataju talasne dužine od 100 – 400 nm. UV zračenje ima primarnu ulogu u stvaranju ozonskog omotača, dovodi do raspadanja molekula kiseonika i stvaranja slobodnih kiseonikovih atoma koji sa drugim molekulima kiseonika stvaraju ozon. Količina i spektralna raspodela sunčevog UV zračenja koje stiže na površinu zemlje zavisi od više faktora:

- talasne dužine UV zračenja,
- sunčevog spektra koji pada na vrh atmosfere,
- debljine ozonskog omotača,
- apsorpcije, refleksije i rasejanja na oblacima,
- nadmorske visine (raste 6-7% na 1000 m),
- reflektivnih karakteristika Zemlje.

UV zračenje, prema biološkom dejstvu na žive organizme, podeljeno je na tri spektralne oblasti:

UV–A zračenje: emituje se na talasnim dužinama od 315–400 nm. Njegova količina se ne menja sa promenom koncentracije ozona, niti bitno utiče na biološku aktivnost. Od ukupne količine zračenja koje stigne do površine zemlje 97%čini UV–A zračenje. Karakteristika ovog zračenja je da može da izazove fluorescenciju nekih materijala koji onda emituju vidljivo zračenje.

UV–B zračenje: emituje se na talasnim dužinama od 280–315 nm. Intenzitet ovog zračenja zavisi od količine ozona u atmosferi i predstavlja biološki aktivnu komponentu UV zračenja. UV–B zračenje iznosi oko 3% od ukupne količine UV zračenja ili oko 0,1% ukupnog sunčevog zračenja. Oštećenja izazvana pod dejstvom UV-B zračenja zavise od količine ozona u atmosferi, koji ima ulogu filtera.

UV–C zračenje: emituje se na talasnim dužinama od 100–280 nm. Najveću energiju od svih UV zračenja ima upravo ovo zračenje i potpuno se apsorbuje u atmosferi od strane atmosferskog ozona i kiseonika. Fotohemijske reakcije, koje izaziva na gasovima, dovode do stvaranja jonosfernih slojeva, do pretvaranja kiseonika u ozon i obnavljanja ozonskog omotača, a kod organske materije na Zemlji dovodi do raznih bioloških procesa.

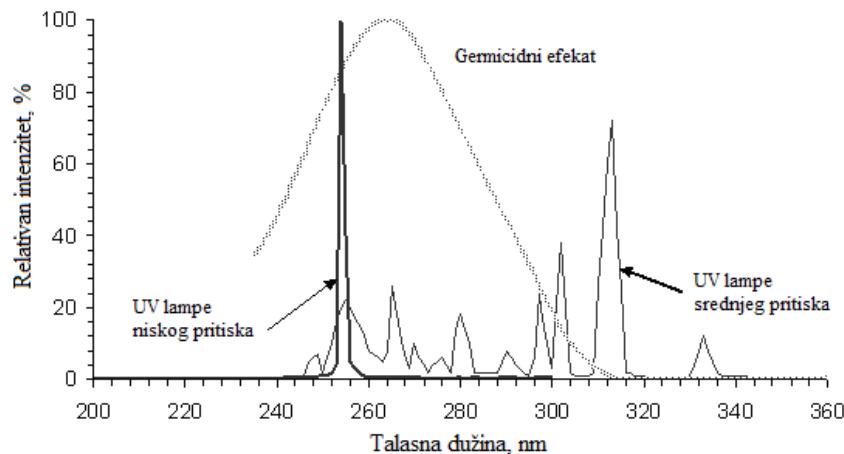
Kao veštački izvori UV zračenja najčešće se koriste dve vrste živinih lampi:

- živine lampe niskog pritiska i
- živine lampe srednjeg pritiska.

Živine lampe niskog pritiska rade na naponu od 120 – 240 V. Napravljene su od kvarcnog stakla i imaju dve elektrode. Rade pod niskim pritiskom od 0.113–1.33 Pa, a optimalna radna temperatura je oko 44°C. Unutrašnjost lampe je ispunjena smešom žive i nekog inertnog gasa, najčešće argona. Uloga inertnog gasa je da inicira i održi pražnjenje, kao i da pojača ekscitaciju atoma žive. Sudarom između visoko energetskih atoma argona i atoma žive dolazi do transfera energije i prelaska atoma žive u pobuđeno stanje. Nakon pobuđivanja, atomi žive vraćaju se na niže energetske nivoje emitujući dve trake talasnih dužina 253.7 i 184.9 nm. Živine lampe niskog pritiska emituju uglavnom zračenje talasne dužine 253.7 nm (85 – 90%) i oko 7 – 10% zračenje talasne dužine 184.9 nm.

Lampe srednjeg pritiska rade na pritisku od $1.33 \cdot 10^4$ – $1.33 \cdot 10^6$ Pa i na temperaturi većoj od 700°C . U ovakvim uslovima živa potpuno isparava i stvara plazmu čija je temperatura veća od 5400°C , a atomi žive odlaze na više energetske nivoe. Živine lampe srednjeg pritiska su izvori polihromatskog zračenja, pri čemu spektralna distribucija emitovanog zračenja pokriva široku oblast talasnih dužina, od VUV do IR oblasti (100 – 700 nm). Emisione trake koje daju standardne živine lampe srednjeg pritiska, zanimljive s aspekta AOP primene, se javljaju na 184.9, 253.7, 265.2, 296.7, 302.8, 313.2 i 365-366 nm u UV oblasti i na 404.5-407.8, 435.8, 546.1 i 577-570 nm u vidljivom delu spektra.

Prikaz emisionih spektara živinih lampi niskog i srednjeg pritiska dat je na slici 2.1-1.



Slika 2.1-1 Emisioni spektar živinih lampi niskog i srednjeg pritiska

Budući da su Downes i Blount još 1877. godine otkrili germicidno delovanje sunčevog UV zračenja, ovo zračenje je najpre korišćeno za dezinfekciju. Međutim, razjašnjenje mehanizama reakcija koje se odvijaju pod dejstvom UV zračenja dovelo je do njegove primene kao tehnologije oksidacije. Većina molekula se na sobnoj temperaturi nalazi u svom najnižem energetskom stanju, koje se još naziva i osnovno stanje. Ukoliko se molekul pobudi UV zračenjem, prelazi u stanje više energije tj. pobuđeno stanje čime nastaju čestice s niskim oksidacionim potencijalom (jednačina 2.1-6). Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja zavisi od apsorbovane energije $h\nu$, gde ν označava frekvencu apsorbovanog zračenja, a h Plankovu konstantu. Molekul se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko (10^{-9} do 10^{-8} s), nakon čega se vraća u osnovno stanje jednim od mehanizama (fluorescencija, fosforescencija) ili se razlaže, dajući različite molekule. Mehanizam fotohemijskog procesa degradacije nakon ekscitacije može se opisati sledećim jednačinama (2.1-6 – 2.1-11):





Homolitičko raskidanje veze je dominantan mehanizam degradacije (jednačina 2.1-7). Nastali radikali dalje podležu brojnim reakcijama oksidacije i redukcije u zavisnosti od njihove strukture. Rekombinacija primarno nastalih radikala uz formiranje polaznog jedinjenja je takođe moguća (jednačina 2.1-8). U polarnim rastvaračima, kao što je voda, može doći do heterolitičkog cepanja veze uz intramolekulski transfer elektrona (jednačina 2.1-9). Transfer energije ili elektrona sa kiseonikom dovodi do formiranja reaktivnih vrsta, kao što su superoksidni anjon radikal i singletni kiseonik, uz istovremeno nastajanje radikal katjona sustrata i supstrata u osnovnom stanju (jednačina 2.1-10 – 2.1-11).

Da bi došlo do fotohemijske transformacije nekog organskog jedinjenja potrebno je da budu zadovoljena dva uslova:

- apsorbcija energije od strane molekula organskog jedinjenja uz prelazak u ekscitovano stanje,
- hemijska transformacija pobuđenog stanja mora biti konkurentna sa procesom deaktivacije.

Prvi zakon fotohemije (Grotthus-Draper-ov zakon) upravo navodi značaj apsorpcije zračenja, kao i da jedino zračenje apsorbovano od strane molekula može dovesti do fotohemijskih promena u samom molekulu. Brzina direktnе fotolize organskog jedinjenja koncentracije, c , je data jednačinom koja predstavlja kombinaciju Grotthus-Draper-ovog i Stark-Einseinaovog zakona [Leifer, 1988]:

$$-\frac{d[c]}{dt} = I_0 \phi_c f_c (1 - \exp(-A_i)) \quad (2.1-12)$$

gde je:

Φ_c – kvantni prinos organskog jedinjenja (frakcija apsorbovanog zračenja koja dovodi do fotolize),

I_0 – intenzitet upadnog UV zračenja,

f_c – odnos zračenja apsorbovanog od strane organskog jedinjenja i zračenja apsorbovanog od ostalih jedinjenja prisutnih u rastvoru,

$$f_c = \frac{\epsilon_c[c]}{\sum \epsilon_i[c_i]} \quad (2.1-13)$$

A_i – ukupna apsorbanca rastvora

$$A_i = 2.3L \sum \varepsilon_i c_i \quad (2.1-14)$$

U jednačini 2.1-13 i 2.1-14 subskript i predstavlja bilo koje jedinjenje prisutno u rastvoru, sposobno da apsorbuje zračenje, L je efektivna dužina reaktora, ε_i – molarni ekstinkcioni koeficijent organskih jedinjenja na talasnoj dužini emisije lampe.

U zavisnosti od koncentracije prisutnih organskih jedinjenja u rastvoru, koja mogu da apsorbuju zračenje, razlikuju se tri granična slučaja:

1. ukoliko su organska jedinjenja prisutna u visokoj koncentraciji, onda $\exp(-A_t)$ teži nuli, tako da se jednačina 2.1-12 može predstaviti:

$$\frac{d[c]}{dt} = I_0 \phi_c f_c \quad (2.1-15)$$

2. kada je koncentracija organskih jedinjenja niska jednačina 2.1-12 prelazi u jednačinu prvog reda:

$$-\frac{dc}{dt} = 2.3L\phi_c I_0 \varepsilon_c [c] \quad (2.1-16)$$

3. za intermedijarne slučajeve jednačina 2.1-12 dobija oblik:

$$\frac{dc}{dt} = \phi_c I_0 (1 - \exp(-2.3L\varepsilon_c [c])) \quad (2.1-17)$$

2.1.3. UV/H₂O₂ proces

2.1.3.1. Mehanizam

Vodonik peroksid je jako oksidaciono sredstvo (tabela 2.1-3) i može se, pored ostalog koristiti i za uklanjanje organskih polutanata prisutnih u niskim koncentracijama u otpadnoj vodi [Baeyens i sar., 2003]. Međutim, vodonik peroksid nije podjednako efikasan za oksidaciju kompleksnijih, a time i nepoželjinijih jedinjenja. U spregu sa drugim reagensima (O₃) ili izvorom zračenja, efikasnost peroksida se značajno povećava. Pod dejstvom UV zračenja talasnih dužina manjih od 300 nm, dolazi do dekompozicije molekula vodonik peroksida i formiranja ·OH radikala. Cepanjem molekula vodonik peroksida nastaju dva ·OH radikala po apsorbovanom fotonu (jednačina 2.1-18).



Utvrđeno je da kvantni prinos fotolize vodonik peroksida na talasnoj dužini od 253.7 nm u 0.1 N perhlornoj kiselini iznosi 1.00 na 25°C i ne zavisi od koncentracije peroksida u opsegu od 2.5×10^{-5} do 0.1 M, kao i u opsegu intenziteta zračenja od 4.5×10^{-7} do 5×10^{-4} ein $\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$. Međutim, kvantni prinos peroksida opada sa smanjenjem temperature i na 4°C iznosi 0.80. Takođe, dodatak organskih kiselina smanjuje kvantni prinos sve dok ne dostigne vrednost 0.5, kada postaje nezavisan od koncentracije kiseline [Baxendale i sar., 1957].

Tabela 2.1-3 Oksidacioni potencijali nekih oksidacionih vrsta

Oksidaciona vrsta	Oksidacioni potencijal (V)
Fluor, F ₂	3,03
Hidroksil radikal, ·OH	2,80
Ozon, O ₃	2,07
Vodonik peroksid, H ₂ O ₂	1,78
Perhidroksil radikal,	1,70
Kalijum permanganat, KMnO ₄	1,68
Hlordinoksid, ClO ₂	1,57
Hipohlorna kiselina, HClO ₄	1,49
Hlor, Cl ₂	1,36
Brom, Br ₂	1,09
Jod, I ₂	0,54

S obzirom da je molarni ekstinkcioni koeficijent vodonik peroksida na 254 nm nizak ($18,6 \text{ L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Legrini i sar., 1993) za formiranje dovoljno visokih koncentracija ·OH radikala u rastvoru neophodno je da početna koncentracija vodonik peroksida bude visoka. Pri visokoj koncentraciji, vodonik peroksid može da deluje kao hvatač (engl. scavenger) ·OH radikala čineći oksidativnu destrukciju organskih zagađujućih materija manje efikasnom.



Ostale reakcije značajne za UV/H₂O₂ proces navedene su u tabeli 2.1-4.

Mogući mehanizmi reakcije ·OH radikala sa organskim polutantima uključuju:

- oduzimanje vodonika



- elektrofilnu adiciju



- transfer elektrona



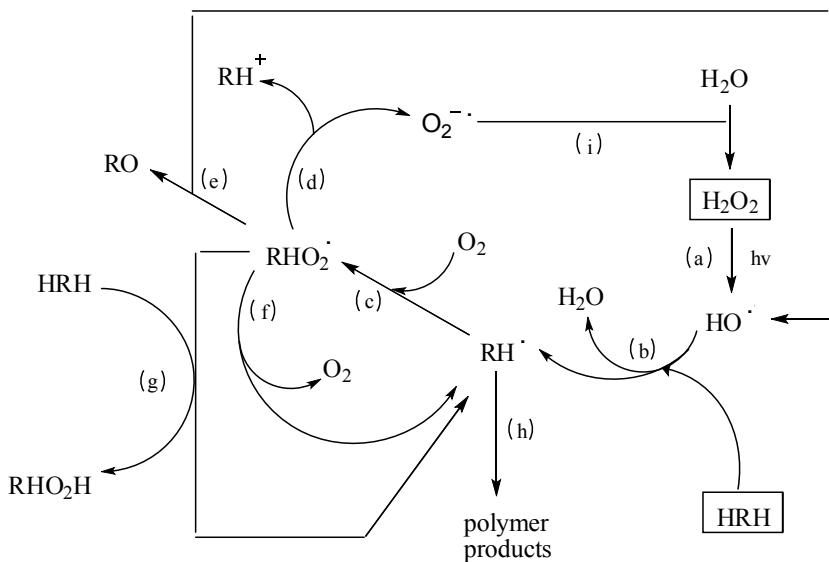
Pored ovih reakcija, moraju se uzeti u obzir i reakcije radikal-radikal:



Tabela 2.1-4 Serija reakcija iniciranih fotolizom vodonik peroksida do hidroksil radikala u prisustvu karbonatnog pufera

Reakcija	Konstanta brzine ili ravnoteže	Referenca
$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{hv}} 2\text{HO}^{\bullet}$	$\phi = 0.5; \phi = 1$	Baxendale and Wilson (1957) and Volman and Chen (1959)
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$K_2 = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$K_3 = 7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_4 = 8.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$K_5 = 3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$K_6 = 6.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$K_7 = 8.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{HO}^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$K_8 = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}^{\bullet} \cdot \text{CO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	$K_9 = 3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Holzman i sar., 1987
$\text{O}_2^{\bullet-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^{\bullet} \cdot \text{OH}^- + \text{O}_2$	$K_{10} = 0.13 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Bielski i sar., 1985
$\text{O}_2^{\bullet-} \cdot \text{CO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{11} = 6.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eriksen i sar., 1985
$\text{O}_2^{\bullet-} \cdot \text{HO}_2^{\bullet} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{O}_2$	$K_{12} = 9.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Buxton i sar., 1988
$\text{HO}_2^{\bullet} \cdot \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$K_{13} = 8.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Weinstein and Bielski (1979)
$\text{HO}_2^{\bullet} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^{\bullet} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$K_{14} = 3.7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Bielski i sar., 1985
$\text{CO}_3^{\bullet-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$K_{15} = 8.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Neta i sar., 1988
$\text{CO}_3^{\bullet-} \cdot \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{O}_2^{\bullet-}$	$K_{16} = 3.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Neta i sar., 1988
$\text{CO}_3^{\bullet-} \cdot \text{CO}_3^{\bullet-} \rightarrow 2 \text{CO}_3^{2-}$	$K_{17} = 2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Neta i sar., 1988
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$K_{a1} = 10^{-11.6}$	Glaze i sar., 1995
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{a2} = 10^{-10.36}$	Glaze i sar., 1995
$\text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$K_{a3} = 10^{-4.86}$	Glaze i sar., 1995

Reakcije koje se odvijaju u toku UV/H₂O₂ procesa šematski su prikazane su na slici 2.1-2.



Slika 2.1-2 Sistem reakcija karakterističnih za reakciju HO^\cdot radikala i organskog supstrata (HRH) mehanizmom oduzimanja vodonika

Hidroksil radikal nastao fotolizom H_2O_2 (a) reaguje sa organskim supstratom (HRH) oduzimanjem vodonika uz formiranje radikala organskog supstrata (RH^\cdot) (b). Ovi radikali reaguju brzo sa rastvorenim kiseonikom i proizvode organske peroksi radikale (RHO_2^\cdot) (c), započinjući oksidacione reakcije. Predložena su tri različita reakciona puta za oba peroksi radikala ili za njihove tetraokside dimere:

- heteroliza i stvaranje organskih katjona i superoksidnog anjona (d),
- 1,3 premještanje vodonika i homolitičko cepanje veze uz formiranje hidroksil radikala i karbonil jedinjenja RO (e),
- povratne reakcije ka RH^\cdot i O_2 (f), mada se i oduzimanje vodonika od RHO_2^\cdot , kao mehanizma koji inicira niz oksidacionih reakcija može uzeti u obzir (g).

U vodenim sistemima, katjoni (formirani reakcijom d) će učestovati dalje u reakcijama solvolize, a superoksidni anjoni reakcijom disproporcionalisanja dovesti do formiranja H_2O_2 (i). Šematski prikaz reakcije HO^\cdot radikala i odgovarajućeg supstrata mehanizmom oduzimanja vodonika ukazuje na važnost zasićenja kiseonikom u procesu oksidativne degradacije. U nedostatku kiseonika, doći će do polimerizacije nezasićenih organskih supstrata (h), koji su prisutni u reakcionom sistemu ili su nastali dismutacijom.

Upotreba vodonik peroksida kao oksidansa donosi mnoge prednosti u odnosu na ostale hemijske i fotohemijske tretmane voda. Ovaj oksidans je komercijalno dostupan, termički

stabilan, postoji mogućnost skladištenja *in-situ*, dobro je rastvoran u vodi, ne postoji problem transfera masa povezan sa gasovima, zahteva minimalne kapitalne investicije, predstavlja jeftin izvor ·OH radikala, a procedura korišćenja je jednostavna. S druge strane, brzina hemijske oksidacije organskih polutanata je limitirana brzinom generisanja ·OH radikala. Stoga niski molarni ekstinkcioni koeficijent vodonik peroksida na 254 nm predstavlja veliki nedostatak ovog procesa, posebno u slučaju degradacije organskih polutanata koji mogu delovati kao UV štit. Visoka brzina formiranja ·OH radikala može biti ostvarena primenom ksenon blic lampi koje emituju zračenje u oblasti od 210 – 240 nm.

2.1.3.2. Kinetika UV/H₂O₂procesa

Degradacija molekula organskog polutanta tokom primene UV/H₂O₂ procesa može biti posledica direktnе apsorpcije fotona i eksitacije molekula, koja rezultuje raskidanjem veze, ili/i reakcije organskih polutanata sa ·OH radikalima, koji nastaju fotolizom vodonik peroksida. Stoga, brzina degradacije nekog organskog polutanta tokom UV/H₂O₂ procesa može biti predstavljena jednačinom (2.1-24):

$$-\frac{d[c]}{dt} = I_0 \phi_c f_c (1 - \exp(-A_t)) + k_{OH,c} [\text{OH}][c] \quad (2.1-24)$$

gde je:

c – koncentracija organskog jedinjenja c,

I₀ – intenzitet upadnog UV zračenja,

Φ_c – kvantni prinos organskog jedinjenja (frakcija apsorbovanog zračenja koja dovodi do fotolize),

f_c – odnos zračenja apsorbovanog od strane organskog jedinjenja i zračenja apsorbovanog od ostalih jedinjenja,

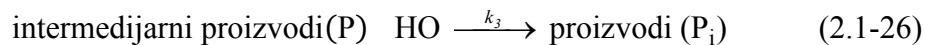
k_{OH,c} – konstanta brzine reakcije drugog reda ·OH radikala i organskog jedinjenja c,

[OH] – koncentracija hidroksil radikala.

Direktna fotoliza zagađujućih organskih materija je uglavnom spora ili se ne dešava, stoga se može pretpostaviti da do degradacije dolazi, pre svega, reakcijom sa ·OH radikalima, kao što je prikazano jednačinom 2.1-25.



Nastali intermedijerni proizvodi takođe pokazuju visoku reaktivnost prema hidroksilnim radikalima.



U skladu sa jednačinom (2.1-25), brzina degradacije organskog supstrata, s , se može izraziti sledećom jednačinom:

$$-\frac{dc_s}{dt} = k_2 c_{OH} c_s \quad (2.1-27)$$

gde je c_s – inicijalna koncentracija organskog supstrata, c_{OH} – koncentracija $\cdot OH$ radikala, k_2 – konstanta brzine reakcije drugog reda i t – reakciono vreme.

U literaturi se mogu sresti mnogi kinetički modeli koji opisuju kinetiku degradacije organskih polutanata, a zasnovani su na aproksimaciji ravnotežnog stanja. Koncentracija $\cdot OH$ radikala, koju je nemoguće izmeriti, na ovaj način je dovedena u korelaciju sa koncentracijom vodonik-peroksida. Prethodno navedena aproksimacija zasnovana je na pretpostavci da je brzina formiranja $\cdot OH$ radikala jednaka brzini njihovog utroška. U slučaju razgradnje organskog jedinjenja moglo bi se reći da je brzina formiranja $\cdot OH$ radikala jednaka zbiru brzine njihove reakcije sa molekulom organskog supstrata i brzine njihove reakcije sa formiranim intermedijarnim proizvodima (jednačina 2.1-28).

$$k_1 c_{H_2O_2} = k_2 c_{OH} c_s + k_3 c_p c_{OH} \quad (2.1-28)$$

Iz ove jednačine proizilazi da je koncentracija $\cdot OH$ radikala jednaka:

$$c_{OH} = \frac{k_1 c_{H_2O_2}}{k_2 c_s + k_3 c_p} \quad (2.1-29)$$

Ukoliko se pretpostavi da je reaktivnost radikala sa različitim organskim molekulima prisutnim u radnom rastvoru približno istog reda veličine i ako je vodonik-peroksid dodat u velikom višku, tako da je promena njegove koncentracije bez značaja, pre svega u početnoj fazi tretmana, integracijom dolazimo do sledeće logaritamske zavisnosti:

$$\ln(c_t/c_0) = -k_{app} t \quad (2.1-30)$$

gde je c_t – koncentracija organskog supstrata nakon vremena t , c_0 – inicijalna koncentracija organskog supstrata, k_{app} (min^{-1}) konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (prividna konstanta brzine).

Konstanta brzine reakcije degradacije organskih jedinjenja izračunava se iz semi-logaritamskog grafika $\ln(c_t/c_0)$ prema vremenu, pomoću linearnog regresionog modela. Fitovanjem vrednosti u oblasti linearne promene koncentracije organskih zagađujućih materija u vremenu, dobija se jednačina čiji nagib (sa pozitivnim predznakom) predstavlja

konstantu brzine. Ovako pojednostavljen kinetički model, najčešće korišćen u literaturi za praćenje kinetike degradacije organskih zagađujućih materija AOP procesima, primenjen je u ovoj doktorskoj disertaciji za praćenje kinetike degradacije ispitivanih organskih supstrata. U svim eksperimentalnim rezultatima vrednosti kvadrata linearног korelacionog koeficijenta R^2 su bile veće od 0.98, što potvrđuje prepostavljeni kinetički model. Vreme polu-života ($t_{1/2}$) organskih zagađujućih materija se definiše jednačinom:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.1-31)$$

2.2. Lekovi i sredstva za ličnu higijenu u životnoj sredini

Aktivne komponente lekova (eng. Active pharmaceutical ingredients, APIs) predstavljaju kompleksne molekule sa različitom funkcionalnošću, fizičko-hemijskim i biološkim svojstvima. Razvijeni su i koriste se zbog njihove manje ili više specifične biološke aktivnosti. Uglavnom je reč o polarnim jedinjenjima, molekulske mase u opsegu od 200 do 500 ili 1000 Da. Pripadaju grupi polutanata koji se nazivaju i mikropolutantima, s obzirom da su prisutni u akvatičnoj sredini u mikrogramskim ($\mu\text{g dm}^{-3}$) ili nanogramskim koncentracijama (ng dm^{-3}).

Farmaceutici mogu biti podeljeni na osnovu njihove namene i biološke aktivnosti (npr. antibiotici, analgetici, antipiretici, antihistaminici, antineoplastici, antiinflamatorni lekovi). Klasifikacija molekula aktivne komponente lekova na osnovu hemijske strukture se koristi uglavnom unutar određene podgrupe lekova, tako se, na primer, u grupi antibiotika razlikuju podgrupe β -laktami, cefalosporini, penicilini ili hinoloni. Očekivalo bi se da se ova jedinjenja mogu posmatrati kao grupa i u pogledu hemijske strukture. Međutim, čak i male promene u hemijskoj strukturi mogu imati značajan uticaj na njihovu rastvorljivost i polarnost, kao i na druge osobine od značaja za njihovu sudbinu u životnoj sredini. Sledeći način klasifikacije lekova se odnosi na njihovo delovanje (antimetaboliti u grupi citotoksika), gde hemijska struktura molekula u okviru iste grupe može biti različita, a samim tim, i njihova sudbina u životnoj sredini. U ovom slučaju jedinjenjima se ne može pristupiti kao grupi u pogledu efekta na životnu sredinu.

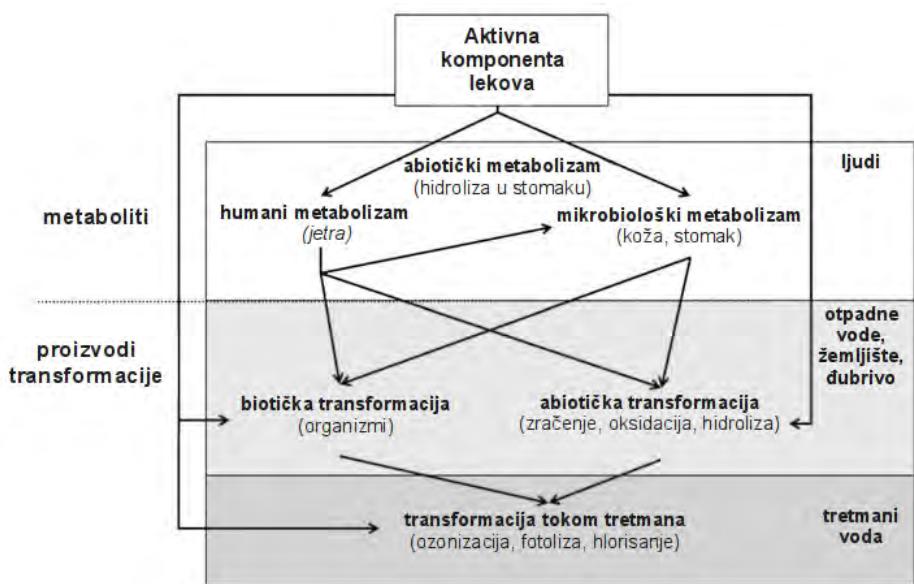
Aktivne komponente lekova uglavnom poseduju bazne ili kisele funkcionalne grupe, nekada i obe u okviru istog molekula. Pri uslovima koji vladaju u životnoj sredini molekuli lekova mogu biti neutralni, katjonski, anjonski ili u formi cviter jona. Sve navedeno čini ponašanje lekova u životnoj sredini izuzetno kompleksnim. Lekovi su od posebnog značaja zbog razlike u pojavi, sudbini i uticaju na čoveka ili na druge ciljane organizme, kao što su bakterije ili paraziti, ali i na organizme u životnoj sredini koji nisu njihova ciljna grupa.

2.2.1. Aktivne komponente lekova, metaboliti i proizvodi transformacije

Poslednjih nekoliko godina otkriveno je da sa aspekta procene ekološkog rizika nisu značajne samo aktivne komponente lekova, već i jedinjenja koja nastaju kao posledica njihovih strukturnih promena u životnoj sredini. Nakon što dospeju u životnu sredinu, aktivne komponente lekova podležu raznim strukturnim promenama pod uticajem biotičkih i abiotičkih procesa. Takođe, do strukturnih promena dolazi i tokom tretmana otpadnih voda [Ravina i sar., 2002, Ternes i sar., 2003, Mendez-Arriaga i sar., 2008]. Mnogi lekovi u životnoj sredini podležu biološkoj transformaciji od strane organizama, kao što su bakterije i gljive [Groning i sar., 2007, Hais i sar., 2006]. S druge strane, do strukturnih promena lekova dolazi i u samom organizmu čoveka ili životinja pod uticajem mikroorganizama crevne flore ili enzima kao što su citohromi. Na ovaj načina nastala jedinjenja nazivaju se metaboliti. Dakle, termin metaboliti se odnosi na jedinjenja koja nastaju kao posledica promena hemijske strukture lekova u organizmu čoveka ili životinja.

Metaboliti nastaju kao posledica biohemijskih reakcija pod dejstvom enzima, bakterijskom aktivnošću u sistemu za varenje i bakterijskom aktivnošću na koži, kao i u abiotičkim procesima (hidroliza lekova u želudcu).

Nakon izlučivanja aktivnih komponenata lekova i metabolita u životnu sredinu, dolazi do njihove daljekako biotičke, tako i abiotičke transformacije, uz nastajanje novih jedinjenja, koja su označena kao proizvodi transformacije. Transformacioni procesi uključuju reakcije hidrolize, photo-oksidacije hemijske reakcije koje se odvijaju tokom tretmana otpadnih voda i voda za piće. Na slici 2.2-1 šematski je predstavljen razliku između metabolita i proizvoda transformacije.



Slika 2.2-1 Metaboliti i proizvodi transformacije [Kümmerer, 2008]

2.2.2. Upotreba, način korišćenja i drugi izvori

Podaci o ukupnoj svetskoj potrošnji lekova nisu poznati. Potrošnja i primena lekova može značajno da varira od zemlje do zemlje [Verbrugh i de Neeling, 2003, Goossens i sar. 2003, 2007, Schuster i sar., 2008]. Ukoliko postoje promene u zakonskoj regulativi, nametnute od strane zdravstvenog sistema, moguće je da se određeni lekovi više ne koriste u nekoj zemlji, dok upotreba drugih postaje značajna, pre svega zbog ekonomskih razloga. U pojedinim zemljama se određeni lekovi izdaju bez lekarskog recepta, dok je u drugim njihova kupovina moguća samo uz lekarski recept. Antibiotici, kao što je streptomycin se koriste i u polmologiji, dok je poznata upotreba drugih antibiotika u pčelarstvu. Evidentno je da generalizacija nije moguća i u ovom slučaju. Na osnovu istraživanja sprovedenih u USA, smatra se da je široka upotreba streptomicina u voćarstvu dovela do povećane rezistentnosti patogenih bakterija prema ovom leku. Upotreba antibiotika u ove svrhe je

zabranjena u Nemačkoj. Antimikrobni lekovi pripadaju grupi najčešće korišćenih lekova u veterinarskoj medicini.

U Nemačkoj je 2001. godine bilo registrovano oko 50 000 različitih lekova, od toga 2700 lekova čini 90% od ukupne proizvodnje, a sadrže oko 900 različitih aktivnih supstanci [Greiner i Ronnefahrt, 2003]. Ukupno 6000 – 7000 t aktivnih supstanci proizvedenih na godišnjem nivou u Nemačkoj predstavlja potencijalni rizik po životnu sredinu, što je u proseku 0,45 kg po glavi stanovnika. Istraživanje Ongerth i Khana (2008) je pokazalo da su podaci o potrošnji aktivnih supstanci lekova na godišnjem nivou u istom rangu i u Australiji.

S obzirom da su proizvođači lekova dužni da proizvode lekove u skladu sa smernicama Dobre proizvođačke prakse (engl. good manufacturing practice GMP), i s obzirom na visoku ekonomsku cenu aktivnih supstanci, smatra se da je količina emisije lekova u procesu proizvodnje zanemarljiva. Pretpostavlja se da je ovaj vid emisije nizak u Evropi i Severnoj Americi. Međutim, zvaničnih podataka od strane proizvođača s tim u vezi nema. Nedavna istraživanja su pokazala prisustvo pojedinih komponenata u otpadnim vodama u azijskim zemljama u koncentraciji od nekoliko mg dm⁻³ [Larsson i sar., 2008, Li i sar., 2008a i 2008b]. Zabeležene su povećane koncentracije aktivnih komponenti u otpadnim vodama lokalnog proizvođača u Norveškoj [Thomas i sar., 2008].

Lekovi se, prema očekivanju, mogu naći u otpadnim vodama bolnica i to u većim koncentracijama nego u komunalnim otpadnim vodama [Brown i sar., 2006, Gomez i sar., 2006, Seifertova i sar., 2008, Schuster i sar., 2008].

Lekovi iz kućnih apoteka, kojima je istekao rok trajanja, veoma često završavaju u kanalizaciju ili na komunalnoj deponiji. U skladu sa regulativom Evropske unije, bacanje neiskorišćenih lekova u otpad je zabranjeno od 1994. godine. Ipak, utvrđeno je da se trećina svih prodatih lekova u Nemačkoj, kao i oko 25% lekova prodatih u Austriji, odlaže zajedno sa drugim kućnim otpadom ili završi u kanalizaciju [Greiner i Ronnefahrt, 2003]. Nedavno sprovedena anketa pokazala je da se 17.7% ispitanika otarasilo viška, kao i zastarelih lekova, bacanjem u toalet [<http://www.start-project.de>]). Više od polovine pacijenata anketiranih u studiji sprovedenoj u US skladišti neiskorišćene, kao i lekove sa isteklim rokom, u svojim kućama, pri čemu je polovina bacila lekove u kanalizaciju [Bound i Voulvoulis, 2005]. Samo 23% ispitanika je vratilo lekove u apoteku. Istraživanja sprovedena u drugim zemljama pokazala su da se neiskorišćeni lekovi uglavnom skladište u domaćinstvima i da se najčešće bacaju u komunalno smeće ili prosipaju u kanalizaciju. Sve prethodno navedene činjenice bitne su s aspekta procene puteva kojima lekovi dospevaju u životnu sredinu.

Ukoliko se odlažu sa kućnim otpadom, lekovi mogu da završe na deponiji i putem ocednih voda deponije kontaminiraju površinske i podzemne vode [Ahel i Jeličić, 2001, Metzger 2004]. Doprinos ovog načina odlaganja neiskorišćenih lekova nije poznat.

2.2.3. Sudbina lekova u životnoj sredini

Ukoliko lekovi, njihovi metabolite i transformacioni proizvodi nisu eliminisani tretmanom otpadnih voda, mogu dospeti u prirodne vodotokove i eventualno do vode za piće. Sistematska proučavanja o pojavi lekova u životnoj sredini su dostupna za nekoliko zemalja. Takođe, postoje i dokazi o pojavi oko 160 lekova kako u kanalizacijskim otpadnim vodama, tako i u površinskim i podzemnim vodama. Pojedine aktivne komponente lekova detektovane su i u pijaćoj vodi, kao i na Artiku [Kallenborn i sar., 2008]. Istraživanja sprovedena u različitim zemljama potvrđila su prisustvo lekova u površinskim i komunalnim otpadnim vodama u opsegu koncentracija od nekoliko $\mu\text{g dm}^{-3}$ do nekoliko $\mu\text{g dm}^{-3}$. S druge strane, malo se zna o pojavi, sudbini i aktivnosti metabolita, koji takođe mogu biti detektovani u životnoj sredini [Miao i sar., 2005]. Njihov uticaj na organizme je uglavnom manji u odnosu na polazno jedinjenje. Međutim, ne mora uvek biti tako, kao što je dokazano, na primer, za metabolite norfluoxetina [Nalecz i sar., 2007].

Nekoliko različitih ne-biotičkih procesa mogu dovesti do uklanjanja lekova iz otpadnih, površinskih i podzemnih voda, kao i iz zemljišta. Dominantni procesi su sorpcija i biodegradacija, pri čemu fotodegradacija i hidroliza takođe mogu biti od značaja.

Sorpcija lekova zavisi od prisustva neutralnih i jonskih vrsta, kao i karakteristika samih lekova. Sorpcija može uticati na širenje i biodostupnost lekova u životnoj sredini i na njihovo uklanjanje tokom tretmana otpadnih voda. Poznato je da neki antibiotici (npr. tetraciklini) imaju tendenciju da se vezuju za čestice ili grade komplekse sa jonima prisutnim u vodi [Thiele-Bruhn 2003, ter Laak i sar., 2006a,b]. Sorpcija antibiotika zavisi od količine i prirode slobodnih i suspendovanih čestica u vodenoj fazi i prirodne organske materije, od prisutnih minerala i distribucionog koeficijenta [Thiele-Bruhn, 2003]. Vezivanje za čestice i formiranje kompleksa može dovesti do gubitka antibakterijske aktivnosti lekova. Gubitak antibakterijske aktivnosti potvrđen je na primeru oxytetracyclina u morskoj vodi kao posledica građenja kompleksa sa jonima kalcijuma i magnezijuma [Lunestad i Goksoyr, 1990]. Antibiotici mogu difundovati u biofilmove, prisutne unutar kanalizacionih cevi, mulj ili stene u rekama i jezerima, što može dovesti do nepreciznih procena rizika, s obzirom da koncentracije antibiotika u ovakvim rezervoarima mogu biti nekoliko puta veće nego u vodenoj fazi. Nije poznato koliko jako su antibiotici sorbovani za sedimente, kanalizacioni mulj, taložne materije, kao i pod kojim uslovima mogu postati biodostupni i aktivni.

U životnoj sredini lekovi podležu brojnim reakcijama koje vode do potpune ili delimične transformacije i/ili degradacije polaznog jedinjenja. Do potpune mineralizacije uglavnom ne dolazi, već je proces zaustavljen ranije. Nastali intermedijeri, tj. proizvodi biotransformacije, mogu biti stabilniji od polaznog jedinjenja. Takođe, njihova toksičnost može da varira i mogu imati veći potencijal za akumulaciju od polaznog jedinjenja. Bakterije i gljivice su dve grupe organizama koje su u stanju da najefikasnije degradiraju organske polutante u životnoj sredini. Prisustvo gljivica je od važnosti u zemljištu, dok obično ne igraju važnu ulogu u vodenoj sredini. Dakle, prepostavlja se da su u postrojenjima za preradu otpadnih voda bakterije odgovorne za većinu biodegradacionih procesa. Više od 20 antibiotika iz grupe najznačajnijih antibiotika pokazali su se kao slabo

biorazgradivi [Alexy i sar., 2004, Kummerer i sar., 2000]. Osim toga, prisustvo lekova u vodenoj sredini ukazuje na njihovu nepotpunu degradaciju i eliminaciju tokom procesa prerade otpadnih voda.

Efikasnost fotohemijskih transformacionih procesa lekova u površinskim vodama zavise od mnogih faktora, kao što su dubina vode, salinitet, pH, turbiditet, količina, intenzitet i talasna dužina sunčevog zračenja, geografska širina, vremenske prilike. Fotodegradacija može biti direktna i indirektna. Prilikom direktne fotolize, molekul apsorbuje sunčevu zračenje tj. energiju koja dovodi do cepanja molekula. Indirektna fotoliza uključuje prirodno prisutne molekule, kao što su nitrati, koji mogu da generišu visoko reaktivne vrste (npr. singletni kiseonik ${}^1\text{O}_2$, hidroksil radikal $\cdot\text{OH}$ ili alkil peroksi radikal $\cdot\text{OOR}$) i solvatisane elektrone pod dejstvom sunčevog zračenja. Apsorpcija radijacije od strane nitrata ili rastvorene organske materije dovodi do formiranja većine od gore navedenih vrsta. Hidroksil radikal sa svojom neselektivnom i izuzetno elektrofilnom prirodom je najreaktivnija vrsta. Konstante brzine reakcije drugog reda između $\cdot\text{OH}$ radikala i većine organskih jedinjenja su u opsegu od $10^7\text{-}10^{10}\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Buxton i sar., 1988]. Uprkos niskoj koncentraciji $\cdot\text{OH}$ radikala u površinskim vodama ($10^{-14}\text{-}10^{-18}\text{ M}$), ove reaktivne vrste imaju izuzetan doprinos indirektnoj fotolizi, pre svega reakcijama kao što su oduzimanje vodonika, adicija na dvostrukе veze, procesima fototransformacije u površinskim vodama, čime je razlikovanje proizvoda nastalih direktnom i indirektnom fotolizom onemogućeno [Brezonik i Fulkerson-Brekken, 1998, Russi i sar., 1982; Lam i Mabury, 2005]. Međutim, karbonatni radikali mogu biti generisani u reakciji $\cdot\text{OH}$ radikala sa karbonatima i bikarbonatima prisutnim u vodi. Poznato je da su karbonatni radikali dobri hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala, što može smanjiti ili sprečiti degradaciju organskih supstrata u prirodnim vodama. Drugi način indirektnе fotolize označen je kao fotosenzitizacija. Energija apsorbovana od strane prisutnih vrsta, koje imaju visoko sposobnost apsorpcije, (prirodna organska materija u tripletnom stanju) se prenosi na organsko jedinjenje u osnovnom stanju, dovodeći do njegove ekscitacije i fotolitičkih reakcija. Huminske supstance mogu smanjiti brzinu fotohemijiske transformacije organskih polutanata u prirodnim vodama kako apsorpcijom zračenja, tako i delovanjem kao neka vrsta unutrašnjeg filtera, sprečavajući na taj način transfer energije do drugih jedinjenja, kao što su lekovi [Prabhakaran i sar., 2009].

Na osnovu navedenog može se zaključiti da je fotodegradacija jedan od najznačajnijih procesa u pogledu definisanja sudbine lekova u životnoj sredini, upravo zbog činjenice da mnogi lekovi zbog svoje aromatične strukture, prisustva heteroatoma i drugih hromofora, mogu ili apsorbovati sunčevu zračenje ili reagovati sa generisanim reaktivnim vrstama u prirodnim vodama. Prisustvo lekova u površinskim vodama je potvrda da netaknuti prolaze kroz intenzivne uslove biodegradacije u tretmanu mulja, stoga je očekivano da fotohemijski procesi pod dejstvom sunčevog zračenja igraju bitnu ulogu prilikom transformacije lekova u prirodnim vodama.

2.2.4. Uticaj lekova

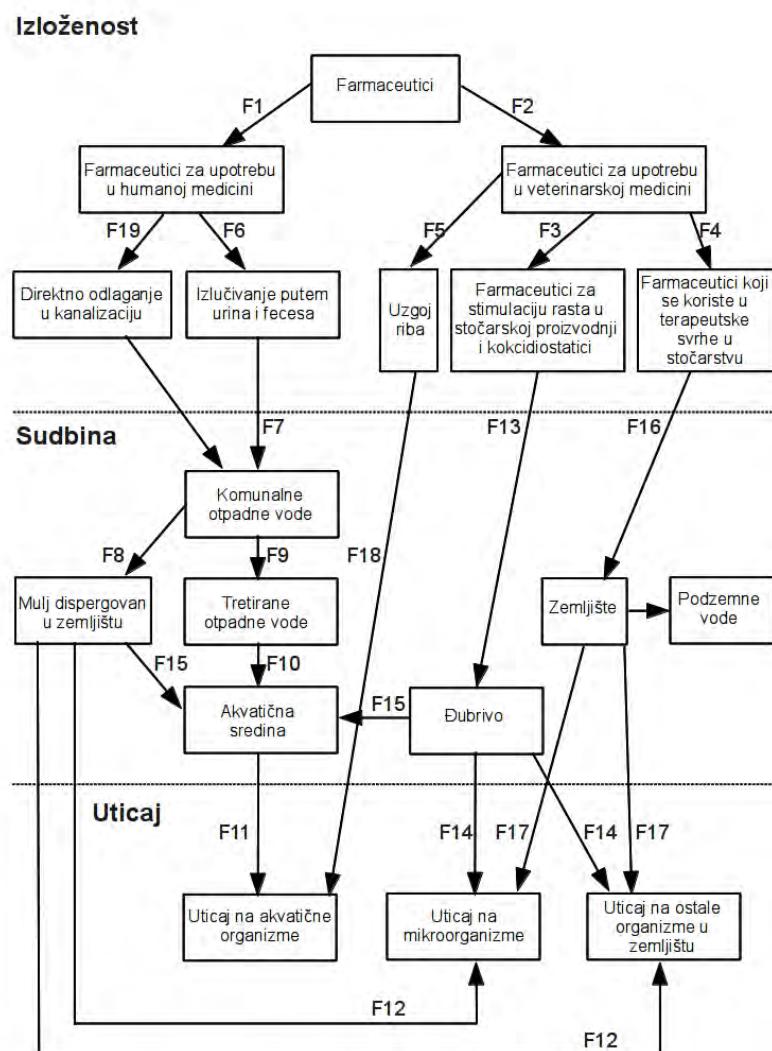
Količina dostupnih podataka o uticaju aktivnih komponenti lekova na akvatičnu i terestričnu sredinu raste poslednjih godina, ali je i dalje generalno na niskom nivou. Utvrđeno je da visoke koncentracije određenih aktivnih komponenti mogu imati akutni uticaj na organizme. Hronični uticaj niskih koncentracija na vrstu *Daphnia magna*, alge i bakterije je takođe ispitivan. U ovim studijama najčešće je proučavan uticaj antibiotika [Boxall i sar., 2003, Yamashita i sar., 2006,] i drugih lekova, kao što su diklofenak, ibuprofen, karbamazepin i fluoksetin. Minimalna koncentracija koja izaziva efekat (engl. Lowest observed effect concentration, LOEC) na standardnim laboratorijskim organizmima je oko dva puta veća od maksimalnih koncentracija lekova detektovanih u otpadnim vodama [Fent i sar., 2006]. LOEC koncentracija diklofenaka za ribe je u opsegu koncentracija detektovanih u otpadnim vodama [Schwaiger i sar., 2004; Triebeskorn i sar., 2004, 2005; Hoeger i sar., 2007], dok je LOEC koncentracija propranolola i fluoksetina za zooplaktone i bentske organizme bliska maksimalnoj izmerenoj koncentraciji u efluentima [Fent i sar., 2006].

Procene rizika su uglavnom zasnovane na jednoj aktivnoj komponenti, međutim lekovi su u životnoj sredini prisutni kao multi komponentna smeša sa drugaćijim ekotoksikološkim uticajem od pojedinačne komponente [Silva i sar., 2002; Cleuvers 2004, 2008; Backhaus i sar., 2004, 2008; Pomati i sar., 2007]. Generalno, znanje o toksičnosti miksture komponenti je limitirano. Mnogi lekovi imaju isti ili veoma sličan način delovanja, tako da je njihov aditivan uticaj očekivan. Takođe, rezistentnost nastala u kontaktu sa jednom vrstom antibioticika može da se ispolji i prema drugim antibioticima u okviru ili čak izvan različitih klasa antibioticika. Donja granica uticaja antibiotika cefalosporina može biti nekoliko puta niža u prisustvu citotoksičnog anti-metabolita 5-fluorouracila, koji se koristi u terapiji kancera. Kao posledica svega navedenog, a upravo zbog permanentnog ispuštanja smeše lekova u akvatičnu sredinu, tačno predviđanje njene hronične toksičnosti je neophodno za procenu rizika po životnu sredinu.

Šematski prikaz puteva izloženosti različitim vrstama farmaceutika, njihovoj sudsobini i uticaju dat je na slici 2.2-2. U ovom kontekstu farmaceutici mogu biti grubo podeljeni na farmaceutike za upotrebu u humanoj medicini (F1) i farmaceutike za upotrebu u veterinarskoj medicini (F2). Farmaceutici koji se koriste u veterinarskoj medicini mogu dalje biti podeljeni na farmaceutike za stimulaciju rasta u stočarskoj proizvodnji, farmaceutike koji se koriste u terapeutske svrhe u stočarstvu, kokcidiostatike koji se koriste u živinarstvu, antiparazite i aditive koji se koriste u uzgoju riba (F5, F3, F4). Farmaceutici za primenu u humanoj medicini uglavnom putem urina i fecesa (F6) dospevaju u komunalne otpadne vode (F7).

Farmaceutici, kao i ostali ksenobiotici, u životnoj sredini mogu: i) podleći potpunoj mineralizaciji do ugljen-dioksida i vode (npr. aspirin), ii) zaostati u mulju zbog svoje liofilnosti i slabe degradacije (F8) i iii) metabolizovati do hidrofilnijih, ali i dalje perzistentnih jedinjenja koja ne podležu degradaciji tokom tretmana otpadnih voda (F9), dospevaju u prirodne recipijente (F10) i utiču na akvatični svet, ukoliko su zadržali svoju biološku aktivnost (F11).

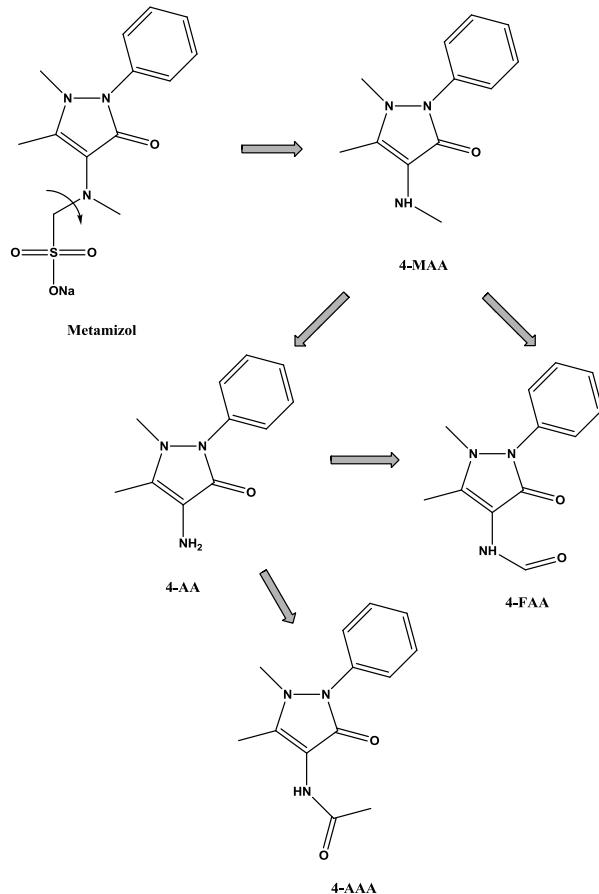
Farmaceutici sa potencijalom da budu zadržani u mulju, ukoliko je mulj zatim rasut u životnoj sredini, mogu delovati na mikroorganizme i druge organizme u zemljištu (F12). Farmaceutici za stimulaciju rasta u stočarskoj proizvodnji završavaju uglavnom u đubriva (F13) i tim putem mogu delovati na organizme u zemljištu (F14). Zbog spiranja sa površina, prisustvo hidrofilnih farmaceutika ili njihovih metabolita koji završavaju u đubriva u akvatičnoj sredini, takođe se očekuje (F15). Uticaj farmaceutika koji se koriste u veterinarskoj medicini na organizme u zemljištu (F17) moguć je i direktnim izlučivanjem putem urina i feca (F16). Farmaceutici koji se koriste za uzgoj riba direktno dospevaju u prirodne recipiente, zbog činjenice da se uglavnom koriste kao dodaci hrani, kao i da veliki deo ovim putem administriranih lekova ne biva pojeden od strane riba (F18). Višak medicinskih supstanci iz kućnih apoteka završi u kanalizaciju (F19).



Slika 2.2-2 Putevi izloženosti, sudbina i uticaj lekova koji se koriste u humanoj i veterinarskoj medicini [Halling-Sorensen i sar., 1998]

2.2.5. Metamizol

Analgetici pripadaju grupi najčešće detektovanih lekova u životnoj sredini. Metamizol ili dipiron (natrijum[2,3-dihydro-1,5-dimethyl-3-oxo-2phenyl-1H-pyrazol-4yl)methylamino]methanesulfonate) je snažan analgetik i antipiretik. U Srbiji se u prodaji može naći pod nekoliko trgovачkih naziva, kao što su Analgin, Baralgin M i Novalgetol. Iako je njegova upotreba zabranjena u nekim zemljama (USA, Velika Britanija) zbog rizika od izazivanja agranulocitoze, u Nemačkoj, Italiji, Španiji, kao i u Srbiji je još uvek jedan od najviše konzumiranih lekova [Banchero i Giachetto, 2002]. Nedavno istraživanje Feldmanna i sar., 2007 ukazuje na predviđeno i detektovano opterećenje metabolitima metamizola u različitim kanalizacionim otpadnim vodama i potvrđuje veliku potrošnju ovog leka, posebno u kliničkim uslovima. U pogledu načina delovanja, metamizol se smatra prolekom. Nakon oralne primene metamizol brzo hidrolizuje uz nastajanje 4-metilaminoantipirina (4-MAA), koji se apsorbuje i biotransformiše enzimskim reakcijama [Ergun i sar., 2004]. U jetri dolazi do metabolizma 4-MAA putem demetilacije i formiranja 4-aminoantipirina (4-AA), koji dalje pod dejstvom enzima N-acetyltransferaze prelazi u acetilaminoantipirin (4-AAA). Drugi važan metabolit metamizola, 4-formilaminoantipirin (4-FAA), nastaje oksidacijom n-metil grupe [Geisslinger i sar., 1996]. Metabolički put metamizola prikazan je na slici 2.2-3.



Slika 2.2-3 Metabolički put metamizola

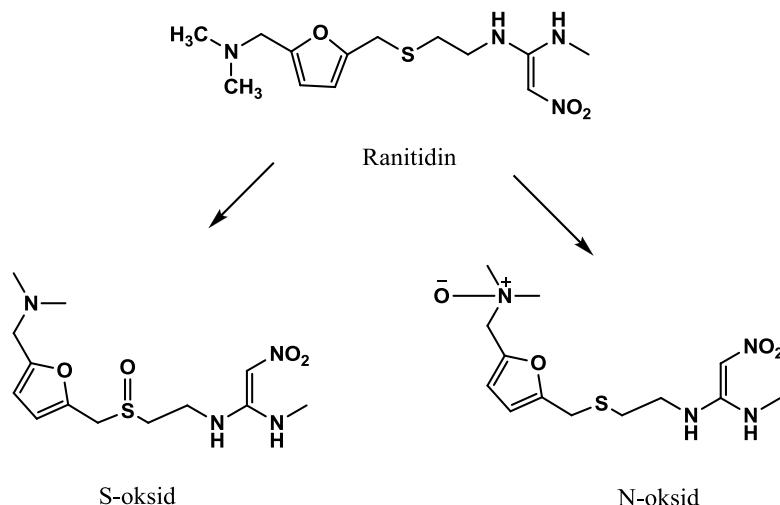
Matamizol i njegovi metaboliti najčešće nisu u potpunosti eliminisan biološkim tretmanom, stoga je njihovo prisustvo detektovano u otpadnim [Gomez i sar., 2007; Martinez Bueno i sar., 2007; Feldmann i sar., 2007] i površinskim vodama [Moldovan, 2006; Wiegel i sar., 2004; Zuehlke i sar., 2004] u visokim koncentracijama. Prisustvo metabolita metamizola, 4-FAA i 4-AAA, detektovano je i u Srbiji u uzorcima površinskih voda Dunava, Save, Tise i Peka, kao i u nekim uzorcima podzemnih voda [Radović i sar., 2009].

Perez-Estrada i sar., 2007, ispitivali su mogućnost primene fotokatalitičkih procesa i foto-Fenton procesa u cilju degradacije metamizola i njegovih metabolita u vodi. Eksperimenti su sprovedeni u paraboličnom kolektoru (engl. Compound Parabolic Collector, CPC) pod dejstvom sunčevog zračenja u stacionarnim uslovima. Potpuno uklanjanje metamizola postignuto je tokom tretmana od 15 min, dok je za postizanje stepena mineralizacije od 75% bilo potrebno 30 min. Fotokatalitički proces se u ovom slučaju pokazao kao manje efikasan, pri čemu je potpuno uklanjanje metamizola postignuto za 60 min.

Gomez i sar., 2008, proučavali su degradaciju tri metabolita metamizola (4-MAA, 4-FAA i 4-AAA) u različitim vodenim matriksima pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja (sistem Suntest). Eksperimentalni podaci su fitovani pseudo-prvim kinetičkim modelom, a dobijene vrednosti konstanti brzine su u opsegu od 1.66 do 5.89 h^{-1} sa vremenima poluživota od 0.12 do 0.58 h.

2.2.6. Ranitidin

Ranitidin ((E)-N-(2-((dimetilaminometil)-furan-2-2-il)metilitio)etil)-N'-metil-2-nitroetan-1,1-diamin) pripada podgrupi antiulkusnih lekova poznatih kao blokatori histaminskih H₂ receptora, sprečava efekat hemijskog jedinjenja histamina na želudac i tako smanjuje lučenje hlorovodonične kiseline u želucu. Prvenstveno se primenjuje za lečenje ulkusa želuca i dvanaestopalačnog creva. Ranitidin u jetri biva metabolizovan u količini od 30% do 70% do ranitidina N-oksida, ranitidina S-oksida i N-desmetil ranitidina, koji čine oko 4%, 1% i 1% od doze, respektivno [Martin i sar., 1981]. U proseku se oko 30% ranitidina izluči putem urina u nepromjenjenom obliku nakon administracije. Strukture ranitidina i njegovih metabolita prikazane su na slici 2.2-4.



Slika 2.2-4 Struktura ranitidina i njegovih metabolita

Ranitidin je klasifikovan kao lek sa visokim ekološkim opterećenjem i nalazi se na listi prioritetnih lekova za koje je potrebno sprovesti strategiju praćenja i ekotoksikološke testove [Besse i Garric, 2008]. Prisustvo ranitidina je detektovano u površinskim i otpadnim vodama u Evropi i Americi [Kolpin i sar., 2002; Gros i sar., 2007; Castiglioni i sar., 2006; Conley i sar., 2008] kao i u sedimentima [Zuccato i sar. 2000]. Naime, u istraživanju sprovedenom u Italiji, srednja vrednost koncentracije ranitidina u efluentima sistema za prečišćavanje otpadnih voda je iznosila $288,2 \text{ ng dm}^{-3}$, dok je koncentracija ranitidina u površinskim vodama u Severnoj Italiji iznosila 4 ng dm^{-3} [Zuccato i sar., 2006]. Rezultati istraživanja prisustva 74 aktivnih komponenti lekova u slivu reke Ebro u Španiji, ukazali su na prisustvo ranitidina u koncentraciji od 109 ng dm^{-3} [López-Serna i sar., 2011].

Nekoliko istraživanja sprovedeno je do sada u cilju praćenja photodegradacije ranitidina u površinskim vodama, kao i efikasnosti njegovog uklanjanja primenom nekih od unapređenih oksidacionih procesa. Lach i sar., 2003 su potvrdili da je direktna fotoliza ranitidina dominantan put njegove transformacije u površinskoj vodi. Vreme poluživota u toku letnjih meseci iznosilo je oko 70 min, dok je očekivano vreme poluživota tokom zime oko 6h. Isidori i sar., 2009 su identifikovali dva proizvoda fototransformacije ranitidina pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja i sproveli testove hronične i akutne toksičnosti, kao i tzv. SOS Chromotest i Ames tesu u cilju određivanja njihove genotoksičnosti. Addamo i sar., 2005 su postigli stepen uklanjanja ranitidina od oko 80% u prisustvu komercijalnog fotokatalizatora TiO_2 (Degussa P25), pod dejstvom zračenja živinih lampi srednjeg pritiska, dok je mineralizacija u ovom slučaju izostala. Istraživanje Rivas i sar., 2009 ima za cilj optimizaciju parametara, kao što su pH, doza ozona, inicijalna koncentracija ranitidina i prisustvo slobodnih radikalova pri kojima se odvija ozonizacija ranitidina.

2.3. Pesticidi

Globalizacija tržišta i porast svetske populacije doveli su do veće opasnosti od invazivnih i egzotičnih vrstai povećali zahteve za proizvodnjom hrane. Pesticidi su osnovno sredstvo u integrisanom upravljanju štetočinama, bez upotrebe pesticida značajan procenat poljoprivrednih proizvoda bi se izgubio, infektivne bolesti bi se proširile, a nativna staništa pojedinih vrsta bi bila opustošena. Pesticidi su biološki aktivna jedinjenja proizvedena za primenu u poljoprivrednoj proizvodnji da bi se sprečili ili ograničili štetni efekti bioloških agenasa, kao što su insekti, glodari, prouzrokovaci biljnih bolesti, nepoželjne biljne vrste (korovi) i dr. Međutim, primenu pesticida često prati rizik od nepoželjnih posledica za životnu sredinu. Pesticidi mogu kontaminirati površinske i podzemne vode, mogu ispoljiti štetne efekte na gajenim biljkama, korisnim organizmima u zemljištu, sitnim sisarima i pticama, mogu se naći kao ostaci u hrani i mogu prouzrokovati rezistentnost bioloških agenasa. Stoga je bitno razumeti sudbinu pesticida u životnoj sredini i proceniti potencijalnu izloženost i rizike po zdravlje ljudi i kvalitet životne sredine. Primena pesticida u ciljanoj oblasti neminovno dovodi do transporta ovih jedinjenja i njihovih degradacionih proizvoda i u ostale delove. Detekcija pesticida i njihovih degradacionih proizvoda u zemljištu [Kumar i sar., 2006; Loague i sar., 2006; Jiang i sar., 2009; Hildebrandt i sar., 2009], vazduhu [Buehler i sar., 2004; Goel i sar., 2005], vodi [Di Corcia i sar., 2000; Harman-Fetcho i sar., 2005; Kuster i sar., 2008], kao i negativan uticaj na ne ciljane organizme i ekosistem [Margni i sar., 2002; Schulz 2004] doveli su do zabrinutosti javnosti. Razumevanje fizičkih, hemijskih i bioloških procesa koji kontrolišu ponašanje pesticida u okolini i njihov uticaj na ciljane i ne ciljane vrste je imperativ za poboljšanje sposobnosti identifikacije i razvoja strategija upravljanja štetočinama koje su efikasne i imaju minimalan negativan uticaj na zdravlje ljudi i kvalitet životne sredine.

Zbog svega navedenog, cilj moderne hemije pesticida jeste upravo proizvodnja pesticida koji su efikasni u malim koncentracijama, specifičnijeg dejstva i manje perzistentni u životnoj sredini. Pesticide karakteriše jedinstvena hemijska struktura kao i jedinstven način korišćenja i interakcija sa životnom sredinom. Uglavnom, klasifikacija pesticida je izvršena uzimajući u vidu dva kriterijuma: hemijsku klasu kojoj pripadaju i ciljne organizme na koje deluju. Pesticidi su perzistentna, toksična hemijska jedinjenja koja dugo opstaju u ekosistemu nakon primene. Ponašanje i aktivnost pesticidnih jedinjenja u životnoj sredini zavise od fizičko hemijskih karakteristika samih jedinjenja. Na primer, organofosforni pesticidi opstaju i bivaju detektovani u površinskim vodama i 20 godina nakon upotrebe [Klečka i sar., 2001; Foghta i sar., 2001]. Postoje dva glavna razloga zašto pesticidna jedinjenja opstaju u prirodi. Prvi razlog je odsustvo uslova neophodnih za njihovu biodegradaciju, kao što su, na primer, mikroorganizmi odgovorni za biodegradaciju ovih toksičnih jedinjenja. U slučaju prisustva odgovarajućih mikroorganizama, drugi limitirajući faktori, na primer, nedostatak nutrijenata, mogu stvoriti nepovoljne uslove za biodegradaciju. Drugi uslov je da pesticidi mogu biti otporni, tj. rezistentni prema biodegradaciji.

Potencijal pesticida da kontaminiraju podzemne ili površinske vode zavisi od mnogih faktora koji, između ostalog, uključuju karakteristike zemljišta, karakteristike samih pesticida i prakse upravljanja usevima.

2.3.1. Procesi koji određuju sudbinu pesticidi u životnoj sredini

Sudbina pesticida u životnoj sredini zavisi od mnogih procesa koji definišu njihovu postojanost i pokretljivost. Interakcija pesticida sa zemljištem, površinskim i podzemnim vodama je kompleksna i kontrolisana brojnim biološkim, fizičkim i hemijskim reakcijama koje se uglavnom odvijaju istovremeno. Uopšeno govoreći, procesi u životnoj sredini koji su odgovorni za ponašanje i sudbinu pesticida mogu se svrstati u tri grupe [Kerle i sar., 1996; Logan, 1999]:

- *Transportni procesi* (odgovorni su za pomeranje pesticida od inicijalne tačke uvođenja u životnu sredinu, kao i kroz sistem zemljište-voda);
- *Transfer proces* (kontrolišu kretanje pesticida u okviru jednog dela životne sredine (voda, vazduh, biota, suspendovani sedimenti i sedimenti dna); odnose se na način distribucije pesticida između čvrste i tečne faze (npr. zemljište i zemljišni rastvor) ili između čvrste i gasovite faze (zemljište i vazduh koji sadrži));
- *Transformacioni procesi* (odnose se na biološke i hemijske procese koji dovode do promene strukture pesticida ili njihove potpune degradacije).

Različiti tipovi zemljišta, klimatski faktori i način rukovanja pesticidima mogu unaprediti ili sprečiti svaki od gore navedenih procesa. Uloga pojedinih faktora zemljišnog profila može biti sumirana [Evangelou 1998; Huang i Iskandar, 2000]:

- tekstura zemljišta utiče na brzinu kretanja vode kroz zemljište i na aktivnu površinu zemljišta. Zemljište sa finom teksturom ima veću specifičnu površinu i nisku permaebilnost, a samim tim i duže vreme kontakta i veću površinu sorpcije za vezivanje polutanata. Zemljište sa visokim sadržajem gline može biti posebno pogodno za zadržavanje polutanata zbog male veličine pora, kao i ogromne površine dostupne za sorpciju katjona,
- permeabilnost zemljišta predstavlja brzinu kretanja vode kroz sloj zemljišta i izuzetno je bitan faktor s aspekta zadržavanja polutanata u zemljištu. Sporije kretanje vode kroz sloj zemljišta dovodi do porasta vremena kontakta između polutanata i zemljišta,
- dubina zemljišta utiče na dužinu kontakta između polutanata i čestica zemljišta,
- pH zemljišta utiče na rastvorljivost polutanata i brzinu bioloških procesa uklanjanja polutanata. Ukoliko je zemljište kiselije rastvorljivost polutanata je veća, smanjenja je sorpcija, kao i efikasnost bioloških procesa,
- zemljišna organska materija utiče na sorpcioni potencijal zemljišta i nivo biološke aktivnosti. Organska materija zemljišta može vezati isparljiva organska jedinjenja, metale, nutrijente, pesticide i neke patogene. Takođe, zemljišna organska materija

- predstavlja izvor energije za mikroorganizme čija je uloga izuzetno bitna u procesu transformacije pesticida,
- nagib zemljišta može uticati na količinu vode koja će se infiltrirati u dublje slojeve zemljišta.

Karakteristike pesticida su takođe bitan faktor prilikom određivanja njihove sADBine. Ove karakteristike uključuju:

- Rastvorljivost u vodi,
- Sposobnost adsorpcije,
- Perzistentnost pesticida (vreme poluživota).

Pesticidi sa dobrom rastvorljivošću, slabom tendencijom adsorpcije i dužom perzistentnošću imaju veći potencijal kretanja.

Adsorpcioni koeficijent K_{OC} predstavlja tendenciju pesticida da bude vezan za čvrstu fazu zemljišta. Vrednosti adsorpcionog koeficijenta veće od 1000 ukazuju na snažnu adsorpciju molekula pesticida za zemljište i nisku mobilnost. S druge strane, pesticidi sa manjim vrednostima adsorpcionog koeficijenta (< 3000-500) će se lakše infiltrirati vodom u niže slojeve zemljišta i predstavljati veću opasnost za kontaminaciju podzemnih voda.

Rastvorljivost pesticida (ppm) predstavlja meru lakoće spiranja pesticida sa useva, ispiranja ili površinskog spiranja. Pesticidi sa rastvorljivošću manjom od 1 ppm teže da ostanu na površini zemljišta, ne dolazi do njihovog ispiranja, a jedini način njihovog kretanja je površinsko spiranje, ukoliko je prisutna erozija zemljišta. Pesticidi sa rastvorljivošću većom od 30 ppm će se verovatno kretati sa vodom.

Perzistentnost pesticidnog jedinjenja određena je njegovim vremenom poluživota. Vreme poluživota tj. poluraspada pesticida se definiše kao vreme potrebno da koncentracija pesticida opadne na polovicu od početne vrednosti. Smatra se da pesticidi sa vremenom poluraspada dužim od 21 dana mogu opstati dovoljno dugo da budu isprani ili sprani pre nego podlegnu degradaciji.

Nijedna od navedenih karakteristika pesticida (adsorpcija, rastvorljivost, perzistentnost) se ne može pojedinačno iskoristiti u cilju predviđanja sADBine pesticida u životnoj sredini. Ponašanje pesticida u okolini zavisiće isključivo od međusobne kombinacije ovih karakteristika, kao i njihove kombinacije sa tipom zemljišta i uslovima u polju. Potencijal kontaminacije podzemnih voda pesticidima u zavisnosti od karakteristika zemljišta, pesticida i količine vode sumiran je u tabeli 2.3-1.

2.3.1.1. Transport pesticida u životnoj sredini

Pesticidi mogu da se trodimenionalno kreću kroz medije životne sredine. Priroda pesticida i vrsta medija kroz koji se kreću odrediće površinu njihovog kretanja, način skupljanja, brzinu kretanja i rezistentnost u zemljištu. Pesticidi mogu biti prisutni u zemljištu, vodi, vazduhu i tkivima organizama (biljke, ptice, ribe i ljudi). Prenos pesticida posle primene uključuje nekoliko simultanih ili sukcesivnih procesa, kao što su: emisija, spiranje,

degradacija, sorpcija/desorpcija, isparavanje, ispiranje, usvajanje od strane biljaka [Kerle i sar., 1996; Logan, 1999]. Ovi procesi mogu biti grupisani na one koji utiču na perzistentnost (fotodegradacija, hemijska degradacija, mikrobioločka degradacija) i one koji utiču na mobilnost pesticida (sorpcija, usvajanje biljkama, isparavanje, erozija veta, spiranje, ispiranje).

U pogledu transporta pesticida potrebno je uzeti u obzir nekoliko aspekata:

- Mehanizam transporta,
- Proporciju transportovanog jedinjenja,
- Sudbinu i ponašanje jedinjenja tokom transporta,
- Biološke posledice.

Tabela 2.3-1 Potencijal kontaminacije podzemnih voda pesticidima u funkciji karakteristika zemljišta, pesticida i količine vode [Kuhard i sar., 2004]

Potencijal kontaminacije podzemnih voda		
	Nizak rizik	Visok rizik
Karakteristike pesticida		
Rastvorljivost u vodi	Slaba	Dobra
Adsorpcija za zemljište	Visoka	Niska
Postojanost	Niska	Visoka
Karakteristike zemljišta		
Tekstura	Fina glina	Grub pesak
Organska materija	Visok sadržaj	Nizak sadržaj
Makropore	Nekoliko, male	Puno, velike
Dubina do podzemnih voda	40 m ili više	8 m ili manje
Zapremina vode		
Kiša/navodnjavanje	Male zapremine u retkim intervalima	Velike zapremine u čestim intervalima

Transport pesticida u vazduhu

Svi pesticidi, uprkos medijumu u kome su primjenjeni, poseduju potencijal transporta putem vazduha. Jačina emisije pesticida zavisi od [Suthersan S, 2001]:

- Pritiska,
- Temperature isparavanja pesticida,
- Koeficijenta raspodele između atmosfere i bilo koje druge faze,
- Metode aplikacije pesticida,
- Faktor emisije koji se definiše kao odnos emisije i upotrebe pesticida.

Transport pesticida vazduhom odvija se na nekoliko načina. Pesticidi mogu biti nošeni vetrom tokom aplikacije. Takođe, pesticidi mogu biti transportovani putem sitnih čestica zemljišta ili lišća. Ovakav način transporta pesticida kada vetrar koji nosi pesticide oslabi dovoljno da pestidici padaju svuda po površini naziva se suva depozicija. Pesticidi mogu i

zajedno sa kapima kiše pasti na zemlju, pri čemu je ovaj vid transopta označen kao mokra depozicija.

Transport pesticida u vodi

Transport pesticida u vodi odvija se putem mokre depozicije, spiranjem sa površine, infiltracijom vode u duble slojeve zemljišta, kanalizacijom, rekama. U pogledu transporta pesticida voda se u mnogome ponaša kao vazduh. Pesticidi mogu biti relativno mobilni ukoliko su suspendovani u rečnim koritima. Vode koje se kreću brže mogu bolje prenositi pesticide kao i čestice za koje pesticidi mogu biti adsorbovani. Pesticidi u otvorenim vodenim sistemima mogu da flotiraju na površini, difunduju u duble slojeve ili se mogu taložiti na sedimentima rečnog dna. Pesticidi transoptovani sa površinskih slojeva kroz profil zemljišta mogu dospeti u podzemne vode ili duble slojeve akvifere. Zbog spiranja pesticida sa površine, erozije, ulivanja podzemnih voda u recipiente, površinske vode takođe mogu biti kontaminirane pesticidima. Sudbina pesticida i njihov transport su primarno kontrolisani pod površinskim i površinskim okolnostima, načinom primene i zavise od niza fizičkih, hemijskih i bioloških procesa (evapotranspiracija, infiltracija, usvajanje preko korena, disperzija, sorpcija, isparavanje) [Allen-King, 2000].

Transport pesticida u zemljištu

Ukoliko pesticid dospe u zemljište moguća su tri puta njegovog kretanja:

- Kretanje kroz slojeve zemljišta sa vodom,
- Vezivanje za čestice zemljišta,
- Organizmi prisutni u zemljištu ili slobodni enzimi mogu metabolizovati pesticide.

Tektura (procenat peska, mulja i gline) i struktura zemljišta igraju glavnu ulogu u procesima transporta pesticida. Zemljišta sa visokim sadržajem peska dozvoliće da voda brzo prođe, ne vezuju dobro pesticide, i uglavnom, ne sadrže populaciju mikroorganizama kao druga zemljišta. S druge strane, zemljišta sa visokim sadržajem gline i organske materije usporiće kretanje vode, vezati lako pesticide i odlikuju se većom raznolikošću populacije zemljišnih organizama koji mogu metabolizovati pesticide [Fishel, 2005].

Transport pesticida u organizmima

Proces akumulacije pesticida u organizmima označena je kao bioakumulacija. Pesticidi koji se bioakumuliraju u organizmima uglavnom pripadaju grupi perzistentnih pesticida. Naime, oni se ne razlažu lako i zadržavaju svoju formu čak i posle ingestije. Kretanje pesticida od mesta ulaska u organizam do mesta delovanja obuhvata mobilnost pesticida i efikasnost transportnih mehanizama biljaka i životinja. Na primer, sistemski herbicidi mogu da se kreću od mesta ulaska do mesta delovanja, dok se drugi herbicidi ne kreću

kroz biljke ili životinje, i deluju na mestu direktnog kontakta sa tkivom. Stepen prodiranja zavisi od permeabilnosti samog organizma prema primjenjenom pesticidu. Permeabilnost, s druge strane, varira značajno između biljaka i insekata, čak i između razlišitih tkiva u istom organizmu. Na primer, respiratori i digestivni sistemi životinja su obično permaebilniji od kože [Fishel, 2005]. Poslednjih godina raste zabrinutost u vezi sa potencijalnim dejstvom mnogih pesticida kao endokrinih disruptora. Kao posledica toga, upotreba pesticida, za koje je potvrđeno da dovode do poremećaja rada endokrinog sistema, je zabranjena. Evropska mreža protiv upotrebe pesticida (engl. Pesticides Action Network Europe) preporučuje dodatnu kontrolu prilikom odobrenja upotrebe nekog pesticida u Evropi u pogledu njegovog potencijalnog dejstva kao endokrinog disruptora. Direktivom 91/414/EEC, Evropska mreža protiv upotrebe pesticida preporučuje da se zabrani upotreba sledećih pesticida: atrazina, endosulfana, vinklozolina, alahlora, fentin-acetata, lindana, linurona, maneba, tirama, i zineba. Takođe, ova mreža je sačinila listu od 146 supstansi potencijalnih endokrinih disruptora, kao i listu od 66 supstansi koje izazivaju visoku zabrinutost.

2.3.1.2. Transfer pesticida

Transfer pesticida, ekvivalent njihovoj pokretljivosti, je esencijalan proces sa stanovišta kontrole štetočina. Obično, primjenjeni pesticid mora da se kreće kroz zemljište da bi omogućio klijanje semena. S druge strane, previsoka pokretljivost može dovesti do smanjenja efikasnosti kontrole štetočina, kontaminacije površinskih i podzemnih voda i uticati na druge organizme uključujući i čoveka. putevi kojima se može odvijati transfer pesticida iz jednog u drugi deo životne sredine su [Logan 1999]:

- Adsorpcija/desorpcija,
- Isparavanje
- Ispiranje,
- Spiranje,
- Usvajanje.

Adsorpcija/desorpcija

Adsorpcija pesticidnih jedinjenja za zemljište je bitna fizičko-hemijska karakteristika koja određuje njihovu sudbinu u životnoj sredini. Adsorpcija pesticida posledica je interakcije pesticida i aktivnih centara zemljišta. Tendencija pesticida da bude adsorbovan je određena zemljišnim adsorpcionim koeficijentom K_d , koji se definiše kao odnos koncentracije pesticida adsorbovane za zemljište (c_s) i koncentracije zaostale u zemljišnom rastvoru (c_e) u uslovima ravnotežne raspodele (jednačina 2.3-1).

$$K_d = \frac{c_s}{c_e} \quad (2.3-1)$$

Polazeći od prepostavke da je organska materija glavni sorbent u zemljištu, deljenjem adsorpcionog koeficijenta K_d sa sadržajem organskog ugljenika ($w(OC)$) u zemljištu, dobija se adsorpcioni koeficijent K_{oc} , koji je merilo adsorpcije datog jedinjenja koja ne zavisi od tipa zemljišta (jednačina 2.3-2).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{w(OC)} 100 \quad (2.3-2)$$

Visoka vrednost adsorpcionog koeficijenta K_{OC} ukazuje na tendenciju datog pesticida da bude radije adsorbovan za aktivne cente zemljišta nego da zaostane u zemljišnom rastvoru. Faktori od kojih zavise procesi adsorpcije/desorpcije pesticida mogu se podeliti na fizičko-hemijske osobine zemljišta i osobine pesticidnog jedinjenja. Od osobina zemljišta mogu biti izdvojene sledeće:

- Tekstura zemljišta (zemljišta bogata organskom materijom imaju veću moć adsorpcije od mulja i peska zbog većeg broja aktivnih centara za koja se mogu vezati pesticidi),
- Vlažnost zemljišta (vlažna zemljišta teže da adsorbuju slabije pesticide od suvih zbog kompeticije molekula vode sa pesticidima za vezivanje za aktivne centre zemljišta),
- Sadržaj organske materije (prirodna organska materija povećava rastvorljivost i pokretljivost visoko hidrofobnih kontaminata kao što su polihlorovanifenoli, PAHs, heksahlorbenzen i neki pesticidi, dok s druge strane, transport manje hidrofobnih kontaminata ne zavisi od sadržaja prirodne organske materije)
- pH vrednosti zemljišta,
- distribucija čestica po veličini,
- temperatura.

Osobine pesticidnih jedinjenja, bitne s aspekta procesa adsorpcije/desorpcije, su: struktura molekula, naelektrisanje i rastvorljivost.

Istraživanje uticaja temperature, vlažnosti i koncentracije elektrolita na adsorpciju atrazina za četiri vrste zemljišta, pokazalo je da sposobnost adsorpcije raste sa porastom koncentracije elektrolita, smanjenjem vlažnosti, a opada sa porastom temperature [Dao i Lavy 1978; Wauspore i Myers, 1985]. Wauspore i Myers (1985) su potvrili da je adsorpcija atrazina u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem organske materije i gline, dok je Huang (1984) pronašao da je adsorpcija atrazina jača ukoliko su čestice zemljišta prečnika manjih od 20 μm .

Razvijeno je do sada nekoliko modela koji opisuju adsorpciju pesticida za zemljište pri ravnotežnim i ne-ravnotežnim uslovima. Najčešće korišćen model za opisivanje procesa adsorpcije pesticida za zemljište je Freundlich-ova izoterma (jednačina) [Huang i sar., 1997; Crecchio i sar., 1992]

$$\log c_s = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.3-3)$$

gde je: K_f -Freundlich-ova konstanta (odnosi se na adsorpcioni kapacitet), n -Freundlich-ov eksponent (odnosi se na intenzitet adsorpcije), c_s -ravnotežna koncentracija pesticida u zemljištu, i c_e -ravnotežna koncentracija pesticida u zemljišnom rastvoru.

Bolan i Baskaran (1996) su ispitivali adsorpciju/desorpciju i degradaciju herbicida 2,4-D koristeći 10 vrsta zemljišta sa Novog Zelanda sa različitim sadržajem organske materije ii gline. Ovi istraživači su utvrdili da stepen adsorpcije raste sa porastom sadržaja organskog ugljenika, kao i da stepen desorpcije herbicida 2,4-D sledi kinetiku reakcije prvog reda u pogledu površinske koncentracije i opada sa porastom sadržaja organskog ugljenika.

Isparavanje

Isparavanje kao proces konverzije pesticida koji se nalaze u čvrstom ili tečnom stanju u gasovito određuje njegovo kretanje vazdušnom strujom nakon primene [Fazar 2000]. Intenzitet isparavanja pesticida zavisi od napona pare, tj. Henrijeve konstante datog jedinjenja, pri čemu veća vrednost konstante ukazuje na tendenciju pesticida ka isparavanju i gubitku pesticida u atmosferu. Gubitak pesticida isparavanjem je u većini slučajeva neznatan u poređenju sa gubitkom spiranjem. Brzina isparavanja zavisi od nekoliko faktora, a neki od njih su slični onima koji utiču na transport pesticida u vazduhu:

- Temperatura (ispravanju pogoduje visoka temperatura),
- Vlažnost (niska vlažnost favorizuje isparavanje),
- Kretanje vazduha,
- Karakteristike zemljišta (tekstura, sadržaj organske materije, karakteristike pesticida, temperatura, ratvorljivost, koeficijent raspodele između atmosfere i drugih faza)
- Način primene pesticida.

Spiranje

Spiranje predstavlja horizontalno premeštanje molekula pesticida po površini zemljišta. Spiranje pesticida sa poljoprivrednih površina ima značajan udeo u ukupnom operećenju površinskih voda pesticidima. Ovaj vid transporta pesticida značajan je ukoliko je akumulacija vode na površini zemljišta izraženija od njene infiltracije u dublje slojeve zemljišta. Obuhvata kretanje u vodi rastvorene ili suspendovane količine jedinjenja, kao i deo jedinjenja koji se zajedno sa vodom kreće sa tretirane površine, jer je fizički vezan za zemljišne čestice. Stoga, transport pesticida tokom površinskog spiranja zavisi od forme u kojoj nalazi pesticid u vodi i hidrodinamike sistema [Larson i sar., 1997]. Ukoliko je molekul pesticida rastvoren u vodenoj fazi njegov transport zavisiće od protoka vode, dok ukoliko je nalazi u formi asocijata sa česticama ili koloidima njegov transport zavisiće od

kretanja tih čestica ili koloida. Spiranje pesticida zavisi od niza faktora, kao što su [Cohen i sar., 1995]:

- Nagiba površine,
- Teksture, vlažnosti i erozivnosti,
- Količina i trajanje padavina i navodnjavanja,
- Prisustva vegetacije,
- Fizičko-hemijskih karakteristika pesticida.

Ukoliko se kontaminirana voda koristi nizvodno spiranje pesticida može dovesti do kontaminacije podzemnih voda, oštećenje useva, trovanje životinja ili ljudi. U praksi se smanjenje spiranja pesticida postiže na različite načine: monitoringom vremenskih uslova, pažljivim navodnjavanjem, povećanjem retencije pesticida na lišću zaprašivanjem mešavinom aditiva.

Ispiranje

Ispiranje je vertikalno premeštanje pesticida po profilu zemljišta. Sa stanovišta zaštite životne sredine ispiranje pesticida je najbitniji od pomenutih procesa zbog moguće kontaminacije podzemnih voda. Međutim, da li će pesticidi dospeti do podzemnih voda, ne zavisi samo od njihovog kretanja kroz slojeve zemljišta, već i od njihov isčezavanja (gubljenja) iz zemljišta. Na primer, ukoliko je degradacija pesticida dovoljno brza u poređenju sa brzinom ispiranja, doći će do razgradnje pesticida pre nego dospeju do podzemnih voda, i stoga neće predstavljati rizik po okolinu. Brzina ispiranja određuje koliko se dugo pesticidi zadržavaju u površinskim slojevima zemljišta, gde je mogućnost degradacije ili isčezavanja veća. Faktori koji utiču na brzinu ispiranja su:

- Fizičko-hemijske karakteristike pesticida,
- Adsorpcija za čestice zemljišta (rastvorljivost – pesticidi rastvorni u vodi bolje se kreću kroz slojeve zemljišta i postojanost – manja je verovatnoća da će doći do ispiranja pesticida koji se brzo razlažu),
- Karakteristike zemljišta (kapacitet adsorpcije i permeabilnost),
- Način i učestalost primene pesticida.

Najbitniji faktori koji određuju da li će doći do ispiranja pesticida ili ne su sposobnost degradacije pesticida i njegove sorpcione karakteristike. Ukoliko su poznate fizičko-hemijske karakteristike jedinjenja, i ukoliko je određena, tj. poznata, vrednost koeficijenata sorpcije, K_{OC} , može se oceniti i potencijal ispiranja. Jedan od najčešće korišćenih kriterijuma je predstavljen u tabeli 2.3-2. Očigledno je da će pesticidi koji su slabo sorbovani za čestice zemljišta i postojani prema degradaciji, biti isprani, i stoga se mogu naći i u podzemnim vodama.

Tabela 2.3-2 Kriterijumi za procenu pokretljivosti i postojanosti pesticida u zemljištu [Roberts, 1996]

Klasa pokretljivosti jedinjenja	Kritična vrednost K_{OC} (mL g^{-1})	Klasa postojanosti jedinjenja	Vreme poluraspada (DT_{50}) (dani)
Nepokretno	> 4000	Nepostojano	< 5
Slabo pokretno	4000 – 500	Slabo postojano	5 – 21
Umereno pokretno	499 – 75	Umereno postojano	22 – 60
Pokretno	74 – 15	Veoma postojano	> 60
Veoma pokretno	< 15		

Usvajanje

Usvajanje pesticida od strane biljaka ili životinja zavisi od uslova u okolini, fizičko-hemijskih karakteristika pesticida i zemljišta. Najznačajniji faktori koji utiču na usvajanje pesticida biljkama su: vrsta biljaka, faza rasta i namena [FinlaysoniMacCarthy, 1973]. Karakteristike zemljišta, kao što su pH, temperatura, frakcija gline, sadržaj vlage i organske materije, takođe utiču na usvajanje pesticida biljakama.

2.3.1.3. Transformacija pesticida

Transformacija ili degradacija pesticida je glavni proces gubitka mnogih pesticida nakon primene. Pesticidi u životnoj sredini podležu hemijskoj, fotohemijskoj i mikrobiološkoj degradaciji. Ovaj pojam ne treba poistovećivati sa pojmom isčešavanja (gubljenja) pesticidnog jedinjenja, koje može nastati kao rezultat degradacije, isparavanja, ispiranja, spiranja i usvajanja drugim organizmim, a koji se često koristi u situacijama kada nije moguće utvrditi koji proces dovodi do smanjenja koncentracije pesticidnog jedinjenja [Đurović, 2011]. Uglavnom, procesima degradacije od štetnih pesticida, koji prilikom aplikacije dospevaju u životnu sredinu, nastaju neškodljiva jedinjenja. Međutim, zabeleženi su i slučajevi formiranja toksičnih transformacionih proizvoda [Aksu 2005].

Mikrobiološka degradacija

Mikrobiološka degradacija (biodegradacija) je rezultat metabolizma pesticida od strane organizama prisutnih u zemljištu, i u većini slučajeva je glavni put degradacije pesticida u zemljištu. Nastaje kada gljive, bakterije i drugi mikroorganizmi razlažu molekule pesticida i koriste ih kao izvore biogenih elemenata i energije. S druge strane, pesticidi mogu da deluju na mikroorganizme, menjajući njihov biodiverzitet, brojnost, aktivnost i ritam razmnožavanja. To delovanje može biti direktno i indirektno. Pesticidi najčešće deluju direktno i izazivaju smrt ćelije, koja nastaje remećenjem raznih procesa, kao što su smanjenje propustljivosti citoplazmatične membrane, narušavanje procesa katabolizma, prenosa elektrona i oksidativne fosforilacije i promena u procesu disanja i sinteze

organских jedinjenja. Indirektnim delovanjem pesticida menjaju se neke od osnovnih životnih funkcija mikroorganizama, kao na primer: biosinteza proteina (odražava se na rast i razmnoavanje), struktura i propustljivost ćelijskih membrana (odražava se na odnos van/unutarćelijskih enzima), transport indolsirčetne kiseline, sinteza giberelina i nivo etilena [Radivojević i sar., 2007].

Biodegradacija organskih jedinjenja može biti podeljena na:

- Biodegradaciju koja počinje odmah nakon primene,
- Biodegradacije koja zahteva izvestan period akumulacije, a zatim dolazi do brze biodegradacije,
- Ukoliko su pesticidi perzistentni biodegradacija je spora ili se ne dešava.

Nekoliko kinetičkih modela je predloženo, uključujući kinetičke modele prvog i drugog reda, za praćenje kinetike biodegradacije. Koeficijent brzine ovih reakcija zavisi od temperature, pH i od dostupnosti nutrijenata. Generalno, brzina biodegradacije zavisi od velikog broja činilaca međusobno veoma zavisnih, kao što su:

- Uslovi u zemljištu (temperatura, pH, sadržaj organske materije)
- Učestalost upotrebe pesticida (naizmenična upotreba različitih klasa pesticida smanjiće potencijalne probleme mikrobiološke degradacije kao i rezistentnost štetočina)

Hemijska degradacija

Hemijska degradacija ili abiotička transformacija uključuje reakcije kao što su: hidroliza, oksidacija/redukcija i ionizacija [Whitford i sar., 1995, Evangelou 1998]. Reakcije hidrolize su zavisne od pH vrednosti sredine. Nekoliko grupa jedinjenja, kao što su: amidi, karbamati, estri karboksilnih kiselina, epoksi, laktoni, estri fosforne kiseline, estri sulfonske kiseline, su posebno podložni reakcijama hidrolize. Brzina oksido-redupcionih reakcija takođe zavise od pH vrednosti sredine, kao i od vrednosti redoks potencijala. Tako je vreme poluživota organofosfornih pesticida u redupcionim uslovima reda veličine nekoliko minuta. Jonizovani oblici organskih kiselina i baza mogu se značajno razlikovati u pogledu rastvorljivosti, adsorpcije i toksičnosti od neutralnih molekula. Na primer, jonizovani oblici organskih kiselina su generalno u većem stepenu adsorbovani od neutralnih formi. Osim toga, rastvorljivost jonskih vrsta je veća od rastvorljivosti neutralnih vrsta.

Fotodegradacija

Fotohemijska degradacija (fotoliza) pesticida predstavlja degradaciju molekula pesticida pod dejstvom sunčeve svetlosti, pri čemu može da se odvija na lišću, na površini zemljišta i u vazduhu. Direktna fotoliza uključuje direktnu apsorpciju zračenja od strane molekula, dok kod indirektne fotolize najpre dolazi do apsorpcije fotona od strane drugog molekula,

a zatim do transfera energije ciljanom molekulu. Indirektna fotoliza je dvostepeni proces i uglavnom se karakteriše kinetikom prvog reda. Brzina reakcije indirektnе fotolize zavisi od energije potrebne da dodje do cepanja molekula, dostupnog intenziteta zračenja i prisustva intermedijera koji omogućavaju proces indirektnе fotolize (tzv. fotosenzitera). Svi pesticidi su podložni određenom stepenu fotolize. Faktori koji utiču na fotodegradaciju pesticida su: intenzitet sunčevog zračenja, vreme ekspozicije, karakteristike položaja, metode aplikacije i karakteristike pesticida. Pesticidi koji se nanose na listove su podložniji fotodegradaciji od onih koji se inkorporiraju u zemljište.

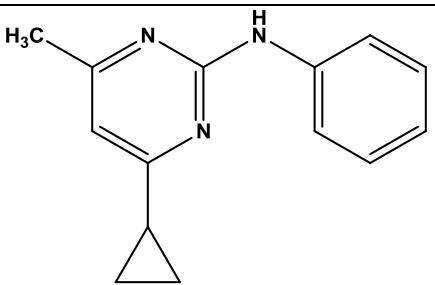
Mnogobrojni faktori koji određuju sudbinu pesticida u životnoj sredini mogu biti sumirati na sledeći način:

- tip zemljišta: sastav (glina, mulj, pesak), struktura (zapreminska težina, specifična površina),
- karakteristike pesticida: fizičke (rastvorljivost, stabilnost, napon pare, osetljivost na zračenje) i hemijske karakteristike,
- klimatski uslovi: padavine, temperatura, zračenje, vlažnost,
- biološka populacija: vrsta, sadržaj nutrijenata,
- način primene pesticida: u vidu vodenog rastvora, suspenzije, granulisan, rastvoren u organskom rastvaraču.

2.3.2. Ciprodinil

Ciprodinil (4-cyclopropyl-6-methyl-N-phenyl-pyrimidin-2-amin) pripada grupi anilino pririmidnih fungicida, razvijen je od strane Novartis Crop ProtectionAG i uveden prvi put na tržište 1994. godine. Ciprodinil deluje tako što inhibira sintezu metionina [Shah 2003]. Koristi se za suzbijanje uzročnika čađave pegavosti lista i krastavosti plodova jabuke (*Venturia inequalis*), kao i za suzbijanje sušenja cvetova i grančice i mrke truleži plodova višnje (*Monilia laxa*). U Srbiji se u prodaji može naći pod komercijalnim nazivom Chorus® 50 WG. Aktivna materija preparata, ciprodinil, prodire unutar tkiva lista i ploda, čime se obezbeđuje produženo delovanje bez obzira na vremenske uslove i sprečava ispiranje preparata kišom. Chorus 50 WG je jedini fungicid koji deluje na niskim temperaturama (preko 5°C) i obezbeđuje pouzdano delovanje u ranim fazama razvoja biljaka zbog čega je nezamenljiv u programu zaštite jabuke u fazama od mišijih ušiju do kraja cvetanja. Izrazito je sistematičan fungicid, koji se brzo usvaja od strane zelenih delova biljke. Prodiranje u lišće traje nekoliko sati posle primene (sporije na niskim temperaturama), a dva časa nakon prskanja kiša ga više ne može isprati. Najbitnije fizičko-hemijske karakteristike ciprodinila, kao i strukturna formula istog prikazane su u tabeli 2.3-3.

Tabela 2.3-3 Fizičko-hemijske karakteristike i strukturna formula ciprodinila

Struktura formula	
Empirijska formula	C ₁₄ H ₁₅ N ₃
Molekulska masa	225.3
boja	bež
Miris	slab
Tačka topljenja (°C)	75.9
Gustina (g cm⁻³)	1.21
Rastvorljivost (g/100 mL)	0,0016
Konstanta disocijacije na 25 (°C) pK_a	4.44
Oktanol/voda podeoni koeficijent logK_{ow}	3.9 na pH 5 4.0 na pH 7 i pH 9

Ciprodinil je rastvorljiv u vodi, ali nije lako isparljiv iz vlažnog zemljišta ili vodene površine. Iako visok oktanol/voda podeoni koeficijent sugerira visok potencijal ciprodinila za biokoncentracijom ili bioakumulacijom, studije bioakumulacije kod riba pokazuju nizak nivo. Ciprodinil ne podleže lako hidrolizi, dok fotoliza neće dovesti do značajne transformacije ciprodinila u zemljištu i vodi. Utvrđeno je da je glavni izvor isčezavanja ciprodinila u životnoj sredini aerobna biotransformacija u zemljištu. Ciprodinil se može okarakterisati kao slabo perzistentan do perzistentan u zemljištu, perzistentan u sedimentima i umereno perzistentan do perzistentan u sistemu voda/sediment. Istraživanja anaerobne biotransformacije ciprodinila u zemljištu i u sistemu voda/sediment pokazuju da pri ovim uslovima ne dolazi do biotransformacije. Ciprodinil pokazuje jaku sorpciju za zemljište i nisku mobilnost. Ciprodinil se pokazao kao ne toksičan za ptice, male sisare, pčele i gliste, umereno toksičan za ribe i veoma toksičan za slatkovodne i morske beskičmenjake. Rezultati istraživanja Fang i sar., 2013 ukazuju da ciprodinil deluje kao aktivator aril-hidrokarbon receptora (AhR), slično toksičnim polutantima benzo(a)-pirenu i 2,3,7,8-tetrahlorodibenzo-p-dioksinu, dovodeći do poremećaja rada endokrinog sistema, kao ekstracelularnim signalom regulisane kinaze (ERK).

Glavni metaboliti ciprodinila koji nastaju u zemljištu su 4-cyclopropyl-6-methyl-pyrimidine-2-ylamine i 3-(4-cyclopropyl-6-methylpyrimidin-2-ylamino) phenol.

2.4. Sintetičke boje

Boje su supstance koje se karakterišu sposobnošću da apsorbuju vidljivu svetlost (400-700 nm). Uloga boja u životu savremenog čoveka je velika, a primena boja kao jedinjenja koja mogu da oboje razne predmete poznata je od davnina. Tada su primenjivani razni prirodni proizvodi za bojenje odeće, posuđa, kuća i drugih predmeta. Boje su se najčešće dobijale iz biljnih sirovina, ali su se upotrebljavale i razne obojene gline, oksidi raznih metala i drugi proizvodi. Tek 1856. godine Perkin je dobio u laboratoriji prvu sintetsku boju, *movein*, i od tada je počelo da se razvija industrijsko dobijanje sintetskih boja. Osim rada na sintezi novih boja, rađeno je i na poboljšanju njihovog kvaliteta, kao i na dobijanju postojano obojenih materijala. Za boju se kaže da je uspešna kao sredstvo za bojenje ako zadovoljava sledeće uslove: trajnost, postojanost pri procesu pranja i postojanost na uticaj svetlosti.

2.4.1. Boja kao fizičko-fiziološka pojava

Obojenost molekula i jona posledica je sposobnosti ovih čestica da apsorbuju elektromagnetno zračenje između 400 i 700 nm, u takozvanoj vidljivoj oblasti spektra. Molekul apsorbuje svetlosnu energiju i dolazi do prelaza jednog elektrona nivo više energije (pobuđeno stanje). U tehničkom smislu pod bojom se podrazumevaju supstance koje apsorbuju u vidljivom delu spektra, a imaju sposobnost da boje tekstilna vlakna ili druge materijale, manje ili više trajno, gradeći sa njima hemijsku vezu ili vezujući se za njih stalnim fizičkim silama.

Svetlost može biti apsorbovana u celini, delimično ili uopšte da se ne apsorbuje od strane gasova, tečnosti ili čvrstih supstanci. Deo svetlosti koja se ne apsorbuje može da se reflektuje od površine tečnosti ili čvrste supstance ili može da prođe kroz gasove, tečnosti ili čvstu supstancu. Svetlost koja se emituje iz izvora svetlosti, kao i reflektovana ili propuštena svetlost, dolazi do oka i kao rezultat različitih procesa u oku i između oka i mozga dolazi do doživljaja obojenosti.

Pojava obojenosti (boja) je zasnovana na različitim fizičkim, hemijskim, fiziološkim i psihološkim procesima. Deo spektra elektromagnetskog zračenja koji vidi čovek je između 400 i 700 nm. Ako elektromagnetno zračenje dopre do tela koje reflektuje svu vidljivu svetlost na difuzni način i uz potpunu refleksiju onda čovekovo oko vidi belu boju, sa druge strane, ako telo apsorbuje svu svetlost, boja će biti crna. Ako apsorbuje konstantan deo svetlosti u celom opsegu od 400 do 700 nm boja će biti siva. Bela, crna i siva su ahromatske boje. Nasuprot ahromatskim bojama, tela koja imaju hromatske boje pokazuju jednu ili više traka, tj. apsorpcioni maximum i minimum u vidljivom delu spektra. Ako se apsorpciona traka nalazi u uskom delu spektra (npr. 400-435 nm), taj deo upadne svetlosti će biti reflektovan. Boja koju doživljava posmatrač komplementarna je boji apsorbovane svetlosti. Name, ukoliko materija apsorbuje zeleno-plavo svetlo talasne dužine od 480 nm, osvetljena belim svetлом, izgleda narandžasto-žuto.

2.4.2. Hemijske karakteristike organskih boja

Ispitivanja korelacije hemijske strukture jedinjenja i njegove boje počele su sa prvim danim hemije boja. Vezom hemijskog sastava i boje bavio se veliki broj naučnika. Godine 1868. nemački hemičari Carl Graebe i Carl Liebermann ukazali su na moguću korelaciju između hemijske strukture jedinjenja i njegove obojenosti otkrivši da boje sadrže nizove konjugovanih dvostrukih veza. Samo osam godina kasnije, nemački hemičar Witt je svojom teorijom „Hromofora i auksohroma“ prvi pokazao da postoji određena zavisnost između strukture molekula boje, obojenosti i sposobnosti vezivanja boje za vlakno. Witt je, izučavajući izvestan broj hemijskih jedinjenja izvedenih iz benzola, naftalina i antracena, došao do saznanja da ova jedinjenja mogu biti obojena ukoliko sadrže nezasićene grupe koje imaju sposobnost selektivne apsorpcije vidljive svetlosti. Witt je ove grupe nazvao hromoforima. Najvažnije hromofoorne grupe su: etilenska, azometanska, azo, karbonilna, nitrozo, azoksi, nitro i hinoidna. Uvođenjem hromofoornih grupa u aromatične sisteme postiže se pomeranje apsorpcije elektromagnetskog zračenja iz UV u susedno vidljivo područje spektra. Konjugacijom hromofoore gube svoje individualne karakteristike i postaju deo nove produžene hromofoore. Molekul koji sadrži hromoforu naziva se hromogen. Hromogen nije boja, u tehničkom smislu, jer nema potreban afinitet prema tekstilnom vlaknu. Zato se u hromogen uvodi grupa, koja sama ne apsorbuje vidljivu svetlost, ali utiče na osnovne osobine obojenog jedinjenja. Takve grupe se nazivaju auksohromama. One sadrže jedan ili više atoma sa slobodnim elektronskim parovima koji mogu učestvovati u konjugaciji sa π elektronima nezasićene hromofoore i tako dolazi do nastajanja nove produžene hromofoore sa novim osobinama. Dakle, uvođenje auksohrome ima dvostruki uticaj: uzrokuje batohromno pomeranje u apsorpcije molekula i omogućava vezivanje boje za različite materijale, kao što su tekstilna vlakna, papir, koža i slično.

Klasifikacija boja izvršena je prema poreklu, načinu primene, karakteristikama boja i hemijskoj strukturi. Podela prema poreklu izvršena je kada je broj poznatih boja bio neznatan, a poznavanje strukture oskudno. Po ovoj osnovi boje su podeljene na bojibiljnog porekla, životinjskog porekla i bojeminerarnog porekla. Prema načinu primene boje se dele na one koje se primenjuju u tekstilnoj, grafičkoj, hemijskoj, prehrabenoj i kožarskoj industriji. Podela prema karakteristikama boja izvršena je na boje koje su:

- rastvorne u vodi (direktne, reaktivne, bazne, kisele, hromrazvijajuće, leukokipen),
- nerastvorne u vodi (redukcione, sumporne, disperzne-za sintetička vlakna, acetatni rejon i perlon, kipene-za pamuk i vunu, uljane i u ulju rastvorne boje, pigmente, lakove),
- rastvorne u benzenu,
- boje koje nastaju iz supstrata (naftol AS boje (azo), oksidacione, razvijajuće boje za acetatni rejon, boje koje nastaju pri diazotipiji (fotografija), boje za kolor fotografiju postupkom više slojeva).

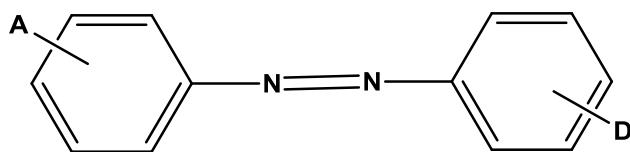
Podelu prema hemijskoj strukturi izvršio je Venkaterman i sve boje svrstao je u sledeće grupe: nitrozo, nitro, azo (mono, di, tri, poliazo), difenilmetsanske, trifenilmetsanske, ksantenske, akridinske, azinske, tiazinske, indigoidne, oksazinske, antrahinonske, tiazolne, sumporne, indigosoli, ftalocijanske.

2.4.3. Azo boje

Azo boje predstavljaju najveću grupu boja i od ukupne količine boja, čak 40% otpada na njih. Imaju značajnu primenu u bojenju tekstilnog materijala, a njihova zastupljenost temelji se na sledećim svojstvima:

- intenzivna obojenost,
- dobijaju se jednostavnim postupcima iz lako dostupnih sirovina,
- javljaju se u skoro svim grupama boja i daju veoma dobra obojenja.

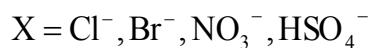
Ova grupa boja kao hromoforu sadrži jednu ili više azo grupa (-N=N-) vezanih uglavnom za benzenovo ili naftalensko jezgro, a najčešće auksohrome u strukturi azo boja su hidroksilna, sulfonska ili amino grupa [Zollinger, 2003]. Struktura azo boja prikazana je na slici 2.4-1, gde A i D predstavljaju elektron akceptorske i elektron donorske grupe. Većina boja kao elektron akceptorsku grupu sadrže nitro grupu, a kao elektron donorsku dialkilamino ili hidroksi grupu.



Slika 2.4-1 Struktura azo boja

Sinteza azo boja vrši se u dve etape:

1. Diazotovanje primarnih aromatičnih amina sprovodi se reakcijom natrijum nitrita sa nekim primarnim arilaminom (npr. sulfanilna kiselina) u vodenom rastvoru mineralne kiseline pri temperaturi od približno 0 °C prema sledećoj reakciji:



2. Kuplovanje diazonijumovih soli sa fenolima, naftolima, aromatičnim aminima i drugim komponentama



Nakon kuplovanja, boja se u vidu suspenzije zagreva na temperaturi od 70-80°C i isoljava sa NaCl, a potom filtrira.

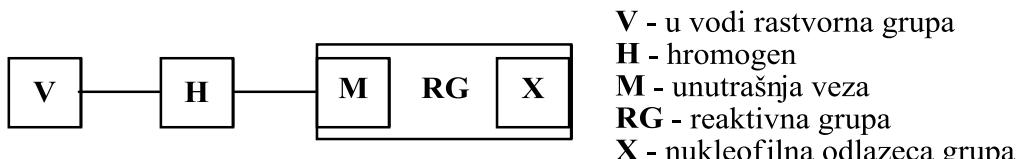
Azo boje pokazuju nekoliko specifičnih svojstava:

- Tautomerija – istovremeno postojanje dva različita izomera istog jedinjenja. Javlja se samo u slučaju termodinamičke postojanosti oba izomera. Tautomeri se razlikuju po boji, intenzitetu obojenja i kolorističkim svojstvima.
- Indikatorska svojstva – prisutna su kod određenih azo boja koje u orto položaju prema azo grupi imaju hidroksilnu i amino grupu.
- Obezbojavanje azo boja – nastaje kao rezultat kidanja dvostrukе veze azo grupe pod dejstvom reduktora, pri čemu nastaju amini.

U odnosu na broj azo grupa u molekulu, azo boje se dele na: monoazo, diazo, triazo i poliazo boje.

2.4.4. Reaktivne boje

Reaktivne boje su karakteristične po tome što u svom molekulu sadrže grupe koje mogu učestvovati u građenju kovalentne veze između atoma ugljenika, jona, ili molekula boje i atoma kiseonika, azota ili sumpora iz hidroksi, amino ili merkaptanskih grupa odgovarajućih makromolekula vlakna. Oko 80% svih reaktivnih boja su azo reaktivne boje. Struktura reaktivnih boja se šematski može prikazati na sledeći način (slika 2.4-2) [Zollinger, 2003]:



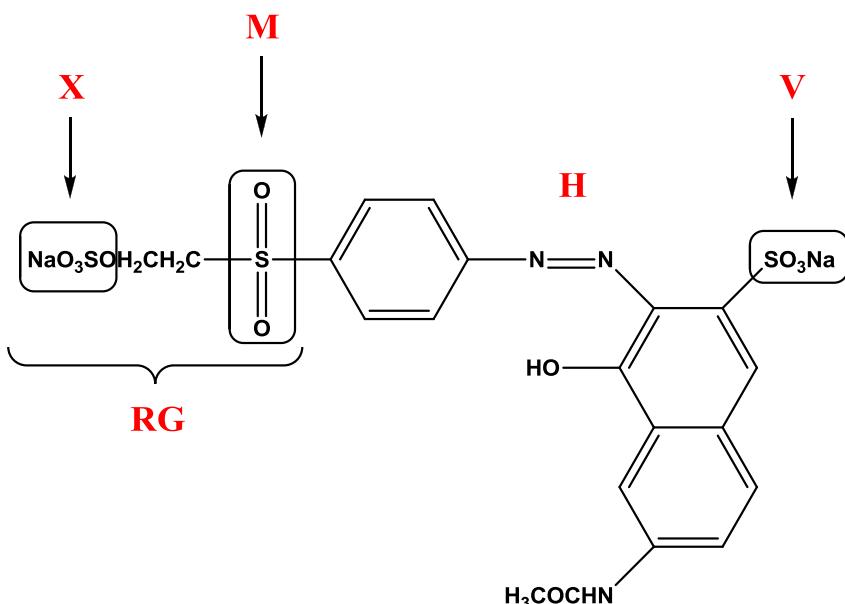
Slika 2.4-2 Šematski prikaz strukture reaktivnih boja

Kombinacija ovih grupa u molekulskoj strukturi omogućava boji da reaguje sa celulozom i proteinskim vlaknima uz formiranje kovalentne veze. Svaka od navedenih grupa doprinosi fizičkim svojstvima molekula boje uključujući boju, veličinu, difuziju, rasrtvorljivost i postojanost. Reaktivne boje se prema reakcionom mehanizmu dele na:

- boje koje sadže grupe koje reaguju po mehanizmu nukleofilne bimolekularne supstitucije (derivati s-triazina),

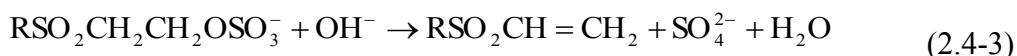
- boje koje sadrže grupe koje reaguju prema mehanizmu nukleofilne adicije (vinilsulfonilske boje koje sadže vinilsulfonil grupu),
- boje čije grupe reaguju preko nekoliko adicionih i eliminacionih stupnjeva (boje koje sadrže α -bromakrilamidnu i α,β -dibrompropionilamidnu grupu) i
- boje sa grupama koje reaguju tako što stvaraju estarske veze (boje koje sadrže fosfonsku grupu).

Azo boja Reactive Orange 16 (RO16) pripada grupi reaktivnih boja, tačnije grupi vinilsufonskih boja, koja reaguje prema mehanizmu nukleofilne adicije. Struktura reaktivne azo boje RO16 prikazana je na slici 2.4-3.

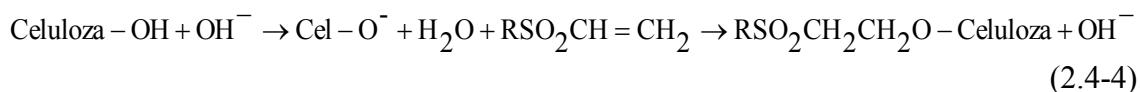


Slika 2.4-3 Strukturalna formula reaktivne azo boje Reactive Orange 16

Reaktivna grupa ove boje, sulfatoetilsulfon grupa, $\text{R}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$, se lako prevodi u reaktivnu vinilsulfon grupu, uz dodatak alkalija:



Ova reakcija se brzo odigrava, čak i pod blagim uslovima, pa nagrađena boja ima veliki adionic kapacitet prema hisroksilnoj grupi celuloznih vlakana:



Očigledno je da se veza boja-vlakno, koja se uspostavlja u ovoj reakciji, lako razlaže u alkalnoj sredini, odnosno da nagrađeno obojenje ne ispoljava potrebnu postojanost prema pranju na višim temperaturama. Međutim, veza koja se ovde uspostavlja sa celulozom vrlo je postojana prema kiseloj hidrolizi, što je od značaja za skladištenje obojenog materijala u kiseloj atmosferi. Pri bojenju pamučnog materijala reaktivnim bojama potrebno je da se obezbedi maksimalno vezivanje boje za celulozu, a da se pri tome što manje hidrolizuje boja.

2.4.5. Toksičnost azo boja i uticaj na životnu sredinu

Nije poznato koliko se tačno tekstilnih boja proizvede u svetu na godišnjem nivou. S obzirom da je dostupno oko 100 000 komercijalnih boja, gruba procena je da se na godišnjem nivou proizvede od 7×10^5 do 1×10^6 tona [Christie 2007]. Iz ovoga je lako zaključiti da zajedno s porastom proizvodnje tekstilnih boja, raste i potencijalna opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Opasnost od sintetičkih boja je velika iz razloga što je teško kontrolisati upotrebu svih novih boja koja se neprestano sintetisu. Za svaku novu boju, budući da predstavlja potpuno novo jedinjenje, ne zna se kako će tačno uticati na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Naravno, svaka od boja mora proći odgovarajuću evaluaciju kako bi se videlo da li je pogodna za upotrebu i bezopasna za ljude, ali često se tek nakon nekog vremena manifestuje i uviđa njena štetnost. Osim toga, većina sintetičkih boja ima aromatičnu strukturu benzenovog i/ili naftalenskog tipa. Poznato je da su mnoga jedinjenja s takvom strukturom kancerogena. Uopšteno govoreći, može se reći da toksičnost jedinjenja raste zajedno s brojem benzenovih prstenova u strukturi molekula. Sve tekstilne boje sintetisu se tako da budu postojane tokom pranja, na hemijsko i mikrobiološko delovanje i na delovanje svetlosti. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, tekstilne boje su izuzetno perzistentne u životnoj sredini i sklone bioakumulaciji.

Budući da su tekstilne azo boje po svojoj prirodi ksenobiotici teško biorazgradive, njihovo uklanjanje iz otpadnih voda privlači sve veću pažnju istraživača koji se bave zaštitom životne sredine. Upravo iz navedenih razloga azo boje se nužno moraju ukloniti iz otpadnih voda pre ispuštanja u prirodne vodotokove. Uklanjanje obojenja ne podrazumeva uvek i uklanjanje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja i nastanak sastojaka razgradnje tu toksičnost mogu čak i povećati. Stoga je važno da se uspešnost razgradnje boja proveri sprovođenjem ekotoksikoloških testova. Od otprilike 3.000 različitih tekstilnih azo boja, mali broj je kancerogen i nalazi na listi zabranjenih hemikalija, pa se stoga danas u svetu više i ne proizvodi. Kancerogena svojstva azo boja zavise od strukture samog molekula i mehanizma razgradnje. Tako su sve azo boje, koja se dobijaju iz benzidina izbačene iz proizvodnje i upotrebe i zamjenjene drugim tipovima boja. Razgradnja molekule odvija se oksidacijom (boje rastvorne u mineralnim uljima i mastima) ili redukcijom (boje rastvorne u vodi). Kao produkti razgradnje najčešće nastaju aromatični amini različitih struktura, koji takođe mogu imati kancerogena svojstva.

Najvažniji načini negativnog delovanja sintetičkih boja mogu biti sumirani na sledeći način [Slokar i Marechal 1998]:

- zavisno od koncentraciji boje i trajanju izloženosti nekog organizma boji, mogu nastupiti akutni i/ili toksični efekti,
- niske koncentracije ovih jedinjenja u vodi (ispod 1 ppm) izazivaju intenzivno obojenje,
- svojom prisutnošću u vodi i smanjenjem prodiranja sunčevog zračenja, ove boje indirektno izazivaju promene na organizmima koji čine početak lanca ishrane u prirodi.

2.5. Biotestovi

Biotestovi se zasnivaju na merenju odgovora test organizma koji je izložen zagađujućoj materiji u odnosu na kontrolni uzorak. Koriste se za određivanje nivoa toksičnosti ciljanog polutanta ili kompleksnog vodenog matriksa (na primer površinskih voda, podzemnih voda, otpadnih voda) za akvatične organizme. Test organizmi koji se najčešće koriste u ove svrhe mogu biti grupisani na: mikroorganizme, alge i biljke, beskičmenjake i ribe [Fare i Barcelo, 2003]. U tabeli 2.5-1 su prikazane grupe najčešće korišćenih organizama, karakteristični organizmi iz svake grupe, metode i primena.

2.5.1. Beskičmenjaci kao test organizmi

Beskičmenjaci se široko primenjuju za određivanje toksičnih efekata polutanata u vodenom matriksu. Najčešće korišćeni organizam u ove svrhe je *Daphnia magna*. Akutni test smrtnosti sa *Daphnia magnom* je standardizovan (USEPA 2002; ISO 1996a). Test se zasniva na izlaganju organizama ciljanom polutantu ili vodenom matriksu pri kontrolisanim uslovima i brojanju živih (pokretljivih) *Daphnia* nakon određenog perioda inkubacije (24 i 48h za akutne testove toksičnosti; 21 dan za hronične testove toksičnosti). Prednost primene vrste *Daphnia* za rutinske testove toksičnosti ogleda se u visokoj osjetljivosti prema polutantu, kratkom ciklusu reprodukcije i partenogenetosoj reprodukciji [Tothill i Turner, 1996].

Ostali razvijeni testovi toksičnosti sa beskičmenjacima kao test organizmima su oni zasnovani na *Artemia salini* i morskim ježevima. *Artemia salina* je test organizam korišćen tokom mnogih toksikoloških testova i istraživanja, kao što su: skrining bioaktivnih jedinjenja u prirodnim proizvodima, detekcija cijanobakterijske i toksičnosti algi u vodi, detekcija antropogenog zagađenja u životnoj sredini [Ruebhart i sar., 2008]. *Artemia* biotestovi su atraktivni zbog: i) komercijalno dostupnih cisti, ii) *Artemia* se može održati neodređeno vreme u formi cisti i lako može doći do izleganja, iii) testovi su brzi, jednostavni i jeftini, iv) zahtevaju male zapremine uzoraka i može se istovremeno analizirati veliki broj uzoraka (mikroploče), v) testovi su u skladu sa pravilima etike u istraživanjima koje se sprovode nad životnjama u mnogim zemljama [Ruebhart i sar., 2008].

Embrioni morskog ježa se, uglavnom, koriste za procenu toksičnosti morske vode. Osim toga, zbog visokog saliniteta otpadnih voda iz štavionica koze, toksičnost ovih voda prema embrionima morskog ježa je takođe ispitivana [Meric i sar., 2005].

Zbog svoje velike osjetljivosti, ovi organizmi se, u većini slučajeva, ne mogu koristiti za ispitivanje toksičnosti veoma zagađenih vodenih matriksa, kao što su na primer industrijske otpadne vode.

2.5.2. Biljke i alge kao test organizmi

Biotestove koji koriste biljke kao test organizme karakteriše niska cena održavanja i različita procena završne tačke (stopa klijavosti, masa bomase, aktivnost enzima). Na primer, Valerio i sar. (2007) su vršili procenu osetljivosti zelene salate u fazi klijanja, prolongacije korena i nekrozi korena, njenim izlaganjem različitim koncentracijama rastvorljivih elemenata u sistemu zemljište-vodeni rastvor, kao alternativni način utvrđivanja toksičnosti zemljišta. Međutim, testovi zasnovani na odzivu rasta biljaka traju dugo, obično 4-6 dana za merenje dužine korena. Biljke kao test organizmi su korišćene za procenu toksičnosti organskih i neorganskih zagađivača [Date i sar., 2005; Di Salvatore 2008; Wieczorek i Wieczorek, 2007], nanočestica [Lin i Xing 2007], zagađenog zemljišta [Robidoux sar., 2004; Zorrig i sar., 2010], čvrstog otpada i muljeva [Renoux i sar., 2001].

S druge strane, svog svoje sveprisutnosti i kratkog životnog ciklusa, alge predstavljaju pogodne test organizme za toksikološka istraživanja. Na kraju ekspozicije, broj algi, određen pomoću automatskog brojača čestica, i inhibicija rasta algi se koriste kao pokazatelj toksičnosti. Glavni nedostaci primene algi kao test organizama su teškoće pilikom gajenja (kultivisanja) i nedostatak reproduktivnosti [Farre i Barcelo, 2003].

2.5.3. Mikroorganizmi kao test organizmi

Ovi biotestovi su zasnovani na: i) kapacitetu mikroorganizama da transformišu ugljenik, sumpor i azot, ii) enzimskoj aktivnosti, iii) rastu, smrtnosti i fotosintezi, iv) usvajanju glukoze, v) potrošnji kiseonika, vi) luminiscenciji [Tothill i Turner, 1996]. Testovi iskoristivog ili dostupnog organskog ugljenika (engl. Assimilable Organic Carbon, AOC), s jedne strane, i testovi inhibicije potrošnje kiseonika i bakterijske luminiscencije, s druge strane, široko se primenjuju za određivanje toksičnosti vode za piće i otpadnih voda, respektivno. AOC biotestovi mogu se smatrati kao mera potencijala određene vode da podrži ponovni rast bakterija. Ponovni rast bakterija je limitiran za AOC vrednosti manje od nekoliko desetina $\mu\text{g L}^{-1}$ [LeChevallier i sar., 1991]. Uzorci vode se najpre inokulišu sa *Pseudomonas fluorescens* P17 i *Spirillum sp.* NOX do postizanja određene gustine bakterija. Inokulisani uzorci se zatim inkubiraju, a rast bakterija meri periodično brojanjem na ploči.

Testovima inhibicije potrošnje kiseonika aktivnim muljem (za karbonatnu i amonijačnu oksidaciju) vrši se procena uticaja određenog supstrata na potrošnju kiseonika koju vrše mikroorganizmi u aktivnom mulju u prisustvu različitih koncentracija supstrata koji se testira. Inhibicija potrošnje kiseonika uzorka aktivnog mulja u prisustvu ispitivanog uzorka vode se meri u zatvorenom sistemu nakon vremena kontakta od 30 do 180 min [OECD, 2010]. Ova vrsta testova se koristi za određivanje EC_x vrednosti (na primer EC_{50}) ispitivane supstance i/ili NOAEL vrednosti.

Tabela 2.5-1 Testovi toksičnosti koji se najčešće koriste za procenu rizika po zdravlje ljudi i životnu sredinu nakon tretmana voda

GRUPA	ORGANIZAM	METODA	PRIMENA
Beskičmenjaci	<i>Daphnia magna</i>	USEPA, 2002; ISO, 1996a	Dezinfekcija otpadne vode iz bolnica [Emmanuel i sar., 2004] Tretman vode za piće [Rizzo i sar., 2005] Tretman industrijskih otpadnih voda [Oral i sar., 2007] AOP tretman urbanih otpadnih voda [Hernando i sar., 2005] Procedne vode deponija [Marttinen i sar., 2002]
	Morski ježevi (<i>Paracentrotus lividus</i> , <i>Sphaerechinus granularis</i>)	Pagano i sar., 1982	Industrijske otpadne vode [Meric i sar., 2005, Oral i sar., 2007]
	Škampi (<i>Artemia salina</i>)	Persoone i Van Haeche 1981; Migliore i sar., 1997	Industrijske otpadne vode [Campos i sar., 2002; Rodriguez i sar., 2008; Palacio i sar., 2009] Procedne vode deponija [Silva i sar., 2004]
Biljke i alge	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	ISO, 1989	Tretman industrijskih otpadnih voda [Tisler i sar., 2004]
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	ISO, 1989	Tretman industrijskih otpadnih voda [Tisler i sar., 2004; Walsh i sar., 1980; Oral i sar., 2007] Tretman gradskih otpadnih voda [Hernando i sar., 2005]
	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	USEPA, 1988	Tretman industrijskih otpadnih voda [Meric i sar., 2005]
	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Marttinen et al., 2002	Tretman procednih voda deponija [Marttinen et al., 2002]
	Seme zelene salate (<i>Lactuca sativa</i>)	OECD, 1984; USEPA, 1989	Tretman industrijskih otpadnih voda [Palacio i sar., 2009]
Mikroorganizmi	<i>Pseudomonas fluorescens</i> strain P17 i <i>Spirillum sp.</i> strain NOX	AOC metoda (Van der Kooij i sar. 1982; APHA/AWWA/WEF, 1998)	Kvalitet vode za piće tretman [Vrouwenvelder i sar., 1998; Polanska i sar., 2005; Hammes i sar., 2006; Lautenschlager i sar., 2010])
	<i>Vibrio fischeri</i>	ISO, 1998	Dezinfekcija otpadnih voda iz bolnica [Emmanuel i sar., 2004] Tretman industrijskih otpadnih voda [Tisler i sar., 2004] Tretman gradskih otpadnih voda [Hernando i sar., 2005]
	Bakterije aktivnog mulja	ISO, 2007; OECD, 2010	Tretman industrijskih otpadnih voda [Mert i sar., 2010]
Ribe	Riba zebra (<i>Danio rerio</i>)	ISO, 1996b	Tretman industrijskih otpadnih voda [Tisler i sar., 2004]
	Kalifornijska pastrmka	OECD, 1992	Dezinfekcija vode za piće [Ferraris i sar., 2005] Tretmani gradskih otpadnih voda [Gagne i sar., 2006]

Najčešće korišćeni test organizam kod biotestova zasnovanih na merenju luminiscencije je bakterija *Vibrio fischeri*. Test je zasnovan na merenju promene bakterijske luminiscencije kada su mikroorganizmi izloženi dejstvu toksičnih jedinjenja. Naime, u prisustvu enzima luciferaze dolazi do oksidacije alifatičnih aldehida i redukcije flavin mononukleotida (FMNH_2) uz formiranje luciferina (FMN) oksidovane forme aldehida i vode, kao i oslobađenje viška slobodne energije u formi plavo-zelene svetlosti na 490 nm (jednačina 2.5-1).



Inhibicija bioluminiscencije bakterije *Vibrio fischeri* je standardizovan test (ISO, 1998) i komercijalno su dostupne razne verzije. Prednost *Vibrio fisheri* testa ogleda se u kratkoj analizi i jednostavnoj upotrebi.

2.5.4. Ribe kao test organizmi

Svrha biotestova koji koriste ribe kao test organizme je procena potencijalnih rizika određenih zagadjujućih materija na slične organizme u životnoj sredini. Kalifornijska pastrmka (*Oncorhynchus mykiss*) i plavoškrga sunčanica (*Lepomis macrochirus*) su vrste koje ispunjavaju ovaj uslov, jer su osjetljive indikatorske vrste i postoji velika baza podataka sa odgovorima na zagađujuće materije životne sredine. Kao što je navedeno u smernicama Američke agencije za zaštitu životne sredine, mogu se koristiti i druge vrste [USEPA, 1996]. Cilj ovih testova je određivanje zavisnosti koncentracija-odgovor za smrtnost riba (LC_{50}) u periodu od 1 do 4 dana u statičnim i protočnim sistemima. Generalno, biotestovi koji koriste ribe kao test organizme pokazuju dobru osjetljivost, ali imaju i neke nedostatke, kao što su: problemi sa standardizacijom, zahtevaju specijalizovanu opremu, vreme i operatore sa odgovarajućim veštinama [Farre i Barcelo, 2003]. Uprkos činjenici da su *in vitro* skrining metode poželjne zbog troškova, vremenskog ograničenja i pouzdanosti, hronična *in vivo* ispitivanja (test toksičnosti u ranoj fazi života kalifornijske pastrmke) su takođe vršena u cilju dobijanja sveobuhvatnih informacija o toksičnosti oksidacionih intermedijera formiranih tokom ozonizacije komunalnih otpadnih voda [Stalter i sar., 2010].

2.5.5. Ekotoksikološka analiza AOP degradacionih proizvoda

U praksi, primenom unapređenih procesa oksidacije radi degradacije kompleksnih organskih zagadivača obično ne dolazi do njihove brze mineralizacije i formiranja uglen-dioksida, vode i proizvoda mineralizacije, već do postepene degradacije uz formiranja raznih, veoma često i izuzetno stabilnih, intermedijernih oksidacionih proizvoda. Ovi intermedijerni porizvodi neretko mogu biti toksičniji od polaznog jedinjenja, tako da su

testovi toksičnosti korisno sredstvo za procenu uslova odvijanja unapređenih oksidacionih procesa u cilju dobijanja bezbednijeg vodenog matriksa. Toksičnost vodenog matriksa nakon tretmana zavisi od: i) vrste zagađujuće materije i njegove koncentracije, ii) izabranog organizma za test toksičnosti, iii) vrste primjenjenog unapređenog oksidacionog procesa, iv) operativnih parametara (koncentracija oksidansa, katalizatora, izvor UV zračenja) i v) formiranih oksidacionih intermedijera. Izbor test organizama je veoma važan, zato što neki od njih mogu biti nedovoljno osetljivi na određeni supstrat i njegove proizvode degradacije [Andreozzi i sar., 2002]. Zbog svoje visoke osetljivosti prema širokom spektru polutanata, bakterija *Vibrio fischeri* je najčešće korišćen test organizam za procenu toksičnosti tokom primene nekog od unapređenih procesa. U tabeli 2.5-2 je dat kratak pregled literaturnih podataka o toksičnosti degradacionih proizvoda nekih lekova, pesticida i tekstilnih boja prema bakteriji *Vibrio fischeri*.

Tabela 2.5-2 Toksičnost lekova, pesticida, tekstilnih boja i njihovih degadacionih proizvoda prema *Vibrio fisheri* tokom AOP tretmana

SUPSTRAT	AOP PROCES	KOMENTAR	REFERENCA
Bezafibrat ($0,2 - 0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$)	O_3 (1 mmol dm^{-3} , $0,38 \text{ L min}^{-1}$ protok)	105 min ozonizacije je potrebno za smanjenje toksičnosti ispod toksičnosti početnog rastvora bezafibrata	Dantas i sar., 2007
Diklofenak ($0,8 - 9,2 \text{ mg L}^{-1}$)	TiO_2/UV ($0,22 - 0,5 \text{ g L}^{-1}$, Degussa P25, 1500 W simulirano sunčev zračenje, 2 h kontaktno vreme)	Toksičnost u početku raste (do 20 min tretmana), a zatim potpuno nestaje posle 120 min tretmana	Calza i sar., 2006
Diklofenak (200 mg L^{-1}) Iuprofen ($25 - 200 \text{ mg L}^{-1}$) Naproksen (200 mg L^{-3})	TiO_2/UV ($0,07 - 1 \text{ g L}^{-1}$, Degussa P25, 1000 W simulirano sunčev zračenje, 4h kontaktno vreme)	Toksičnost u početku raste (do 20 min tretmana) i ne menja se značajno do 240 min tretmana	Mendez-Arriaga i sar., 2008
Dipiron (50 mg dm^{-3})	TiO_2/UV ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) i foto-Fenton ($0,2 - 0,5 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$), pilot postrojenje, sunčeva radijacija	Inhibicija toksičnosti je ispod 40% za sve uzorke u toku tretmana foto-fenton. Veći procenat inhibicije toksičnosti (50%) je dobijen tokom TiO_2/UV tretmana	Perez-Estrada i sar., 2007
Salbutamol (15 mg L^{-1})	TiO_2/UV ($0,22 - 0,5 \text{ g L}^{-1}$, Degussa P25, 1500 W simulirano sunčev zračenje, 3 h kontaktno vreme)	Toksičnost u početku raste (do 20 min tretmana), a zatim potpuno nestaje posle 90 min tretmana	Sakkas i sar., 2007
Sulfametoksazol (200 mg L^{-1})	Foto-fenton	Nije detektovana toksičnost nakon foto-Fenton tretmana	Gonzales i sar., 2009
Tetraciklini ($10 - 40 \text{ mg dm}^{-3}$)	Fotoliza (500 W živine lampe srednjeg pritiska)	Proizvodi fotolize pokazuju povećanu tokičnost nakon	Jiao i sar., 2008
Cibacron Red FN-R i Cibacron Yellow FN2R (50 mg dm^{-3})	TiO_2/UV (Degussa P25 i Hombikat UV-100, živine lampe visokog pritiska)	Iako je DOC uklonjen skoro 80% nakon 5 h tretmana, toksičnost rastvora je skoro nepromenjena	Bizani i sar., 2006
Reactive black 5 ($5 - 300 \text{ mg dm}^{-3}$)	Ultrazvučni tretman (visoka frekvencija 279 i 817 kHz i niska frekvencija 20 kHz)	Toksičnost rastvora boje koncentracije 20 mg dm^{-3} nije detektovana, kao i toksičnost nakon šestočasovnog tretmana ultrazvukom (817 kHz, 100W)	Vajnhandl i Le Marechal 2007

Tabela 2.10 nastavak

SUPSTRAT	AOP PROCES	KOMENTAR	REFERENCA
Disperze red 354 (100 mg dm ⁻³)	Ozonizacija, Fenton, UV/H ₂ O ₂ i foto-Fenton	Najmanja toksičnost je dobijena nakon foto-Fenton procesa u periodi od 15 min	Neamtu i sar., 2004
Procion Red H-E7B (250 mg dm ⁻³)	Foto-Fenton	EC ₅₀ vrednost je veća od sadržaja DOC za svaku izmerenu vrednost	Garsia-Montano i sar., 2006
Reactive Red 141, Reactive Black 5, Basic Brown 4, Basic Blue 3 (20 – 60 mg dm ⁻³)	Ultrazvuk (520 kHz, 100 W)	RR141 i RB5 ne pokazuju toksičnost pri koncentracijama 20 i 30 mg dm ⁻³ , dok BB4 i BB3 pokazuju toksičnost pri istim koncentracijama. Smanjenje ukupne toksičnosti se postiže za kraće vreme tretmana od potrebnog za potpunu degradaciju boja	Tezcanill-Guyer i Ince, 2003
Remazol Brilliant Blue R, Acid Black 1	Fenton proces i Fe ⁰ /vazduh proces	Toksičnost rastvora tretiranog procesom Fe ⁰ /vazduh je značajno manja od rastvora tretiranog Fenton procesom;	Chang i sar., 2009
Dimetoat i metilparation (10 mg dm ⁻³)	Foto-Fenton proces (500 mL rastvora, 10 – 100 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ , 0 – 6 mg Fe ³⁺ L ⁻¹)	Potpuna i skoro potpuna detoksikacija je postignuta nakon 60 min tretmana za dimetoat i metilparation, respektivno	Evgenidou i sar., 2007b
Prometrin (20 mg dm ⁻³)	TiO ₂ fotokataliza (125 W živine lampe visokog pritiska); TiO ₂ i oksidans (H ₂ O ₂ ili K ₂ S ₂ O ₈)	Nakon početnog porasta toksičnosti, 50% inhibicije je postignuto do kraja tretmana (6h). U prisustvu H ₂ O ₂ smanjenje toksičnosti za 100% je postignuto nakon 2h	Evgenidou i sar., 2007a
Pentahlorofenol (50 mg dm ⁻³), isoproturin (50 mg dm ⁻³), diuron (42 mg dm ⁻³), alahlor (50 mg dm ⁻³) i atrazin (38 mg dm ⁻³)	O ₃ (1.75 g h ⁻¹), i foto-Fenton	Smanjenje toksičnosti (porast EC ₅₀ vrednosti) za diuron, dok je nakon tretman od 3 h atrazin i alahlor pokazuju toksičnost	Farre i sar., 2007
Smeša 5 pesticida (alahlor, atrazin, diuron, isoproturon, hlorfenvinfos)	Foto-Fenton (simulirana sunčeva radijacija, sistem Suntest)	Drastičan pad toksičnosti je dobijen na početku tretmana, određeni stepen toksičnost zaostaje do kraja tretmana	Lapertot i sar., 2007
Metilparation (10 mg dm ⁻³)	TiO ₂	Potuno smanjenje toksičnosti nakon 90 min tretmana	Kim i sar., 2006

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Predmet, ciljevi i metodologija istraživanja

Imajući u vidu istraživanja koja su predstavljena u uvodnom delu ove doktorske disertacije, a koja se pre svega odnose na prisustvo zagađujućih materija u vodenoj sredini usled njihove nepotpune degradacije i eliminacije tokom procesa prerađe voda, predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje načina delovanja, kao i mogućnosti primene UV/H₂O₂ procesa, kao pogodne alternative konvencionalnim procesima precišćavanja voda. Ispitana je mogućnost primene ove savremene, efikasne metode u cilju degradacije tipičnih predstavnika najčešćih zagađujućih materija detektovanih u prirodnim i otpadnim vodama, među kojima su od posebnog značaja tektilne boje, farmaceutici i pesticidi, kao jedinjenja koja izazivaju sve veću pažnju, kako zbog svog potencijalnog uticaja na poremećaj endokrinskih funkcija, tako i zbog svog kancerogenog i mutagenog dejstva.

Ciljevi doktorske disertacije su:

- ispitivanje načina delovanja i mogućnosti praktične primene UV/H₂O₂ procesa, kao pogodne alternative konvencionalnim procesima, za potpunu degradaciju tipičnih predstavnika najčešćih grupa zagađujućih materija u vodi, tekstilnih boja (Reactive Orange 16), farmaceutika (ranitidin, metamizol) i pesticida (ciprodinil),
- detaljna analiza radnih parametara UV/H₂O₂ procesa u cilju optimizacije njegove primene i postizanja maksimalne efikasnosti,
- identifikacija degradacionih proizvoda i ispitivanje njihove toksičnosti.

Imajući u vidu predmetni problem i ciljeve ove doktorske disertacije, predviđeni su sledeći program i metodologija istraživanja:

- ispitivanje načina delovanja i efikasnosti degradacije organskih supstrata UV/H₂O₂ procesom,
- optimizacija osnovnih parametara UV/H₂O₂ procesa (inicijalna koncentracija peroksida, inicijalna koncentracija supstrata, inicijalna pH vrednost, intenzitet zračenja) za postizanje maksimalne degradacije ispitivanih supstrata,
- ispitivanje uticaja neorganskih i organskih konstituenata prirodnih i otpadnih voda (HA, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻), kao i organskih kiselina (HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH, H₂C₂O₄) finalnih intermedijarnih proizvoda, na efikasnost degradacije organskih supstrata,
- identifikacija degradacionih proizvoda metodom masene spektrometrije, kao i gasne hromatografije sa masenom detekcijom.
- ekotoksikološka analiza degradacionih proizvoda prema luminiscentnoj bakteriji *Vibrio fischeri*

3.2. Eksperimentalni postupak

3.2.1. Optimizacija parametara procesa

3.2.1.1. Preliminarna ispitivanja

Napravljeni su osnovni rastvori ispitivanih supstrata koncentracije 1000.0 mg dm⁻³ (RO16), 500.0 mg dm⁻³ (ranitidin i metamizol), dok je zbog niske rastvorljivosti koncentracija osnovnog rastvora ciprodinila bila 10.0 mg dm⁻³. Radni rastvori su pravljeni sveži, svakog dana, neposredno pre tretmana, razblaživanjem osnovnog rastvora do određene koncentracije i uz dodavanje H₂O₂. pH vrednost radnih rastvora podešavana je dodatkom razblaženih rastvora HCl ili NaOH uz pH metar (SensIon3, HACH, USA). U toku tretmana rastvori su konstantno mešani magnetnom mešalicom (Are, Velp Scientifica, Italija) i temperatura je održavana na 25.0 ± 0.5°C termostatiranjem. U cilju dekompozicije rezidualnog peroksida, koji zbog intenzivne apsorpcije na 190 nm izaziva smetnje tokom UV-Vis analize, svakom uzorku je pre snimanja dodato 0.2 µL enzima katalaze (izolovan iz goveđe jetre, 10 000 – 40 000 units /mg, Sigma Aldrich). Promena koncentracije ispitivanih supstrata praćena je na UV-vis spektrofotometru Varian Cary 50 (Varian, Australija), merenjem apsorbance na 494 nm, 315 nm, 250 nm i 270 nm respektivno za RO16, ranitidin, metamizol i ciprodinil. Efikasnost uklanjanja ispitivanih supstrata je određena prema sledećoj jednačini:

$$\text{Efikasnost uklanjanja (\%)} = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) \times 100 \quad (3.2-1)$$

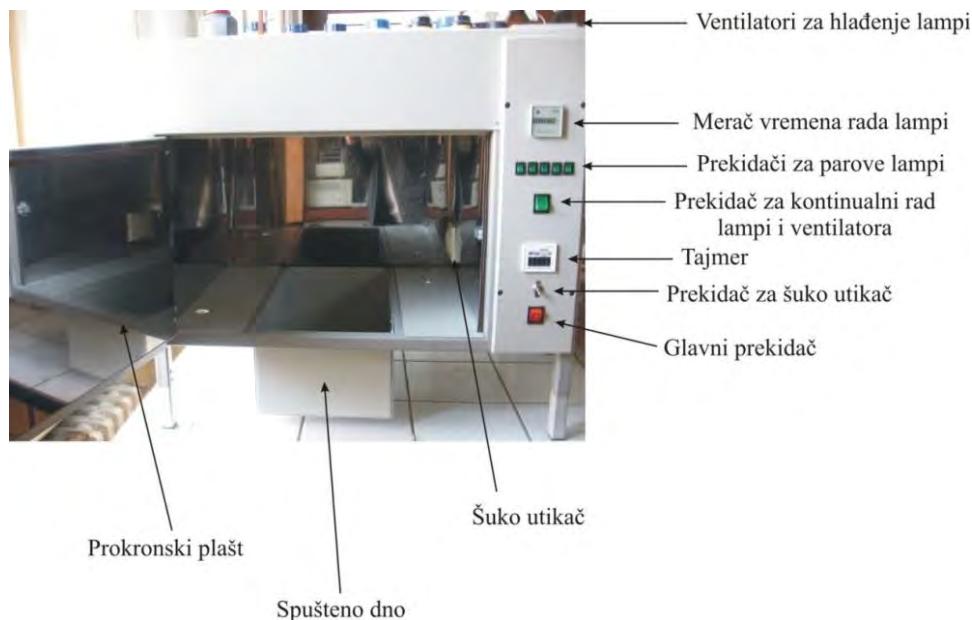
gde je: c_t – koncentracija supstrata (mg dm⁻³) u vremenu t, c_0 – inicijalna koncentracija supstrata (mg dm⁻³).

3.2.1.2. UV fotoreaktor

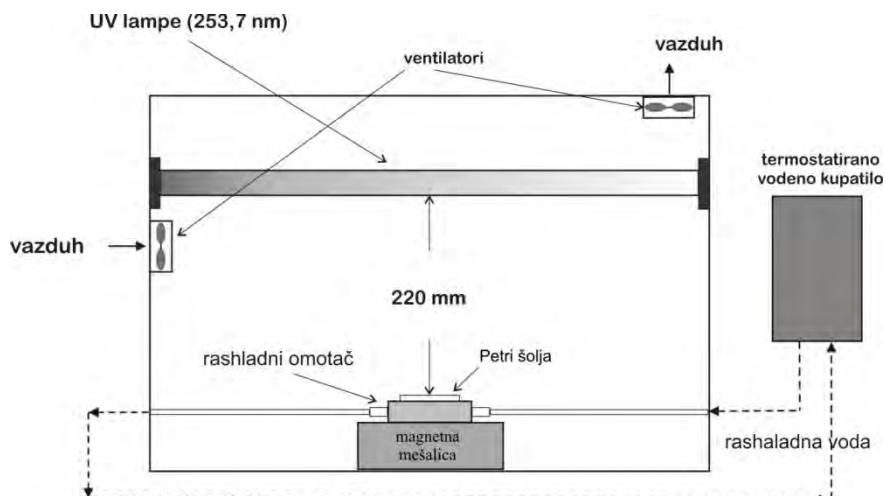
Fotoreaktor služi za izlaganje predmeta i rastvora delovanju UV zračenja. Spoljni deo reaktora je napravljen od aluminijumskog plastificiranog lima. Unutrašnji plašt je napravljen od sjajnog prokronskog lima. Vrata fotoreaktora, presvučena sa unutrašnje strane prokronskim limom, potpuno sprečavaju prolaz zračenja, što obezbeđuje siguran rad. Izvor UV zračenja su živine lampe niskog pritiska, snage 28 W, sa maksimumom zračenja na 254 nm, proizvođača Philips-Holandija. Deset UV lampi se nalazi u reflektoru na gornjoj strani komore. Lampe su spreda pokrivene limom, tako da su optički zaklonjene u slučaju da su uključene kada su vrata otvorena. Radi sigurnosti na vratima je postavljen mikroprekidač koji isključuje lampe u slučaju otvaranja vrata u toku rada fotoreaktora.

Fotoreaktor ima tajmer koji može meriti vreme do 160 minuta. Moguće je nezavisno uključivanje 2, 4, 6, 8 ili 10 lampi, čime se menja intenzitet zračenja od 730 µ W cm⁻² do 1950 µ W cm⁻². Postoji i prekidač za kontinualni rad lampi, koji premošćuje tajmer. Uređaj ima ugrađen i merač ukupnog vremena rada lampi, radi uvida u njihovu istrošenost. Zbog zagrevanja lampi tokom rada, sa leve strane reaktora u visini lampi

postavljeni su ventilatori za uduvavanje vazduha, a sa desne strane na gornjem delu reaktora nalaze se ventilatori koji izbacuju vazduh, što omogućava hlađenje lampi. Otvori za ventilatore su pokriveni aluminijumskim plastificiranim limom, koji sprečava prolaz UV zračenja. Dodatno hlađenje petrijevih šolja u kojima se vrše eksperimenti je omogućeno protočnim vodenim kupatilom koje se postavlja na dno fotoreaktora.



Slika 3.2-1 UV fotoreaktor (pričak sa prednje strane)



Slika 3.2-2 Šematski prikaz UV fotoreaktora

3.2.1.3. Određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC)

Standardna metoda merenja ukupnog organskog ugljenikazasniva se na oksidaciji organskih jedinjenja rastvorenih u vodi do ugljen-dioksida i vode pri 680°C . Ugljen-dioksid se kvantitativnoodređuje metodom neraspršuće infracrvene detekcije,gde se najpre odredi TC (engl. Total carbon) vrednost, tj. ukupna količina ugljenika u uzorku, a potom IC (engl. Inorganic carbon) vrednost, tj. količina neorganskog ugljenika u uzorku. Količina ukupnog organskog ugljenika (engl. total organic carbon, TOC) jednaka je razlici vrednosti ukupne količine ugljenika i neorganskog ugljenika u uzorku.

Radni rastvori ispitivanih supstrata koncentracije 50.0 mg dm^{-3} (RO16), 30.0 mg dm^{-3} (ranitidin i metamizol) i 10.0 mg dm^{-3} (ciprodonil), pH vrednosti 7.0, koncentracije peroksida $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, tretirani su u UV reaktoru u periodu od 180 min. Intenzitet zračenja je bio $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$. Uzorkovani su alikvoti zapremine 25 cm^3 u sledećim vremenskim intervalima: 0, 4, 10, 20, 40, 60, 120 i 180 min. U ovoj doktorskoj disertaciji određivanjeukupnog organskog ugljenikasprovedeno je na Shimadzu TOC-V_{CPH} analizatoru (Japan).

3.2.1.4. Jonska hromatografija (IC)

Jonska hromatografija je metoda koja se koristi za određivanje neorganskih anjona i nisko molekulskih organskih kiselina. Pored ovih analita, jonska hromatografija se koristi za analizu amonijum jona, alkalnih izemnoalkalnih metala u vodi. Razdvajanje između komponenti uzorka se vrši na osnovu razlike u jonizacionim karakteristikama prisutnih funkcionalnih grupa. Metoda se zasniva na razdvajanju jona u jonoizmenjivačkoj hromatografskoj koloni i konduktometrijskoj detekciji. Kao stacionarna faza koriste se polimerna smola (najčešće polistirenske umrežene pomoću divinil-benzena), na koju su kovalentnom vezom vezane jonske funkcionalne grupe, koje mogu biti pozitivno ili negativno nanelektrisane. Ove grupe su neutralisane jonima suprotnog polariteta, i mogu biti zamenjeni jonima istog nanelektrisanja koji su prisutni u ispitivanom uzorku. U zavisnosti od afiniteta, joni će se zadržavati na stacionarnoj fazi u različitom vremenskom periodu, što omogućava njihovo razdvajanje. Za svaki jon, proces je opisan odgovarajućom jonsko – izmenjivačkom ravnotežom, koja određuje raspodelu između pokretne i nepokretne faze. Različite komponente ispitivanog uzorka se mogu odvojiti na osnovu njihovih različitih afiniteta prema stacionarnoj fazi jonskog izmenjivača.

Mobilna faza predstavlja pokretnu fazu koja se sastoji od analita (supstance koja se analizira) i nosioca analita (eluenta). Za mobilnu fazu najčešće se koriste puferi i ona je najčešće u tečnoj formi. Za analizu anjona kao mobilna faza se koriste ftalna kiselina, salicilna kiselina, benzeova kiselina, p–hidroksibenzoeva kiselina, borati, borati/glukonati, karbonat/bikarbonat, itd. Za analizu katjona koriste se azotna kiselina, vinska kiselina, oksalna kiselina/etilen, diamin/aceton, vinska/limunska kiselina, itd. Osnovni IC hromatografski sistem sadrži: mobilnu fazu (eluent), pumpu visokog pritiska, injekcioni ventil – injektor, analitičku kolonu (stacionarnu fazu), supresor, detektor, peristaltičku

pumpu i računar radi ispisa rezultata. U detekciji organskih i neorganskih jona uglavnom se koristi postupak merenja provodljivosti jona u rastvoru (konduktometrija). Koncentracije jona u uzorku se dobija integraljenjem hromatografske krive. Površina ispod hromatografske krive direktno je proporcionalna koncentraciji uzorka.

Radni rastvori ispitivanih supstrata koncentracije 50.0 mg dm^{-3} (RO16), 30.0 mg dm^{-3} (ranitidin i metamizol) i 10.0 mg dm^{-3} (ciprozinil), pH vrednosti 7.0, koncentracije vodonik-peroksida $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, tretirani su u UV komori u periodu od 180 min. Intenzitet zračenja je bio $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$. Uzorkovani su alikvoti zapremine 4 cm^3 u sledećim vremenskim intervalima: 0, 4, 10, 20, 40, 60, 120 i 180 min. U ovoj doktorskoj disertaciji određivanje koncentracija neorganskih jona (SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_3^+) i anjona organskih kiselina malih masa vršeno je na modelu jonskog hromatografa IC Dionex ICS-3000 (USA).

3.2.1.5. Određivanje rezidualne koncentracije vodonik-peroksida

Metoda je zasnovana na oksidaciji Γ^- peroksidom do I_3^- u prisustvu amonijum molibdata kao katalizatora [Stylidi isar., 2004]. Svakom uzorku je dodato 2 mL rastvora A (33 g KI, 1 g NaOH i 0.1 g amonijum hepta molibdata $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_2\text{O}$ u 500 cm^3), a nakon toga i 2 mL rastvora B (0.1M rasvor K-biftalata). Merenje apsorbance rastvora vršeno je nakon 30 min na talasnoj dužini 342 nm.

3.2.1.6. Uticaj inicijalne koncentracije peroksida

Pripremljena je serija radnih rastvora ispitivanih supstrata koncentracije 50.0 mg dm^{-3} (RO16), 30.0 mg dm^{-3} (ranitidin i metamizol) i 10.0 mg dm^{-3} (ciprozinil) i koncentracije vodonik-peroksida 5.0 , 10.0 , 20.0 , 30.0 , 40.0 , 60.0 i $100.0 \text{ mmol dm}^{-3}$. Nakon podešavanja pH vrednosti na 7.0, radni rastvori su ozračivani UV zračenjem intenziteta $730 \mu\text{W cm}^{-2}$. S obzirom da je brzina degradacije ispitivanih supstrata visoka sa maksimalnim intenzitetom zračenja, intenzitet je smanjen radi boljeg praćenja kinetike procesa. Koncentracije ispitivanih supstrata su određene nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10 i 15 min tretmana UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.7. Uticaj pH

Uticaj pH na efikasnost uklanjanja ispitivanih supstrata ispitivan je sa radnim rastvorima supstrata koncentracije 50.0 mg dm^{-3} (RO16), 30.0 mg dm^{-3} (ranitidin i metamizol) i 10.0 mg dm^{-3} (ciprozinil) kojima su podešene inicijalne pH vrednosti na 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 i 10.0 pomoću HCl ili NaOH. Koncentracija vodonik peroksida je bila $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, a intenzitet zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$. Radni rastvori su ozračivani UV zračenjem i u odgovarajućim vremenskim intervalima (0, 1, 2, 4, 6, 10 i 15 min) su uzorkovani alikvoti zapremine 4 cm^3 . U cilju uklanjanja rezidualnog peroksida, svakom uzorku je dodat

enzim katalaza, nakon čega su merene apsorbance rastvora. Sa standarde krive izračunate su rezidualne koncentracije ispitivanih supstrata.

3.2.1.8. Uticaj koncentracije supstrata

U cilju ispitivanja uticaja inicijalnih koncentracija supstrata pripremljeni su, odgovarajućim razblaženjem osnovnih rastvora, radni rastvori sledećih koncentracija supstrata: 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 70.0, 80.0 mg dm⁻³ (RO16); 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 mg dm⁻³ (ranitidin); 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 mg dm⁻³ (metamizol) i 5.0, 10.0 mg dm⁻³ (ciprodinil). Koncentracija vodonik-peroksida je bila 20.0 mmol dm⁻³, a pH vrednost rastvora 7.0. Radni rastvori su tretirani UV zračenjem intenziteta 730 µW cm⁻². Rezidulane koncentracije ispitivanih supstrata u uzorcima uzorkovanim u određenim vremenskim intervalima (0, 1, 2, 4, 6, 10 i 15 min), nakon dodatka enzima katalaze, su određene UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.9. Uticaj intenziteta zračenja

Uticaj intenziteta zračenja je ispitana selektivnim uključivanjem 2, 4, 6, 8 i 10 UV lampi, što odgovara intenzitetu zračenja 730, 1150, 1510, 1750 i 1950 µW cm⁻², respektivno.

3.2.1.10. Uticaj organskih i neorganskih anjona

Uticaj organskih anjona na efikasnost dekolorizacije azo boje Reactive Orange 16 je ispitana u prisustvu 1.0, 10.0 i 100.0 mmol dm⁻³ acetata, formijata i propanata. Koncentracije peroksida je bila 20.0 mmol dm⁻³, a intenzitet zračenja 730 µW cm⁻². Koncentracije neorganskih anjona (CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2PO_4^- i HPO_4^{2-}) su kod ispitivanja njihovog uticaja na dekolorizaciju azo boje Reactive 16 bile 10.0, 50.0 i 100.0 mmol dm⁻³, a kod ispitivanja uticaja na efikasnost degradacije ostalih supstrata 1.0, 10.0 i 100.0 mmol dm⁻³. Ostali parametri su bili isti kao kod prethodnih tretmana.

3.2.2. Identifikacija proizvoda degradacije

Degradacioni proizvodi formirani tokom unapređenih oksidacionih procesa, posebno u početnoj fazi tretmana, su često polarniji od polaznog jedinjenja, stoga metoda masene spektrometrije predstavlja primarni izbor za njihovu identifikaciju. Imajući u vidu činjenicu da su proizvodi degradacije slične strukture kao i polazno jedinjenje, njihova identifikacija je moguća uz teorijsko razmatranje strukturnih promena do kojih može doći tokom degradacije, kao i analizom snimljenih masenih spektara. Masena spektrometrija sa jon trap (engl. Ion trap) analizatorom se pokazala kao izuzutno moćna analitička tehnika tokom identifikacije proizvoda degradacije, upravo zbog mogućnosti višestepene

fragmentacije (MS^n) jona. Šema fragmentacije polaznog jedinjenja može biti od koristi za predviđanje proizvoda razgradnje, jer veze koje se lako raskidaju sudarom izazvanom disocijaciom (engl. Collision induced dissociation, CID) sa atomima helijuma u jonskom trifu mogu biti one koje će se takođe raskidaju tokom degradacije.

S druge strane, metoda gasne hromatografije sa masenom detekcijom ne predstavlja primarni izbor za identifikaciju, zbog slabe isparljivosti i termičke nestabilnosti degradacionih proizvoda. Derivatizacija uzorka je moguća, ali ovaj način pripreme uzorka je vremenski i materijalno zahtevan i neretko se može javiti problem sa degradacijom derivata, kao i njihovom identifikacijom. Međutim, gasna hromatografija sa masenom detekcijom se ipak može uspešno primeniti za detekciju nepolarnih jedinjenja, koja se formiraju u kasnijim fazama tretmana, kao kompletna tehnika tečnoj hromatografiji.

Upravo iz navedenih razloga su u ovoj doktorskoj disertaciji za identifikaciju proizvoda degradacije ispitivanih analita primenjene metode masene spektrometrije (ESI/IT i ESI/FT-ICR) i metoda gasne gromatografije sa masenom detekcijom.

3.2.2.1. ESI/IT masena spektrometrija

Pripremljena je serija radnih rastvora ispitivanih supstrata koncentracije 50.0 mg dm^{-3} (RO16), 30.0 mg dm^{-3} (ranitidin i metamizol) i 10.0 mg dm^{-3} (ciprodinil) i koncentracije vodonik-peroksida $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0. Nakon tretmana u UV reaktoru, uzorci su analizirani na masenom spektrometru LCQ Advantage (Thermo, Finnigan, USA) sa ortogonalnim elektrosprejem (ESI) izvorom i jonskim trapom kao analizatorom (engl. ion trap, IT). Uzorci azo boje RO16 su analizirani u negativnom modu instrumenta, dok je analiza ostalih supstrata izvršena u pozitivnom modu. Pre svakog snimanja je izvršeno automatsko podešavanje parametara instrumenta prema signalu analiziranog supstrata. Svi uzorci su injektirani direktno u jonski izvor pri protoku od $5 \mu\text{L min}^{-1}$.

3.2.2.2. Masena spektrometrija sa jonskom ciklotron rezonancijom i furijeovom transformacijom (ESI/FT-ICR)

Instrument se sastoji od velikog kružnog magneta koji proizvodi homogeno magnetno polje. Unutar magneta nalazi se ciklična ćelija sa elektrodama u rezervoaru sa tečnim helijumom, koji je okružen tečnim azotom. Joni koji uđu u ćeliju spektrometra, kreću se u kružnim putanjama unutar ćelije pod dejstvom magnetnog polja. Pomoću dve elektrode, koje su postavljene normalno na smer magnetnog polja, moguće je kontrolisati položaj jona unutar ćelije. Na druge dve elektrode, smeštene paralelno magnetnom polju primenjuje se naizmenična struja određene frekvencije. Naizmenično električno polje deluje na sve jone u ćeliji, uređujući njihove putanje. Nakon završetka delovanja, posmatra se prolazak jona pored detektorskih elektroda, koje su takođe smeštene paralelno u odnosu na smer magnetnog polja. FT-ICR maseni spektrometri se razlikuju od ostalih masenih spektrometra po tome što do detekcije ne dolazi usled sudara jona i detektora, već samo njihovim prolaskom pored elektroda detektora što omogućava dugo zadržavanje jona u trifu i detaljnju višestruku analizu. Razdvajanje jona po masi se ne vrši u vremenu ili

prostoru kao kod drugih tehnika, već na osnovu ciklotron frekvence koju svaki jon proizvodi krećući se u magnetnom polju. Svi joni koji se nalaze u ćeliji se detektuju istovremeno. Na signal koji se dobija sa detektorskih elektroda, potrebno je primeniti matematičku operaciju - furierovu transformaciju, nakon čega se dobija maseni spektar. Ova metoda je brza, ima visoku rezoluciju, mogućnost određivanja tačnih masa, ali je i jako skupa. U ovakovom instrumentu je moguće i manipulisati jonom, tj. izvršiti njihovu fragmentaciju. Dva najčešća načina fragmentacije su SORI/CID (sustained off-resonance irradiation collision-induced dissociation) i IRMPD (infrared multiple photon dissociation).

Analiza uzorka u ovoj doktorskoj disertaciji je izvršeno na hibridnom Qh-FT/ICR masenom spektrometru (ApexQe, Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA) sa Apollo II elektrosprej jonskim izvorom. Instrument je opremljen magnetom od 7 T. Uzorci su injektirani direktno u jonski izvor putem šprica pri protoku od $2 \mu\text{L min}^{-1}$. Napon kapilare je iznosio 3.7 kV, a temperatura azota 150°C . IRMPD (infrared multiple photon dissociation, IRMPD) disocijacija je izvršena sa CO₂ laserom od 25W (Synrad, Mukilteo, WA, USA) koji radi na 10.6 μm. Energija fotona zračenja je iznosila 80% od pune snage lasera. Vreme ozračivanja je bilo u opsegu od 50 do 80 ms. Pre transfera u ICR ćeliju, joni su akumulirani u heksapol kolizionoj ćeliji, koja ima ulogu linearanog jon trapa u periodu od 0.5-1 s. Selekcija jona je izvršena u kvadripolu sa širokom izolacijom m/z vrednosti (50 Th), dok neki joni od interesa mogu biti analizirani sa užom m/z vrednošću. Svi predstavljeni spektri su prosečne vrednosti 50 signala.

3.2.2.3. GC/MS analiza

Radni rastvori ispitivanih supstrata koncentracije 50.0 mg dm^{-3} (RO16), 30.0 mg dm^{-3} (ranitidin i metamizol) i 10.0 mg dm^{-3} (ciprodinil), koncentracije vodonik-peroksida $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0, ozračivani su UV zračenjem intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ u vremenskom intervalu od 10, 20 i 30 min. Zapremina radnih rastvora je iznosila 1000 dm^3 . Tretirani uzorak zapremine 500 dm^3 je, nakon zakišljavanja sumpornom kiselinom, propušten kroz SPE ketridž HyperSep Retain PEP (200 mg/6 mL , Thermo, USA), prethodno kondicioniran prolaskom 5 cm^3 metanola i 5 cm^3 demi vode. Eluiranje je izvršeno metanolom (3 cm^3), nakon toga je uzorak uparen u struji azota i suvi ostatak rastvoren u heksanu. Snimanje spekata je urađeno na gasnom hromatografu HP6890 (Agilent, USA) sa selektivnim masenim detektorom 5973 i split/splitless injektorom. Razdvajanje je vršeno na kapilarnoj koloni DB-5ms (5%-fenil-95%-metilpolisilosan), dimenzija $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ i debeline filma $0.25 \mu\text{m}$. Zapremina injektiranog uzorka je bila $1 \mu\text{L}$, a injektiranje je izvršeno u splitless modu. Razdvajanje na koloni je izvršeno u programiranom temperaturnom režimu od 60°C (1 min) do 290°C (10 min) sa gradijentom od 10°C/min . Kao noseći gas je korišćen helijum sa protokom od 1.0 mL/min . Identifikacija proizvoda degradacije je izvršena poređenjem eksperimentalno dobijenih masenih spektara sa masenim spektrima iz baze NIST05. U svim slučajevima je slaganje bilo veće od 90%.

3.2.3. Ekotoksikološka analiza

Praćenje promene akutne toksičnosti netretiranih uzoraka i uzoraka tokom tretmana prema luminiscentnoj bakteriji *Vibrio fisheri* (Macherey-Nagel, Germany) je vršeno u skladu sa standarnim protokolom [ISO11348]. Pre analize pH vrednost svih uzoraka je podešena na 7.0 ± 0.2 rastvorom NaOH ili H₂SO₄. Netretiranim uzorcima (0.5 mL), kao i uzorcima u vremenu (0.5 mL) dodato je 0.5 mL bakterijske suspenzije (50%, v/v), a inhibicija svetlosti koju emituju bakterija izmerena je nakon 30 min kontakta. Procenat inhibicije je izračunat na osnovu sledeće jednačine:

$$\text{Inhibicija (\%)} = 100 - 100 \left(\frac{IT_{30}}{KF} \right) IT_0 \quad (3.2-2)$$

gde je IT_0 intenzitet luminiscencije uzorka na početku, IT_{30} intenzitet luminiscencije nakon kontakta od 30 min, KF faktor korekcije. Faktor korekcije je izračunat na osnovu sledeće jednačine:

$$KF = \frac{IC_{30}}{IC_0} \quad (3.2-3)$$

gde je IC_0 intenzitet luminiscencije kontrolnog uzorka na početku i IC_{30} intenzitet luminiscencije kontrolnog uzorka nakon 30 min.

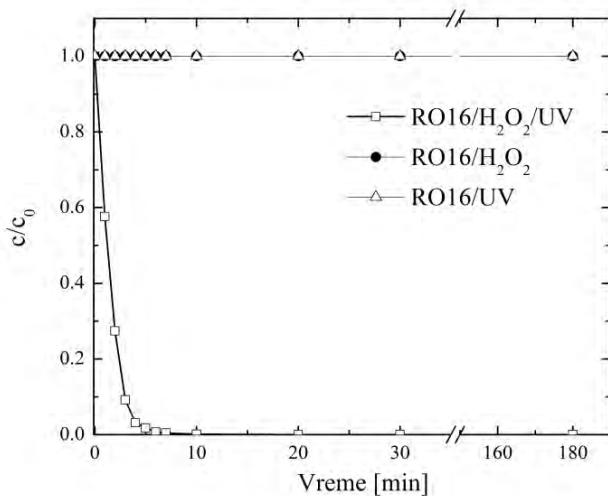
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Degradacija tekstilne azo boje Reactive Orange 16

4.1.1. Optimizacija parametara procesa

4.1.1.1. Preliminarna ispitivanja

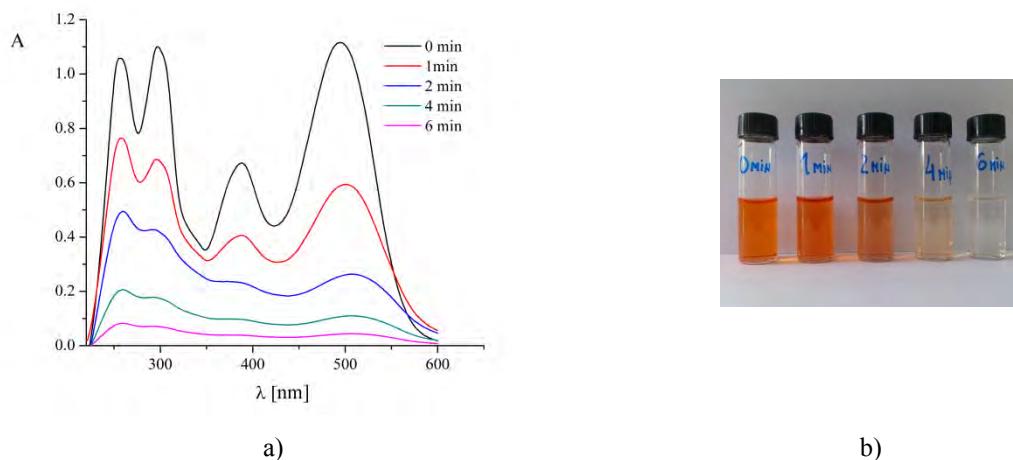
Na početku rada su izvršeni preliminarni eksperimenti u cilju ispitivanja uticaja pojedinih faktora procesa, kao što su: uticaj UV zračenja, uticaj H_2O_2 bez svetlosti i uticaj UV zračenja u prisustvu H_2O_2 . Rastvor boje RO16, početne koncentracije 50.0 mg dm^{-3} , pH 7.0, bio je izložen UV zračenju intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ u periodu od 180 minuta. Inicijalna pH vrednost rastvora RO16 je podešena na 7, bez puferisanja. Rezultati pokazuju da UV zračenje ima veoma mali uticaj na razgradnju RO16, gde je nakon 180 minuta koncentracija boje snižena za svega 4% (slika 4.1-1). Uzorak boje istog sastava tretiran u prisustvu H_2O_2 koncentracije $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, bez UV zračenja (u mraku), pokazuje da nema merljivog uticaja H_2O_2 u ispitivanom periodu. Uzorak RO16 koji je bio izložen UV zračenju intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ u prisustvu H_2O_2 koncentracije $20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ podleže intenzivnoj razgradnji. U periodu od oko 6 min dolazi do potpunog obezbojavanja uzorka (slika 4.1-2b).



Slika 4.1-1 Uticaj UV zračenja, H_2O_2 i $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa na razgradnju boje RO16.
 $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

Tipičan UV-vis spektar azo boje RO16 karakteriše prisustvo dve spektralne trake u vidljivoj oblasti spektra sa apsorpcionim maksimumima na 494 nm i 386 nm, i dve trake u ultraljubičastom delu spektra sa maksimumima na 297 nm i 254 nm. Apsorpcioni maksimumi na 254 nm i 297 nm potiču od $\pi\pi^*$ prelaza u benzenovom i naftelenskom

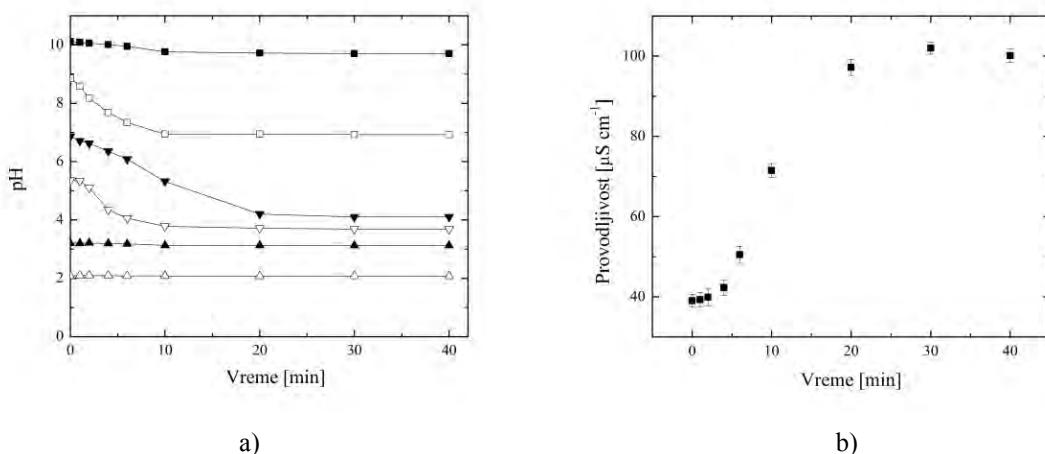
prstenu molekula RO16, respektivno, a smanjenje apsorbance ovih pikova ukazuje da je došlo do degradacije aromatičnog dela molekula [Milosavljević, 1994]. Dve trake u vidljivom delu spektra potiču od $n\pi^*$ prelaza u azo grupi i mogu biti pripisane postojanju dva tautomerna oblika (azo i hidrazo). Apsorpcioni maksimum na 386 nm odgovara azo formi, dok maksimum na 494 nm odgovara hidrazo tautomeru, koji je favorizovan u vodenim rastvorima [Ozen i sar., 2007]. Ova dva tautomerna oblika nastaju kao posledica intramolekulske vodonične veze između kiseonika vezanog za naftalensko jezgro i β -vodonika azo grupe. Smanjenje intenziteta apsorpcionih maksimuma u vidljivom delu spektra ukazuje na to da je došlo do narušavanja strukture glavne hromofore, a samim tim i do obezbojavanja rastvora. Promene u UV-vis spektru azo boje RO16 nastale izlaganjem rastvora boje UV zračenju u prisustvu vodonik-peroksida prikazane su na slici 4.1-2a. Očigledno je da se intenzitet pikova kako u vidljivom delu spektra, tako i u ultraljubičastom, značajno smanjuje sa vremenom izlaganja, dok u spektru nakon 6 min tretmana nema primetnih pikova. Osim toga, primetno je i blago batochromno pomeranje apsorpcionog maksimuma na 494 nm, što je najverovatnije posledica formiranja intermedijera, sličnih struktura kao i RO16, usled napada $\cdot\text{OH}$ radikala.



Slika 4.1-2 UV-vis spektralne promene azo boje RO16 u funkciji vremena tretmana (a), vizuelne promene (b). $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

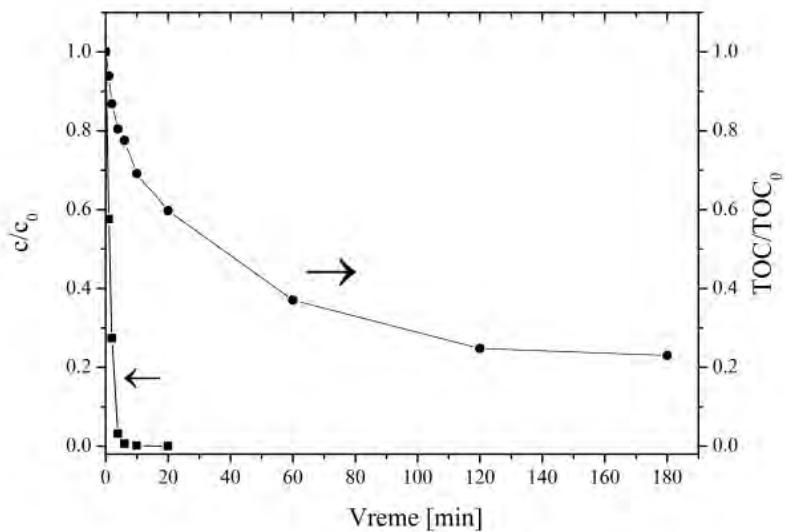
Rezultati promene inicijalne pH vrednosti rastvora boje tokom tretmana (slika 4.1-3a) pokazuju da je nakon 40 min pH vrednost u neutralnoj sredini smanjena sa 6.86 na 4.31, u slabo kiseloj sa 5.36 na 3.69, a u slabo alkalnoj sa 8.86 na 6.92. S druge strane, u jako kiseloj sredini (2.08 i 3.2), kao i u jako alkalnoj, inicijalna pH vrednost ostaje nepromenjena za isto vreme tretmana. Ovakvo ponašanje je verovatno posledica formiranja organskih kiselina kao degradacionih proizvoda, čiji je uticaj na promenu pH vrednosti rastvora izraženiji u neutralnoj, slabo kiseloj i slabo baznoj sredini u poređenju sa jako kiselom i alkalnom sredinom. Sa slike 4.1-3b se uočava da se provodljivost

povećava sa 39.0 na $102.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ tokom tretmana. U prva 4 min tretmana, kada još uvek nije došlo do obezbojavanja, provodljivost neznatno raste sa 39.0 na $42.3 \mu\text{S cm}^{-1}$. Međutim, nakon degradacije glavne hromofore i potpune dekolorizacije uzorka (6 min), uočeno je naglo povećanje provodljivosti, koja dostiže vrednost od $102.0 \mu\text{S cm}^{-1}$ nakon 40 min tretmana. Ovakvo ponašanje se može objasniti formiranjem mineralizacionih proizvoda, što je u skladu sa rezulatatima TOC i IC analize.

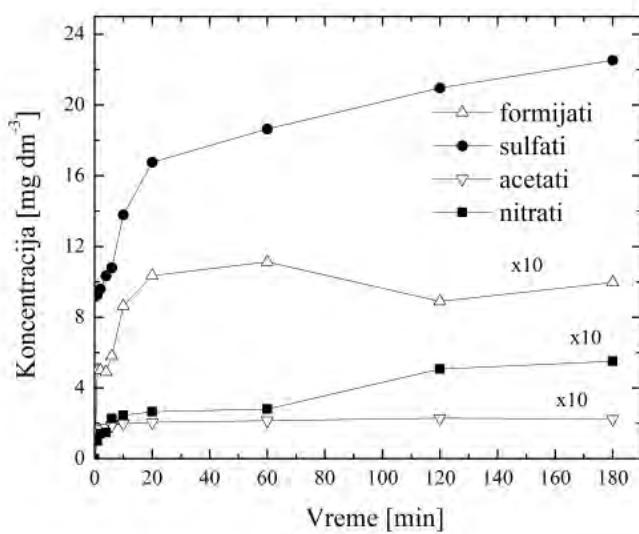


Slika 4.1-3 Promena a) pH i b) provodljivosti tokom UV/ H_2O_2 tretmana azo boje RO16.
 $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Rezultati merenja ukupnog organskog ugljenika (TOC) su potvrđili da je tokom tretmana, pored dekolorizacije, došlo i do određenog stepena mineralizacije (slika 4.1-4a). Uočava se da proces mineralizacije prati drugačiji trend od dekolorizacije i da je za postizanje značajnog stepena mineralizacije potrebno duže vreme tretmana. Naime, u trenutku kada je postignuto potpuno obezbojavanja uzorka (6 min), stepen mineralizacije iznosi 20%, povećava se u toku tretmana i dostiže vrednost od 77% nakon 180 min. Uzrok ovakvom trendu leži u činjenici da tokom tretmana dolazi do pada koncentracije vodonik peroksida jer su tretmani rađeni bez naknadnog dodavanja. Osim toga, kako se reakcija odvija, povećava se i koncentracija nastalih intermedijera, koji takođe pokazuju visoku reaktivnost prema $\cdot\text{OH}$ radikalima. S obzirom da je RO16 organski molekul koji sadrži kovalentno vezane atome sumpora i azota, formiranje jona NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- and SO_4^{2-} kao proizvoda mineralizacije se očekuje. Imajući u vidu činjenicu da je reč o procesu oksidacije, formiranje organskih kiselina malih masa (mravlje, sirćetne, propanske, oksalne) je takođe moguće. Kao što se može videti iz rezultata prikazanih na slici 4.1-4b, sulfati, nitrati, acetati i formijati su identifikovani kao glavni proizvodi mineralizacije u periodu od 180 min. Uočava se da su jedino sulfati detektovani u značajnoj koncentraciji i da njihovo formiranje ima tendenciju rasta. Glavni mineralizacioni proizvod koji sadrži azot je nitrat, pri čemu nitrit i amonijum jon nisu detektovani u značajnoj koncentraciji tokom oksidacije boje.



a)



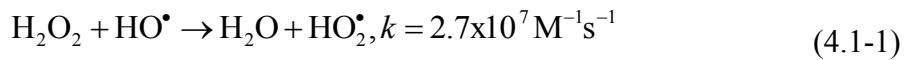
b)

Slika 4.1-4 Promena TOC vrednosti (a) i formiranje mineralizacionih proizvoda (b) tokom UV/H₂O₂ tretmana azo boje RO16. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

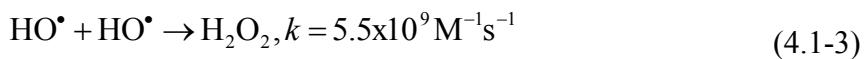
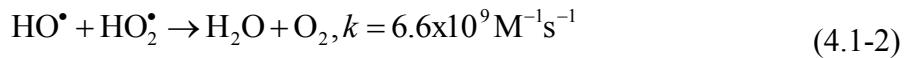
4.1.1.2 . Uticaj inicijalne koncentracije vodonik-peroksida

Koncentracija vodonik peroksida je važan parametar koji utiče na efikasnost uklanjanja organskih jedinjenja UV/H₂O₂ procesom. Zbog niskog molarnog apsorpcionog koeficijenta vodonik peroksida na 254 nm ($18.6-19.6 \text{ dm}^{-3} \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) potreban je višak peroksida da bi se generisali ·OH radikali u dovoljnoj meri. Mnoga istraživanja su

pokazala da u zavisnosti od koncentracije, peroksid može povećati brzinu degradacije organskih jedinjenja ili delovati kao hvatač (engl. scavenger) $\cdot\text{OH}$ radikala [Sadik i sar., 2008; Jiraroj i sar., 2006; Daneshvar i sar., 2004; Ince 1999]. Stoga je neophodno odrediti optimalnu koncentraciju peroksida u cilju postizanja maksimalne efikasnosti procesa. Rezultati uticaja inicijalne koncentracije peroksida (10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 i 100.0 mM) na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 sistemom UV/ H_2O_2 prikazani su na slici 4.1-5. Prividna konstanta brzine reakcije dekolorizacije raste sa 0.142 na 0.331 min^{-1} sa povećanjem koncentracije peroksida sa 10 na 20 mM. Pri niskim inicijalnim koncentracijama peroksida srazmerno je niska i koncentracija generisanih $\cdot\text{OH}$ radikala, što za posledicu ima i smanjenu efikasnost procesa. Sa daljim povećanjem koncentracije peroksida na 40 mM, konstanta brzine reakcije raste, dostiže plato i ostaje nepromenjena. Međutim, konstanta brzine reakcije dekolorizacije se smanjuje ukoliko se koncentracija peroksida poveća sa 40 (0.329 min^{-1}) na 100 mM (0.18 min^{-1}). Kada je inicijalna koncentracija peroksida dovoljno visoka, generisani $\cdot\text{OH}$ radikali uglavnom reaguju sa peroksidom uz formiranje manje reaktivnog hidroperoksi radikala ($\text{HO}_2\cdot$), što je i razlog smanjenja efikasnosti procesa (jednačina 4.1-1).

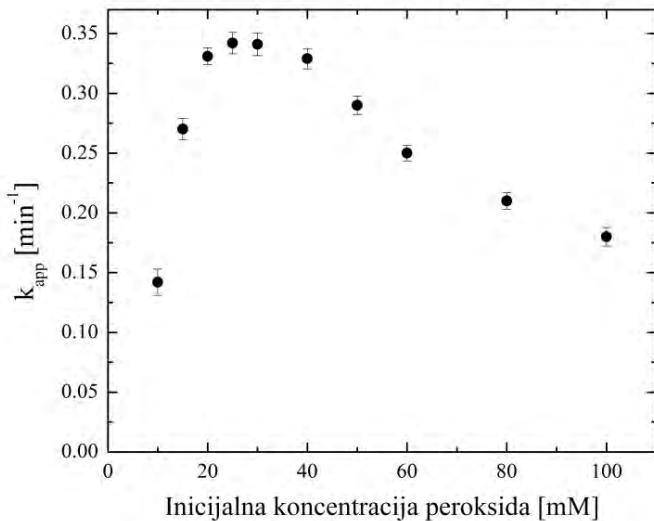


Generisani $\cdot\text{OH}$ radikali mogu reagovati i sa $\text{HO}_2\cdot$ radikalom uz nastajanje vode i kiseonika ili može doći do njihove dimerizacije i formiranja peroksida [Buxton i sar., 1988; Schested i sar., 1968]. Ovo je takođe jedan od razloga smanjenja efektivne koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala za degradaciju boje (jednačina 4.1-2 i 4.1-3).



Dakle, optimalan opseg inicijalne koncentracije peroksida za postizanje maksimalne efikasnosti uklanjanja azo boje RO16 iznosi od 20.0 do 40.0 mM. Ove vrednosti odgovaraju relativnom odnosu početnih molarnih koncentracija peroksida i boje ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{RO16}]_0$) između 246 i 493. Muruganandham i Swaminahan (2004) su utvrdili da je optimalna inicijalna koncentracija peroksida za dekolorizaciju azo boje Reactive Orange 4 u stacionarnim uslovima 20 mM ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{RO4}]_0 = 40$, $c_0(\text{RO4}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 3.0, snaga lampi 64 W). Neamtu je sa sar. (2002) došao do skoro iste optimalne koncentracije peroksida (24.5 mM) za dekolorizaciju tri reaktivne azo boje ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{RR120}]_0 = 360$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{RB5}]_0 = 243$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{RY14}]_0 = 470$). S druge strane, Aleboyeh i sar. (2003) su ispitivali kritičan uticaj koncentracije peroksida na dekolorizaciju tri komercijalne boje (Acid Orange 8, Methyl Orange, Acid Blue 74) u protočnom reaktoru i otkrili da je molski odnos peroksid/bojarazličit za svaku od njih ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{AO8}]_0 = 55$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{MO}]_0 = 65$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{AB74}]_0 = 70$). Rezultati koji su dobijeni u ovom istraživanju, zajedno sa rezultatima drugih studija, su potvrdili značaj

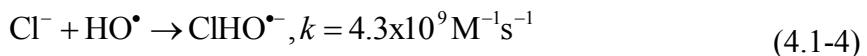
određivanja optimalne koncentracije peroksida za proces UV/H₂O₂ degradacije različitih supstrata, kao i značaj određivanja pri različitim eksperimentalnim uslovima.



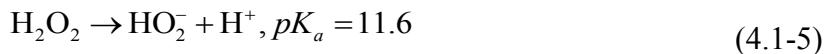
Slika 4.1-5 Uticaj inicijalne koncentracije peroksida na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 sistemom UV/H₂O₂. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja $\pm \text{SD}$).

4.1.1.3 Uticaj inicijalne pH vrednosti

Inicijalna pH vrednosti rastvora je takođe jedan od bitnih parametara koji je potrebno optimizovati tokom primene UV/H₂O₂ procesa, zato što otpadne vode iz tekstilne industrije mogu imati različite pH vrednosti. Uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora na dekolorizaciju azo boje RO16 UV/H₂O₂ procesom ispitana je na sledećim pH vrednostima: 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 i 10.0, pri čemu je početna koncentracija boje iznosila 50.0 mg dm^{-3} , a početna koncentracija peroksida 20.0 mM . Za podešavanje pH vrednosti korišćeni su razblaženi rastvori HCl i NaOH. Rezultati promene konstanti brzine reakcije pseudo-prvog reda u funkciji pH prikazani su na slici 4.1-6. Kao što se može videti, konstanta brzine se značajno povećava sa 0.2 min^{-1} na pH 2.0 na 0.312 min^{-1} na pH 3.0, a zatim neznatno na 0.342 min^{-1} na pH 7.0. Nakon ove vrednosti, dobijeno je smanjenje vrednosti k_{app} na 0.151 min^{-1} sa porastom pH vrednosti na 11.0. U kiseloj sredini, nakon zakišeljavanja rastvora pomoću HCl (uzorci sa inicijalnim pH 2, 3, 4 i 5) raste koncentracija Cl⁻ jona. Ovi anjoni mogu da reaguju sa ·OH radikalima, pri čemu nastaju neorganski radikal anjoni ClOH[·] prema jednačini 4.1-4, koji su manje reaktivni od ·OH radikala, stoga se pretpostavlja da ne igraju značajnu ulogu u razgradnji RO16 (u poglavlju 4.1.2 prikazani su rezultati detaljnog proučavanja uticaja hloridnih anjona).



Smanjenje prividne konstante brzine reakcije psedo-prvog reda u alkalnoj sredini je, najverovatnije, posledica nekoliko razloga. Najpre, pri povećanju pH rastvora raste i koncentracija konjugovane baze HO_2^- vodonik peroksida (jednačina 4.1-5).



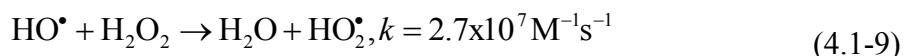
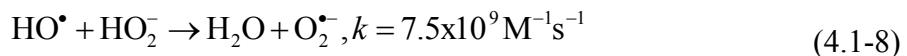
HO_2^- ion intenzivnije apsorbuje zračenje od peroksida na 254 nm što bi trebalo da dovede do povećanja koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala (jednačina 4.1-6).



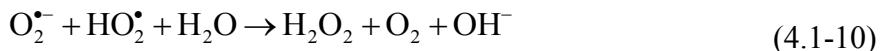
Međutim, anjon HO_2^- reaguje i sa nedisosovanim molekulom vodonik-peroksida u skladu sa jednačinom 4.7 uz formiranje molekulskog kiseonika i vode umesto $\cdot\text{OH}$ radikala pod dejstvom UV zračenja [Legrini i sar., 1993]. Zbog toga je koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala prisutna u rastvoru u alkalnoj sredini niža od njegove koncentracije u neutralnoj sredini.



Osim toga, deaktivacija $\cdot\text{OH}$ radikala je značajnija u alkalnoj sredini. Reakcija $\cdot\text{OH}$ radikala sa HO_2^- je oko 100 puta brža od reakcije sa peroksidom (jednačina 4.1-8 i 4.1-9).



Reaktivnost radikala $\text{O}_2^{\bullet-}$ i HO_2^\bullet sa organskim polutantima je manja od reaktivnosti $\cdot\text{OH}$ radikala. Ovi radikali prvenstveno učestvuju u reakciji disproporcije uz formiranje vodonik peroksida i kiseonika (jednačina 4.1-10).

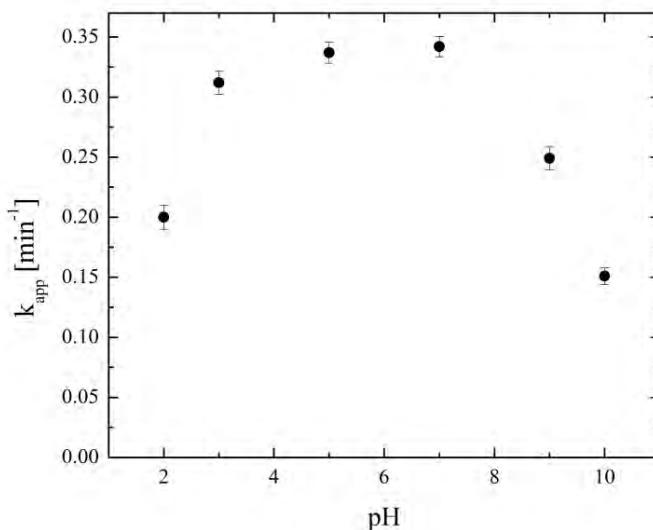


S druge strane, brzina samo-dekompozicije peroksida, koja zavisi od pH vrednosti, delimično doprinosi smanjenju vrednosti k_{app} u alkalnoj sredini (jednačina 4.1-11).



Chu (2001) je utvrdio da su konstante brzine reakcije samo-dekompozicije peroksida $2.29 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ i $7.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ na pH 7.0 i 10.5, respektivno. Poređenjem rezultata fotodekompozicije peroksida i samo-dekompozicije u alkalnoj sredini, Chu (2001) je zaključio da je smanjenje koncentracije peroksida u alkalnoj sredini u značajnoj meri izazvano njegovom samo-dekompozicijom.

Predloženi putevi razlaganja peroksida u alkalnoj sredini, prvi, koji vodi do formiranja HO_2^- anjona i drugi, koji uključuje samo-dekompoziciju peroksida uz formiranje vode i kiseonika, mogu da se odvijaju istovremeno, što dovodi do smanjenja koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala, a samim tim i smanjenja brzine dekolorizacije boje.

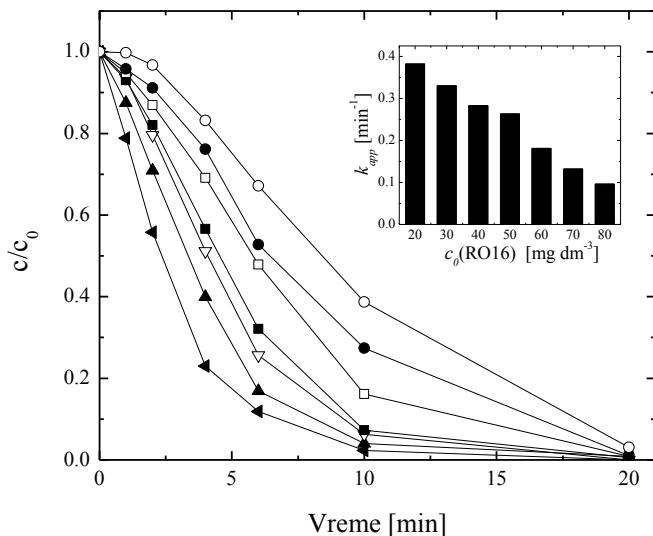


Slika 4.1-6 Uticaj pH vrednosti na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja $\pm \text{SD}$).

Važno je i napomenuti da pH vrednosti u kupatilima za bojenje raktivnim bojama zavise od vrste vlakana koja se boje, pa se tako, bojenje celuloznih vlakana vrši u alkalnim kupatilima, dok su kupatila za bojenje vune kisela. Prikazani rezultati pokazuju da je efikasnost uklanjanja azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom najveća u neutralnoj sredini. Stoga je poželjno neutralisati otpadne vode pre tretmana, ukoliko nisu odgovarajuće pH vrednosti, u cilju postizanja maksimalne efikasnosti procesa.

4.1.1.4 Uticaj koncentracije boje

Uticaj početne koncentracije boje na efikasnost njene dekolorizacije je ispitana u opsegu koncentracija od 20.0 do 80.0 mg dm⁻³, a rezultati su prikazani na slici 4.1-7. Uočava se da povećanje koncentracije boje dovodi do skoro linearog pada konstanti brzine reakcije dekolorizacije. Prividna konstanta brzine reakcije se smanjila sa 0.382 na 0.096 min⁻¹ sa povećanjem koncentracije boje od 10.0 na 80.0 mg dm⁻³. Pri visokim koncentracijama boje, UV zračenje je većim delom apsorbovano od strane samih molekula boje, umesto od peroksida, zbog visokog molarnog ekstinkcionog koeficijenta boje na 253.7 nm. Dakle, molekuli boje deluju kao neka vrsta unutrašnjeg štita prema UV zračenju, što dovodi do inhibicije procesa fotolize vodonik peroksida. Ono što je očigledno jeste da sa porastom inicijalne koncentracije boje srazmerno raste i koncentracija uklonjenje boje.

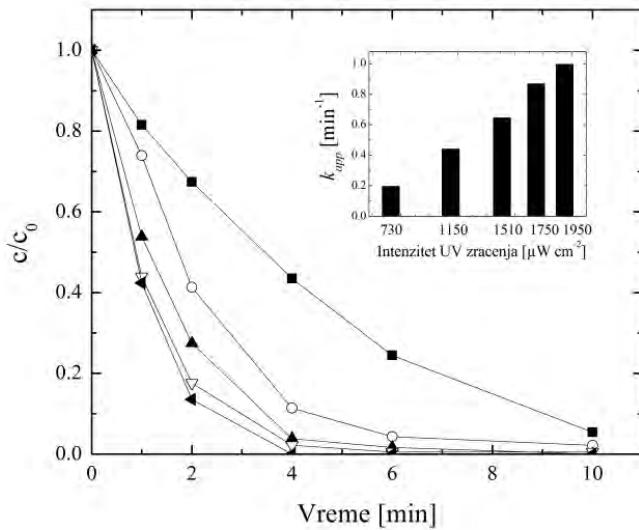


Slika 4.1-7 Uticaj inicijalne koncentracije azo boje RO16 na efikasnost njene dekolorizacije UV/H₂O₂ procesom (umetnuti grafik: uticaj inicijalne koncentracije boje na konstantu brzine reakcije dekolorizacije). Inicijalna koncentracija boje (mg dm⁻³): 20 (◀), 30 (▲), 40 (▽), 50 (■), 60 (□), 70 (●), 80 (○), $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

4.1.1.5 Uticaj intenziteta zračenja

U cilju ispitivanja uticaja intenziteta UV zračenja na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16, uzorci boje su tretirani zračenjem intenziteta od $730 \mu\text{W sm}^{-2}$ do $1950 \mu\text{W sm}^{-2}$. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.1-8. Očigledno je da se konstanta brzine reakcije dekolorizacije povećava linearno sa povećanjem intenziteta zračenja (slika 4.1-8, umetnuti grafik). Ovakav efekat je očekivan zbog činjenice da je fotodisocijacija peroksida inicirana

apsorpcijom UV zračenja, pri čemu se sa povećanjem intenziteta zračenja povećava koncentracija generisanih $\cdot\text{OH}$ radikala.



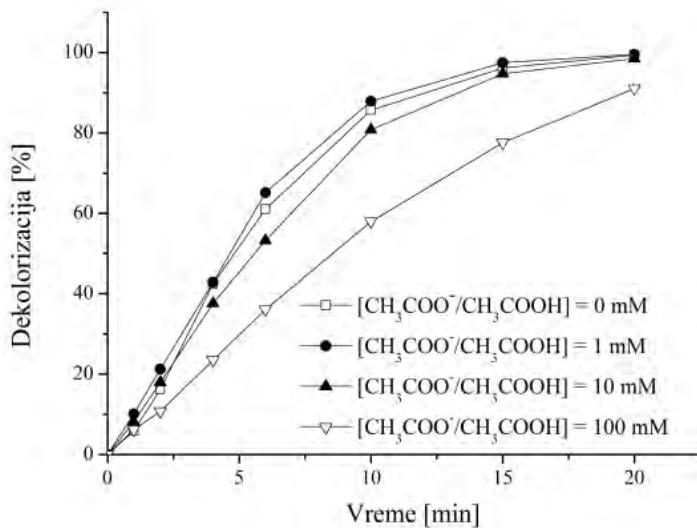
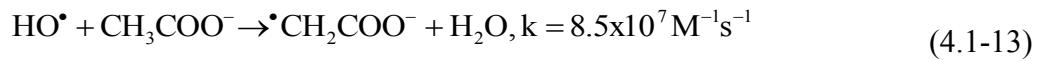
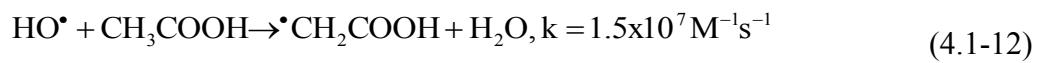
Slika 4.1-8 Uticaj intenziteta UV zračenja na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom (umetnuti grafik: uticaj intenziteta zračenja na konstantu brzine reakcije dekolorizacije). $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja: $730 \mu\text{W cm}^{-2}$ (■), $1150 \mu\text{W cm}^{-2}$ (○), $1510 \mu\text{W cm}^{-2}$ (▲), $1750 \mu\text{W cm}^{-2}$ (▽), $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ (◀), $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

4.1.2. Uticaj organskih i neorganskih anjona

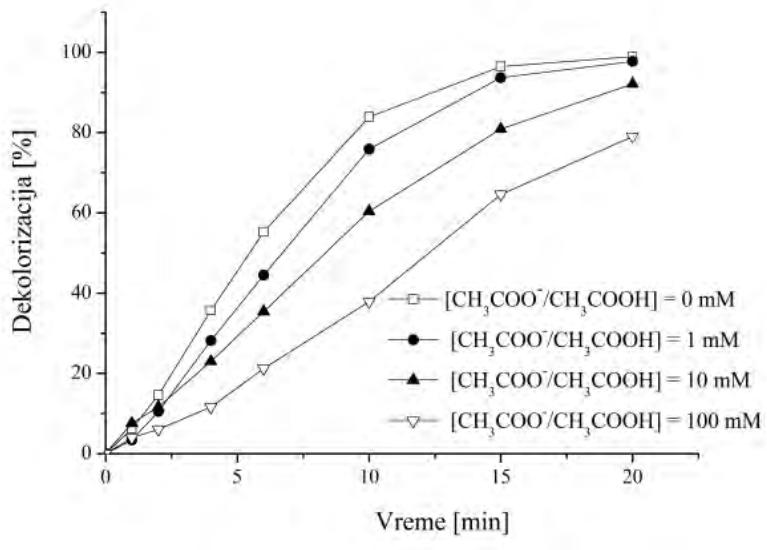
4.1.2.1. Uticaj acetata, formijata i propanata

Tokom tri uobičajena koraka bojenja u tekstilnoj industriji (predtretman, bojenje, ispiranje nakon bojenja), u kupatilo za bojenje se dodaju razne soli kako bi se povećala iscrpljenost boje iz kupatila i postojanost boje. Kod bojenja pamučnih vlakana, reakcija između boje i celuloze se odvija na visokim pH vrednostima. Nakon toga, posebno u slučaju bojenja vinilsulfonskim reaktivnim bojama, a zbog njihove slabe postojanosti prema pranju, dolazi do neutralizacije. U ove svrhe se najčešće dodaju velike količine sirćetne kiseljne. Pored toga, kao što je ranije napomenuto, sirćetna kiselina je jedan od degradacionih proizvoda azo boje RO16. Stoga je ispitivan uticaj različitih koncentracija sirćetne kiseljne (1.0, 10.0 i 100.0 mM) na brzinu dekolorizacije azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom pri inicijalnim pH vrednostima 3.0 i 9.0. Rezultati prikazani na slici 4.1-9 pokazuju da prisustvo jona $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ značajno utiče na dekolorizaciju azo boje RO16 na obe ispitivane inicijalne pH vrednosti. Sa povećanjem koncentracije $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ jona sa 1 na 100 mmol dm^{-3} , k_{app} opada sa 0.221 min^{-1} na 0.099 min^{-1} na pH 3.0, dok je na pH 9.0 dobijeno smanjenje k_{app} sa 0.195 min^{-1} na 0.057 min^{-1} . Drugim rečima, odnos k_{app} u prisustvu kiseljne

(100.0 mmol dm⁻³) u poređenju sa vrednošću u odsustvu kiseline (k_{app}/k_{app0}) iznosi 0.44 i 0,29 na pH 3 i pH 9, respektivno. Imajući u vidu dijagram distribucije jonskih vrsta sirćetne kiseline (pKa 4.76) u funkciji pH vrednosti, dominantniji oblik na pH 3.0 je protonovani oblik CH₃COOH, dok je na pH 9.0 dominantan deprotonovani oblik sirćetne kiseline CH₃COO⁻. Očigledno je da oba oblikapokazuju inhibitorni uticaj na brzinu uklanjanja boje RO16, s tim da je veći pad k_{app} vrednosti dobijen na pH 9.0 u poređenju sa istim na pH 3.0. Dakle, uticaj CH₃COO⁻ jona na brzinu dekolorizacije azo boje RO16 je značajniji, gdeprocenat dekolorizacije u prisustvu 100.0 mmol dm⁻³ CH₃COO⁻/CH₃COOH nakon 20 min tretmana iznosi 79.02% na pH 9.0 u poređenju sa 91.06% na pH 3.0. Prisustvo jona CH₃COO⁻/CH₃COOH dovodi do kompeticije sa molekulima boje za reakciju sa ·OH radikalima. Takođe, sa povećanjem koncentracije CH₃COO⁻/CH₃COOH jona smanjuje se efektivna koncentracija ·OH radikala, a kao posledica toga, opada brzina degradacije ciljanog molekula. S obzirom da je konstanta brzine reakcije ·OH radikala sa deprotonovanim oblikom CH₃COO⁻ ($k = 8.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) veća od konstante brzine reakcije ·OH radikala sa protonovanim oblikom CH₃COOH ($k = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [Criquet i Vel Leitner, 2009], očekivano je da će prisustvo forme CH₃COO⁻ nešto više smanjiti brzinu dekolorizacije azo boje RO16.



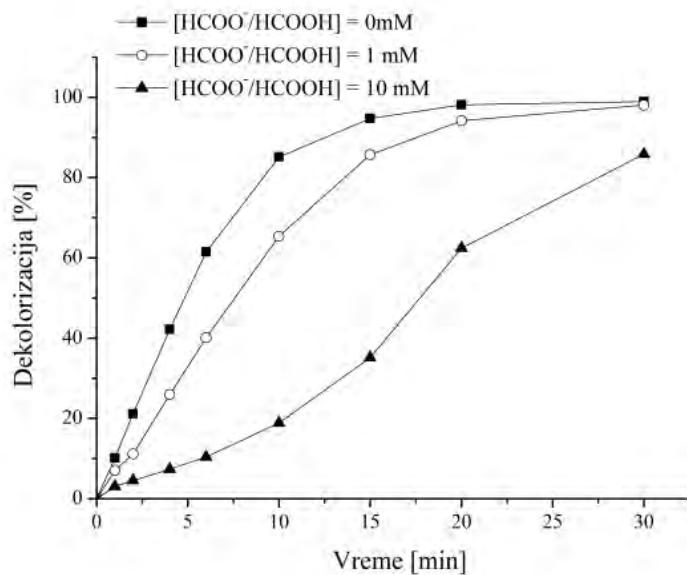
a)



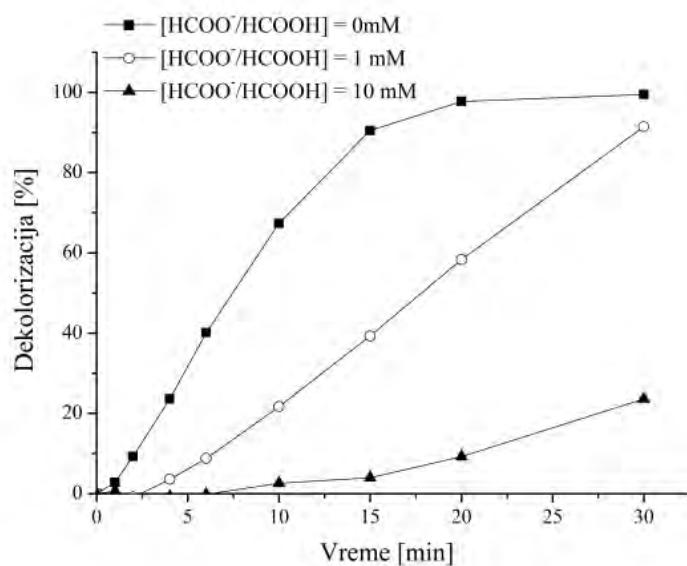
b)

Slika 4.1-9 Uticaj $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, a) pH 3.0 ± 0.2 , b) pH 9.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Druge organske kiseline niskih molekulskih masa koje mogu nastati tokom oksidacije, takođe mogu uticati na proces potpune mineralizacije azo boje RO16. Zbog toga je ispitana uticaj mravlje kiseline, detektovane kao mineralizacioni proizvod u slučaju azo boje RO16, kao i uticaj propanske kiseline, koja nije detektovana u ovom slučaju, ali je detektovana u studijama drugih autora. Ispitivan je uticaj dve početne koncentracije mravlje i propanske kiseline (1.0 i 10.0 mM) na dve početne pH vrednosti (3.0 i 9.0). S obzirom da su pKa vrednosti mravlje i propanske kiseline 3.75 i 4.87, respektivno, pri primjenjenim eksperimentalnim uslovima, ove kiseline prisutne u protonovanom (pH 3.0) i deprotonovanom obliku (pH 9.0). Rezultati prikazani na slici 4.1-10 i 4.1-11 pokazuju da je u prisustvu ovih kiselina dobijen sličan trend inhibicije kao i prisustvu sirćetne kiseline.

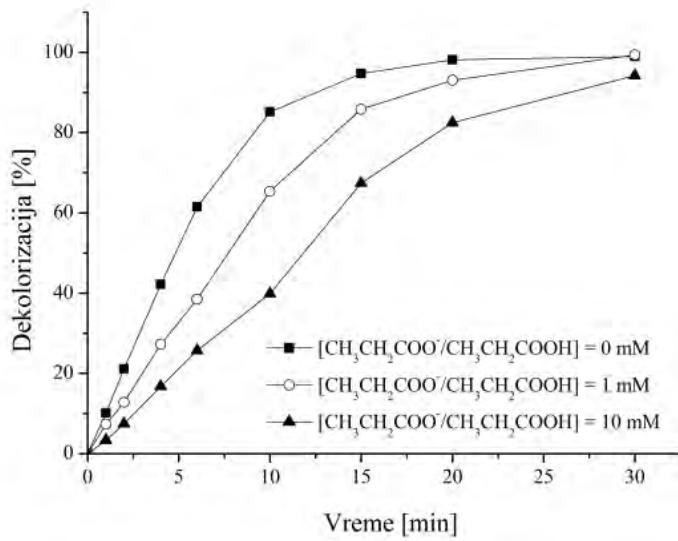


a)

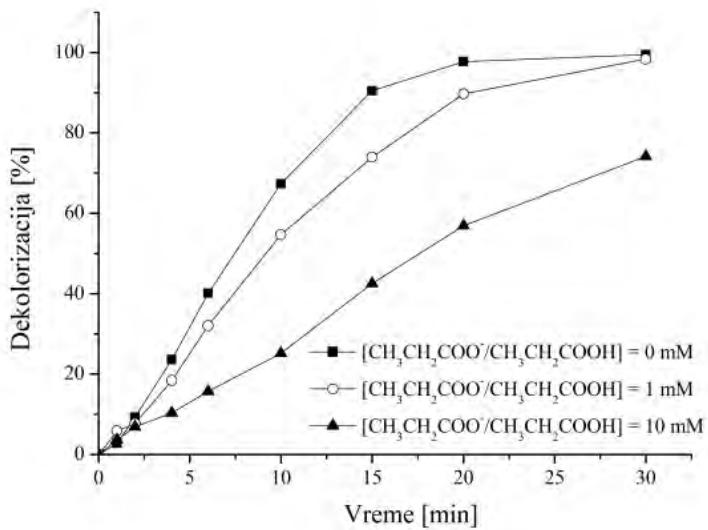


b)

Slika 4.1-10 Uticaj $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, a) $\text{pH } 3.0 \pm 0.2$, b) $\text{pH } 9.0 \pm 0.2$, Intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.



a)

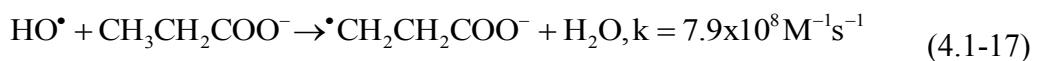
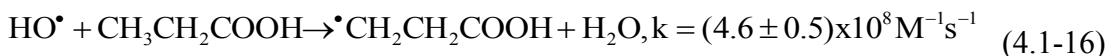
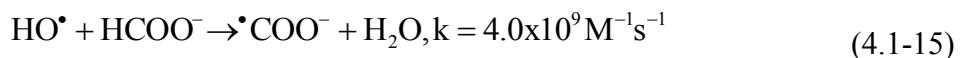
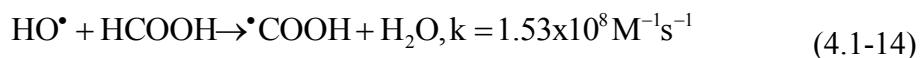


b)

Slika 4.1-11 Uticaj $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 UV/ H_2O_2 procesom. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, a) pH 3.0 ± 0.2 , b) pH 9.0 ± 0.2 , Intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

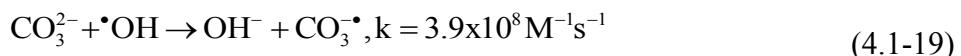
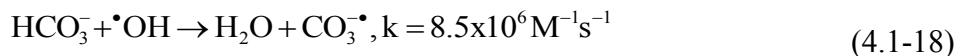
Efikasnost dekolorizacije RO16 se smanjila nakon tretmana od 20 min na pH 3.0 sa 99.36% na 62.41% i 82.49% u prisustvu 10.0 mM mravlje i propanske kiseline, respektivno. S druge strane, inhibicija dekolorizacije je izraženija na pH 9.0, pri čemu je ostvareno smanjenje procenta obezbojavanja, posle istog perioda, sa 98.94% na 9.19% i

56.94% u prisustvu 10.0 mM mravlje i propanske kiseline, respektivno. Na osnovu prikazanih rezulata očigledno je da procent dekolorizacije ispitivanih karboksilnih kiselina zavisi od toga da li je karboksilna grupa u protonovanom ili disosovanom obliku. Poređenjem konstanti brzine dekolorizacije i procenta dekolorizacije dobijen je sledeći redosled inhibitornog delovanja ispitivanih anjona na pH 9.0: formijati > propanati > acetati, što je u skladu sa konstantama brzine reakcija $\cdot\text{OH}$ radikala i odgovarajućih anjona (jednačina 4.1-13, 4.1-15, 4.1-17). Međutim, redosled ihibicije na pH 3.0 nije u skladu sa konstantama brzine reakcija $\cdot\text{OH}$ radikala i ispitivanih kiselina i smanjuje se u sledećem nizu propanska > mravlja >sirćetna kiselina (jednačina 4.1-12, 4.1-14, 4.1-16) [Dorfman i Adams, 1973].



4.1.2.2 Uticaj neorganskih anjona

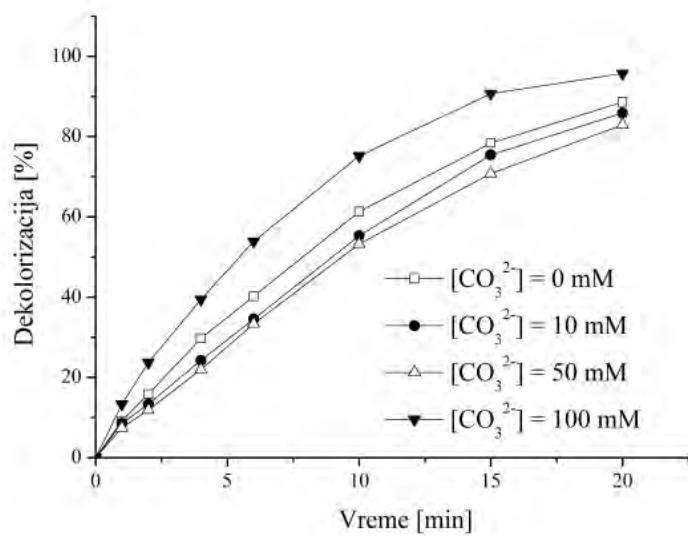
Mnogi neorganski anjoni kao što su CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Cl^- mogu biti prisutni u efluentima iz tekstilne industrije, a samim tim, imati značajan uticaj na uklanjanje organskih polutanata unapređenim procesima oksidacije [De Laat i sar., 2004; Alshamsi i sar., 2007; Yang i sar., 2010; Ashraf i sar., 2006]. Od svih navedenih jona uticaj karbonata i bikarbonata je najviše proučavan iz razloga što mogu biti prisutni u značajnim koncentracijama kako u površinskim tako i u otpadnim vodama. Skavenging efekat karbonata i bikarbonata je objašnjen u literaturi [Muruganandham i Swaminathan, 2004; Daneshvar i sar., 2007]. S druge strane, u reakciji karbonata i bikarbonata sa $\cdot\text{OH}$ radikalima nastaju karbonatni radikali, kao što je prikazano reakcijama:



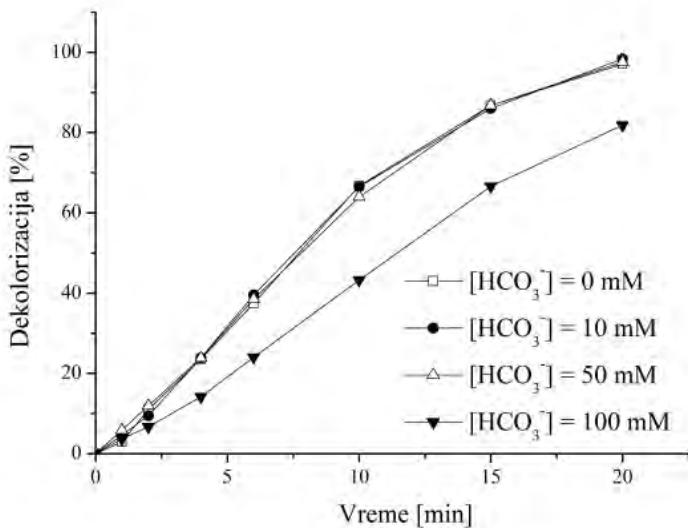
Karbonatni radikali poseduju značajnu i selektivnu reaktivnost prema organskim jedinjenjima, visok oksidacioni potencijal i duže vreme poluraspada od $\cdot\text{OH}$ radikala, tako da mogu učestvovati u procesu degradacije [Cope i sar., 1973]. Canonica i sar. (2005) su

pokazali da reakcije karbonatnog radikala sa konstantama brzine reakcije drugog reda od 4×10^6 do $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ mogu biti od značaja tokom transformacije organskih polutanata. Mazellier isar. (2002) su utvrdili da kada je tokom UV/H₂O₂ tretmana početna koncentracija karbonata dovoljno visoka, eliminacija fungicida carbendazima karbonatnim radikalom postaje glavni put njegove transformacije. Takođe, Mazellier isar. (2007) su pokazali da iako je karbonatni radikal oko 1000 puta manje reaktivan od ·OH radikala, može biti značajan izvor transformacije polutanata i dodatni put koji uključuje karbonatne radikale mora biti uzet u obzir kako tokom praćenja degradacionih procesa u prirodnim, tako i tokom tretmana otpadnih voda. Dakle, očekuje se da će karbonatni i bikarbonatni anjoni prisutni u UV/H₂O₂ procesima za tretman voda imati dvostruku ulogu. Naime, oni će, ili smanjiti brzinu degradacije, usled dobro poznatog efekta hvatanja ·OH radikala, ili pozitivno uticati na proces degradacije, putem formiranja karbonatnih radikala.

U cilju ispitivanja uticaja ovih jona na efikasnost degradacije azo boje RO16, tretiran je rastvor boje u prisustvu različitih koncentracija jona (10.0, 50.0 i 100.0 mM), uz zadržavanje ostalih promenljivih konstantnim. Ispitivanje je sprovedeno na inicijalnim pH vrednostima pri kojima su ova dva jona dominatni oblici u rastvoru, a to su pH vrednosti 8.0 i 11.0. Kao što se može videti iz rezultata prikazanih na slici 4.1-12a, povećanje koncentracije bikarbonata sa 10.0 na 50.0 mM nije imalo merljive efekte na proces dekolorizacije, dok je sa daljim povećanjem koncentracije bikarbonata na 100.0 mM, efikasnost dekolorizacije smanjena za oko 10%. S druge strane, uticaj karbonata na efikasnost dekolorizacije pokazuje drugačiji trend (slika 4.1-12b). Neznatan pad procenta dekolorizacije sa 88.61% na 82.91% je dobijen sa porastom koncentracije karbonata do 50.0 mM. Međutim, kada je koncentracija karbonata dodatno povećana na 100.0 mM, efikasnost dekolorizacije je dostigla vrednost od 93.2%, što je veće od vrednosti dobijene u odsustvu karbonata. Zanemarljiv inhibitorni uticaj bikarbonata pri nižim ispitivanim koncentracijama (10.0 i 50.0 mM) u poređenju sa karbonatima se verovatno može pripisati činjenici da je bikarbonat oko 45 puta manje reaktivan prema ·OH radikalima od karbonata i stoga slabiji hvatač. Drugim rečima, potrebno je da bikarbonati budu prisutni u većoj koncentraciji da bi scavenging efekat došao do izražaja. Suprotno, značajan inhibitorni efekat kod eksperimenata sa nižim ispitivanim koncentracijama karbonata može biti pripisan boljoj sposobnosti ovih anjona da deluju kao skupljači ·OH radikala. S obzirom da je formiranje karbonatnih radikala favorizovano u prisustvu karbonatnog anjona, veća količina će verovatno biti formirana u prisustvu karbonata, nego u prisustvu bikarbonata, pri istoj ispitivanoj koncentraciji karbonata i bikarbonata (100.0 mM). Karbonatni radikali, ukoliko su prisutni u značajnoj koncentraciji, verovatno mogu da deluju kao selektivni oksidansi ispitivane boje, pa je stoga i blagi porast efikasnosti dekolorizacije u ovom slučaju opravdan.



a)



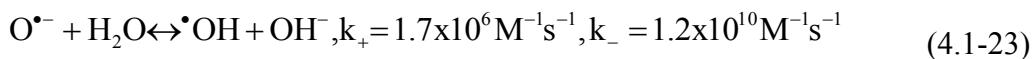
b)

Slika 4.1-12 Uticaj a) karbonata i b) bikarbonata na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 sistemom UV/H₂O₂. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, Intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

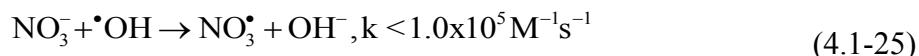
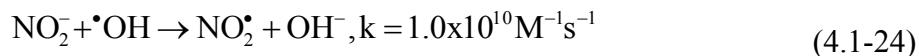
Poznato je da nitrati pod dejstvom sunčevog zračenja generišu $\cdot\text{OH}$ radikale i ova reakcija je glavni izvor $\cdot\text{OH}$ radikalata u prirodnim vodama [Zepp i sar., 1987; Brezonik i sar., 1998]. Sumarna reakcija fotolize nitrata može biti predstavljena na sledeći način [Mack i sar., 1999]:



Hidroksi radikali nastaju usled brzog protonovanja $\text{O}^\cdot-$ nastalog fotolizom nitrita (reakcije)

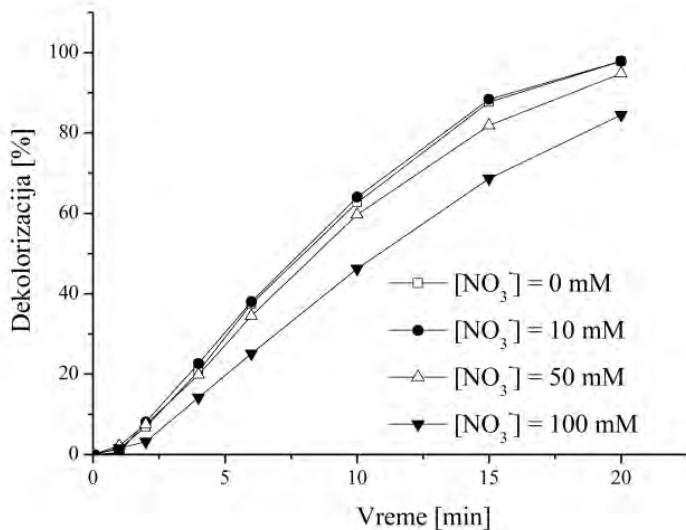


Osim toga, u literaturi se navodi da su nitriti efikasni hvatači $\cdot\text{OH}$ radikalata ($k = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) za razliku od nitrata koji nisu toliko efikasni ($k < 1.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a samim tim mogu negativno da utiču na UV/ H_2O_2 tretman, posebno u vodama bogatim nitratima.



Dekolorizacija azo boje RO16 praćena je u prisustvu tri različite koncentracije nitrata 10.0, 50.0 i 100.0 mM. Kao što je prikazano na slici 4.1-13, oko 98% boje početne koncentracije 50 mg dm⁻³ je uklonjeno u odsustvu nitrata, dok je u prisustvu 10.0, 50.0 i 100.0 mM nitrata, procenat uklanjanja nakon 20 min tretmana iznosio 98%, 94.8% i 84.8%, respektivno. Osim toga, utvrđeno je da konstanta brzine dekolorizacije ostaje skoro nepromenjena sa povećanjem koncentracije nitrata do 10.0 mM (0.235 min^{-1}), smanjuje se na 0.195 min^{-1} kada se koncentracija nitrata poveća na 50.0 mM, dok je značajno smanjenje na 0.133 min^{-1} dobijeno pri povećanju koncentracije nitrata na 100.0 mM. Očigledno je da prisustvo nitrata inhibira efikasnost uklanjanja azo boje RO16. Inhibicija favorizovana u prisustvu većih koncentracija nitrata, što je verovatno posledica činjenice da nitratni anjon, uglavnom deluje kao hvatač $\cdot\text{OH}$ radikalata pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima. Takođe, iako nitrati imaju vrlo nizak molarni apsorpcioni koeficijent na 254 nm ($3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mogu u izvesnoj meri da deluju kao unutrašnji filter, smanjujući frakciju UV zračenja koju apsorbuje vodonik peroksid, a samim tim i da inhibiraju degradaciju organskih polutanata tokom UV/ H_2O_2 tretmana. Bedzka i sar. (2010) su objavili da prisustvo nitrata ima neutralan uticaj na degradaciju n-butilparabena

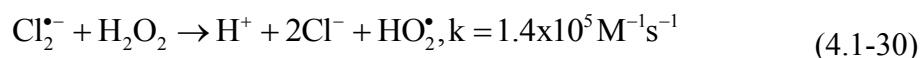
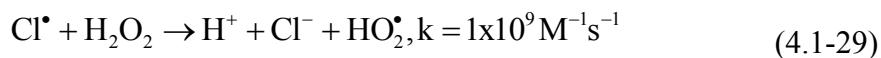
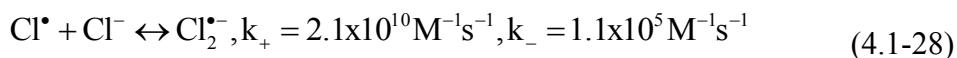
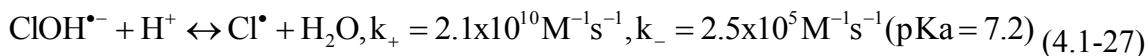
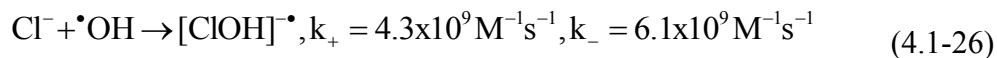
u UV/H₂O₂ sistemu: fotoliza ovih jona nije dovela do povećanja koncentracije ·OH radikala, a oni nisu delovali ni kao hvatači ·OH radikala. Nasuprot ovim rezultatima, Jacobs i sar. (2012) su pokazali da prisustvo nitrata povećava fotodegradaciju kafeina pod dejstvom simulirane sunčeve svetlosti i istakli ulogu nitrata kao fotosenzitizera. U studiji objavljenoj nedavno [Kalsoom i sar., 2012], ostvareno je blago povećanje procenta dekolorizacije boje Remaozol Turquoise Blue u prisustvu nitrata.



Slika 4.1-13 Uticaj nitrata na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 sistemom UV/H₂O₂. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, Intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

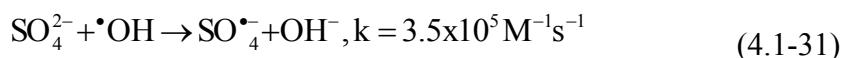
Mnogi autori su ukazali na negativan uticaj hlorida na unapređene oksidacione procese putem hvatanja slobodnih ·OH radikala [Afzal i sar., 2012; Sokmen i sar., 2002; Rao i Chu 2010]. Gultekin i Ince (2004) su došli do rezultata da degradacija azo boje C. I. Reactive Red 141 značajno opada u prisustvu hlorida do koncentracije 1250 mM, dok dalje povećanje koncentracije hlorida do 2500 mM nije uticalo na degradaciju. Istraživanja sprovedena nedavno su pokazala da je moguć i pozitivan uticaj hlorida na proces degradacije. Grebel i sar. (2010) su ispitivali uticaj halogenih jona na degradaciju organskih polutanata i zaključili da halidi hvatanjem ·OH radikala prevode neselektivne ·OH radikale u selektivnije radikale tj. reaktivne vrste halogena (engl. reactive halogen species RHS), pri čemu su jedinjenja sa elektron donorskim mestima posebno osetljiva na njihov napad. Osim toga, Wang i sar. (2011) su ispitivali ulogu hloridnih jona prilikom dekolorizacije azo boje u sistemu Co/peroksimonosulfat (Co/PMS) i istakli da je značajno smanjenje dekolorizacije primećeno sa dodavanjem hlorida od 0.05 do 10 mM, dok je dalji dodatak hlorida do 50 mM ubrzao proces dekolorizacije. Uticaj hlorida na efikasnost degradacije azo boje RO16 ispitivan je pri koncentraciji hlorida 10.0, 50.0 i 100.0 mM, a rezultati su prikazani na slici 4.1-14. Rezultati pokazuju da prisustvo hlorida dovodi do

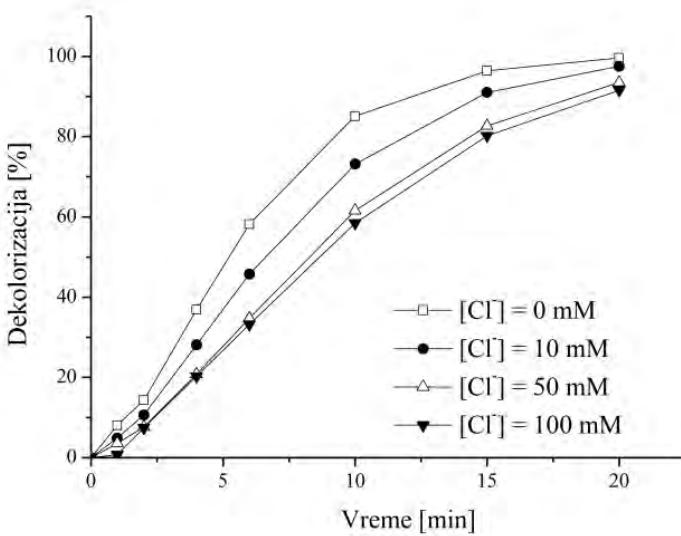
smanjenja konstante brzine reakcije dekolorizacije sa 0.224 min^{-1} (bez hlorida) na 0.161 min^{-1} , 0.117 min^{-1} , 0.109 min^{-1} u prisustvu 10.0, 50.0 i 10.00 mM hlorida, respektivno. Uočava se da iako povećanje koncentracije hlorida na 50.0 mM primetno smanjuje konstantu brzine dekolorizacije k_{app} , dalje povećanje koncentracije hlorida za dva puta dovodi do neznatnog pada k_{app} . Tokom fotohemijskih reakcija, moguća je transformacija hlorida do hipohloritnog radikala (ClHO^\bullet), atoma hlora (Cl^\bullet) i dihlor anjon radikala (Cl_2^\bullet), kao što je predstavljeno jednačinama [Jayson sar., 1973]:



Nastali hloridni atom (Cl^\bullet), sa skoro istim konstantama brzine reakcije sa organskim polutantima kao i $\cdot\text{OH}$ radikal, je u stanju da efikasno oksiduje organska jedinjenja, dok je dihlor anjon radikala (Cl_2^\bullet) manje reaktivan od $\cdot\text{OH}$ radikala [Martire i sar., 2001]. Očigledno je pri nižim ispitivanim koncentracijama hlorida, efekat hvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala dominantan u slučaju dekolorizacije azo boje RO16, dok se u prisustvu visokih koncentracija hlorida verovatno formiraju, u većoj meri, i drugi intermedijarni radikali ($\text{Cl}^\bullet, \text{Cl}_2^\bullet$) koji mogu učestvovati u dekolorizaciji ispitivane boje.

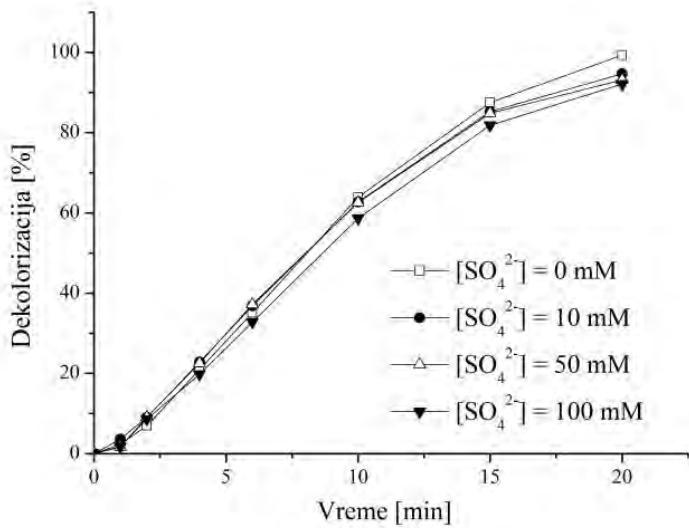
Rezultati prikazani na slici 4.1-15 pokazuju da prisustvo sulfata nema značajan uticaj na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima. Naime, male promene procenta dekolorizacije sa 99.32% na 94.69%, 93.13% i 92.12% su dobijene nakon tretmana od 20 min u prisustvu 10, 50 i 100 mM sulfata, respektivno. Pored toga, zabeležen je i neznatan pad konstante brzine dekolorizacije sa 0.245 min^{-1} (bez sulfata) na 0.227 min^{-1} u prisustvu 100 mM sulfata. Sulfati reaguju sa $\cdot\text{OH}$ radikalima prema jednačini 4.31, pri čemu je konstanta brzine ove reakcije $3.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.





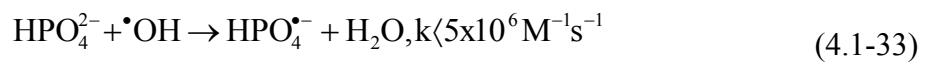
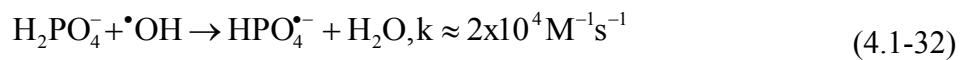
Slika 4.1-14 Uticaj hlorida na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 UV/H₂O₂ procesom. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, Intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

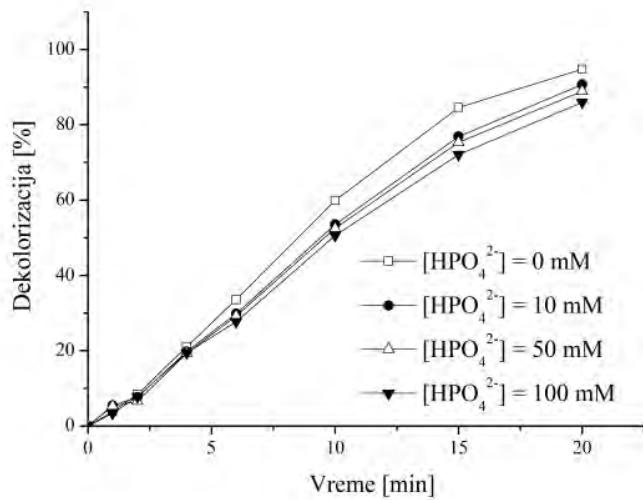
Nastali sulfatni radikali su jaki oksidansi sa redoks potencijalom od 2.5 – 3.1 V, sličnom redoks potencijalu 'OH radikala [Neta i sar., 1988]. Rezultati dosadašnjih istraživanja su pokazali da se oksidacioni procesi zasnovani na formiranju sulfatnog radikala, u kojima se obično persulfat i peroksimonosulfat koriste kao oksidansi, mogu uspešno primeniti u cilju degradacije teško biorazgradivih polutanata [Huang i sar., 2010; Sun i sar., 2009; Li i sar., 2009]. Očigledno je da u slučaju dekolorizacije azo boje RO16 u prisustvu sulfata, dolazi do kompeticije reakcije hvatanja 'OH radikala i reakcije formiranja sulfatnog radikala, što dovodi do neznatne promene efikasnosti dekolorizacije zbog činjenice da i formirani sulfatni radikali, zajedno sa 'OH radikalima, mogu učestvovati u procesu dekolorizacije.



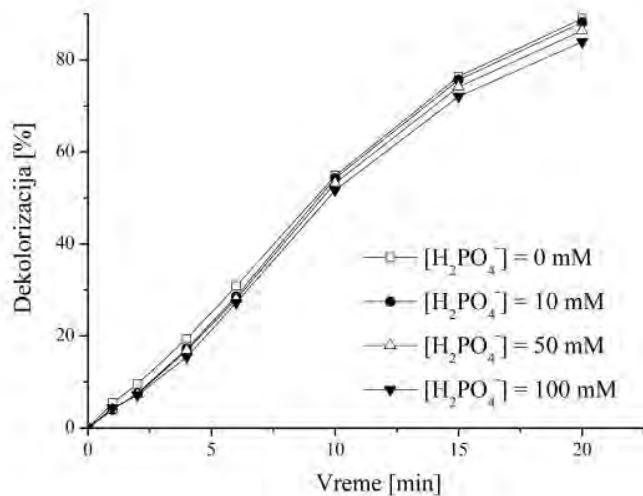
Slika 4.1-15 Uticaj sulfata na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 sistemom UV/H₂O₂. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Rezultati uticaja dihidrogen fosfata i hidrogen fosfata na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 su prikazani na slici 4.1-16. Uočava se da oba ispitivana anjona imaju neznatan uticaj na procenat dekolorizacije. S obzirom da hidrogen fosfat ima veću konstantu brzine reakcije sa 'OH radikalima od dihidrogen fosfata (jednačina), očekuje se da će prisustvo ovih jona više inhibirati brzinu dekolorizacije, što je u skladu sa rezultatima dobijenim tokom dekolorizacije azo boje RO16.





a)



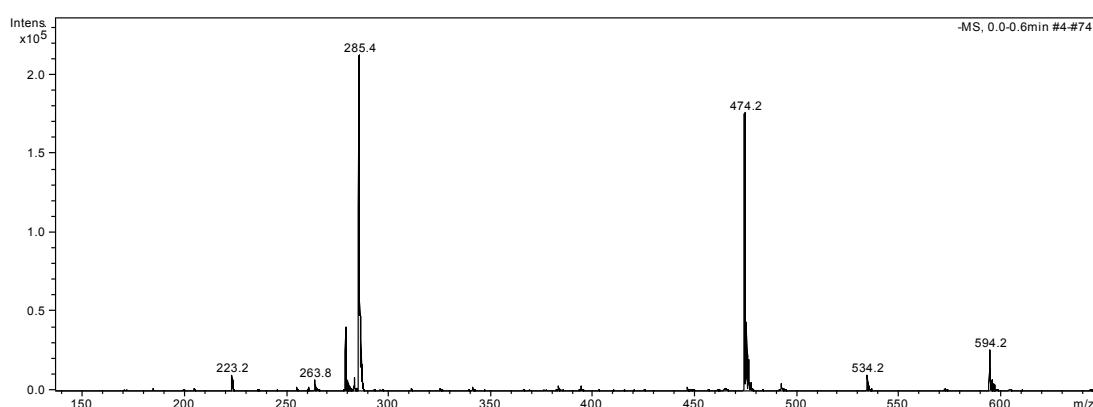
b)

Slika 4.1-16 Uticaj a) dihidrogen fosfata, b) hidrogen fosfata na efikasnost dekolorizacije azo boje RO16 sistemom UV/H₂O₂. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, Intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

4.1.3 MS karakterizacija i identifikacija proizvoda degradacije

4.1.3.1 MS karakterizacija RO16

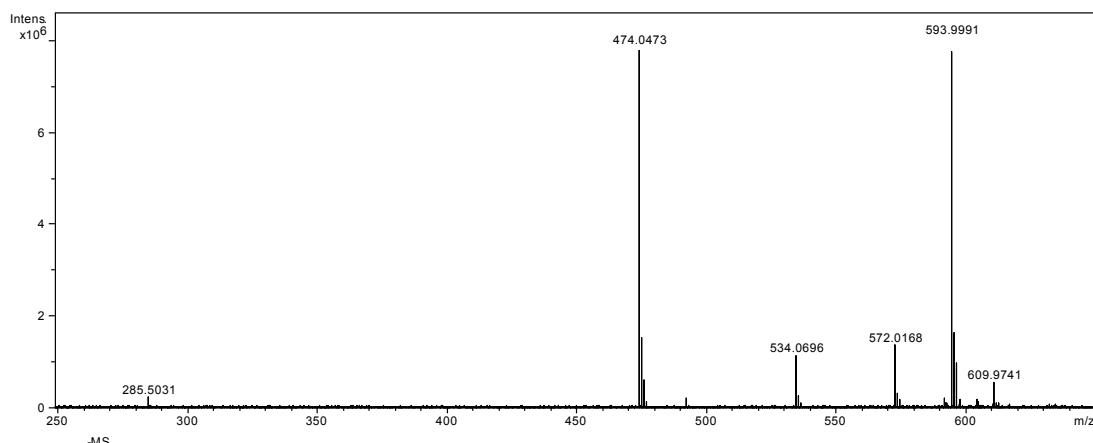
Početni stadijum identifikacije degradacionih proizvoda azo boje RO16 sastojao se od optimizacije uslova snimanja na masenom spektrometru i od MSⁿ karakterizacije molekula boje. Predloženi put fragmentacije može biti od velikog značaja tokom identifikacije fotodegradacionih proizvoda. Karakterizacija molekula boje RO16 vršena je direktnim injektiranjem netretiranog uzorka boje koncentracije 2 mg dm⁻³ rastvorenog u H₂O/MeOH (50/50, v/v) u maseni spektrometar sa jonskim trapom kao analizatorom. Dobijeni spektar je prikazan na slici 4.1-17.



Slika 4.1-17 -ESI/IT maseni spektar azo boje RO16

Kao što se može uočiti, u spektru su prisutna pet signala na m/z vrednostima 594.2 [M-2H+Na]⁻, 534.2 (onečišćenje), 492.0 [M-SO₃]⁻, 474.2 [M-H₂SO₄]⁻, 285.4 [M-2H]²⁻.

U cilju određivanja tačne mase dobijenih jona, generisanja molekulske formule i potvrde masene karakterizacije, primenjena je masena spektrometrija visoke rezolucije. Na slici 4.1-18 prikazan je ESI/FT-ICR spektar azo boje RO16 koncentracije 2 mg dm⁻³ u H₂O/MeOH (50/50, v/v). Razlike snimljenog spektra (FT-ICR) u poređenju sa prethodnim (ESI/ITMS) su očigledne. Dvostruko nanelektrisani jon [M-2H]²⁻ je manje stabilan u primenjenim uslovima, pa je stoga u spektru prisutan slab signal ovog jona. S druge strane, signal jednostruko nanelektrisanog jona na m/z vrednosti 593,9991, koji odgovara aduktu sa natrijumom [M-2H+Na]⁻ zajedno sa signalom fragmenta na m/z vrednosti 474.0473 [M-H₂SO₄]⁻, su najintenzivniji u spektru. Interesantno je napomenuti da je u FT-ICR spektru prisutan i jon koji odgovara deprotonovanom obliku molekula boje [M-H]⁻ na m/z vrednosti 572.0168, koji nije bio prisutan u ESI/IT masenom spekturu. Imajući u vidu činjenicu da su eksperimenti rađeni sa supstancicom čistoće 50% bez dodatnog prečišćavanja, signal na m/z vrednosti 534.0696, prisutan takođe i u ESI/IT masenom spekturu, verovatno potiče od onečišćenja u polaznom uzorku.



Slika 4.1-18 ESI/FT-ICR maseni spektar azo boje RO16

Dalje je izvršena konsekutivna MS^n fragmentacija svakog dobijenog jona, sudarom izazvanom disocijacijom (engl. collision induced dissociation, CID) u jonskom trapu, i u IRMPD modu u ICR ćeliji. MS^2 fragmentacijom signala na m/z 594.2 nastaje signal na m/z 474.2 koji odgovara gubitku (neutral loss) $NaHSO_4$, tipičnom gubitku za jedinjenja koja sadrže sulfatnu ili sulfonsku funkcionalnu grupu [Holcapek i sar., 2007]. Ovaj jon (m/z 474.2) je bio prekusor za dalju MS^3 fragmentaciju, kojom su dobijeni fragmenti na m/z vrednostima 446.0, 382.0, 366.0, 278.8, 263.7 i 236.6. Joni na m/z 382.0 i 366.0 su fragmenti jona na m/z 446.0, dok su joni na m/z 263.7 i 236.6 dobijeni fragmentacijom jona na m/z 278.8. U literaturi se navode nekoliko mogućih cepanja azo veze, praćene ili ne prenosom vodonikovih atoma, kao što su cepanje veze između azota i susednog atoma ugljenika, cepanje veze između azotovih atoma u azo grupi i premeštanje uz gubitak azota [Holcapek i sar., 2010]. Na osnovu fragmentacione šeme i dominantnog formiranja jona na m/z 278.8, u slučaju azo boje RO16 verovatno dolazi do cepanja veze između azota i ugljenika naftalenskog jezgra. Takođe, neutralni gubitak azota uz formiranje jona na m/z 446.0 je moguć kao konkurentni put fragmentacije.

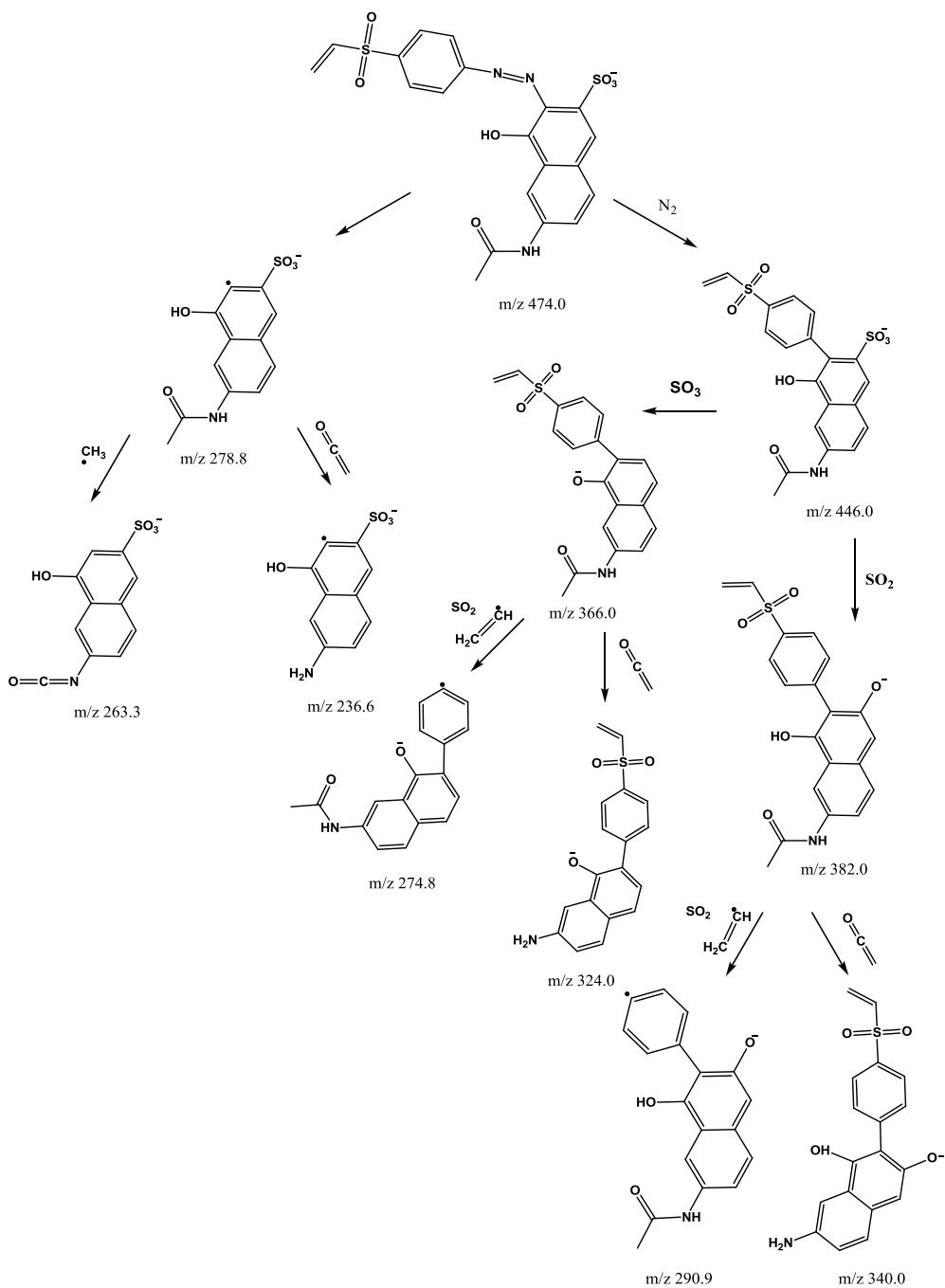
Dva konsekutivna puta fragmentacije jedinjenja na m/z 446.0 mogu biti predložena. Prvi put je zasnovan na neutralnom gubitku SO_3 sa naftalenskog jezgra uz formiranje jona na m/z 366.0. Izolacija i MS^4 fragmentacija jona m/z 366.0 daje dalje dva fragmenta. Fragment na m/z 275.0 nastaje homolitičkim cepanjem veze između sumpora i ugljenika benzenovog jezgra sa dodatnim gubitkom SO_2 i eten radikala. S druge strane, fragment na m/z 324.0 nastaje premeštanjem vodonika acil grupe na azot amino grupe, što predstavlja karakterističnu migraciju ukoliko je vodonik prisutan kod N-susputuisanih aromatičnih amina (gubitak ketena). Jon na m/z 382.0 nastaje u drugom mogućem fragmentacionom putu jona na m/z 446.0, neutralnim gubitkom SO_2 sa naftalenskog jezgra. MS^4 fragmentacija jona na m/z 382.0 pokazuje sličan način fragmentacije kao što je prethodno opisano u slučaju jona na m/z 366, pri čemu su dobijeni joni na m/z 340 i m/z 290.9, što se može pripisati gubitku ketena iz amidne grupe i homolitičkom cepanju sulfonske grupe benzenovog jezgra, respektivno.

Disocijacija izazvana sudarom (CID) radikal anjona na m/z 278.8, nastalog homolitičkim cepanjem veze između azota azo grupe i ugljenika naftalenskog jezgra, dovodi do formiranja fragmenta na m/z 263.7 (gubitak metil radikala) i fragmenta na m/z 236.6 (gubitak ketena).

Na osnovu egzaktnog merenja vrednosti m/z pomoću masenog spektrometra visoke rezolucije (FT-ICR), moguće je, u programskom paketu ApexControl 1.0 (Bruker Daltonics), generisati elementarne formule svih fragmenata, što predstavlja još jednu potvrdu tačnosti predloženih struktura. Takođe, egzaktnim merenjem m/z vrednosti dobijeno je dobro slaganje između teorijskih i eksperimentalnih vrednosti, pri čemu je relativna greška manja od 10 ppm u svim slučajevima. Egzaktne m/z vrednosti svih fragmenata RO16 boje, kao i empirijske formule su navedene u tabeli 4.1-1. Verovatna šema fragmentacije azo boje RO16, zasnovana na ESI/IT i ESI/FT-ICR analizi prikazana je na slici 4.1-19.

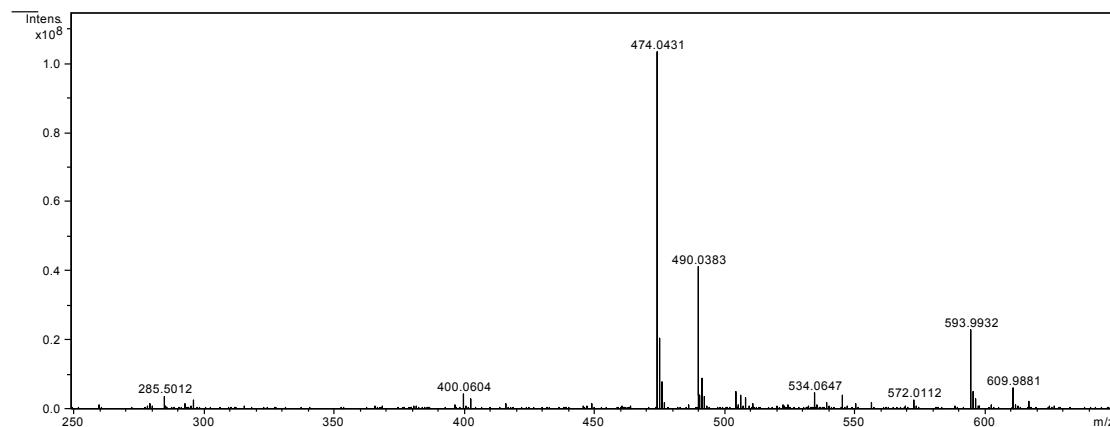
Tabela 4.1-1 Karakterizacija azo boje RO16 ESI/FT-ICR tehnikom

Eksperimentalna masa prekursor jona (m/z)	Izračunata masa prekursor jona (m/z)	Elementarni sastav	Greška (ppm)
474.0473	474.0435	C ₂₀ H ₁₆ N ₃ O ₇ S ₂ ⁻	8.1
593.9991	593.9928	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ NaO ₁₃ S ₃ ⁻	10.5
572.0168	572.0109	C ₂₀ H ₁₈ N ₃ O ₁₁ S ₃ ⁻	10.3
285.5031	571.0031	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₁₁ S ₃ ²⁻	5.5
446.0391	446.0374	C ₂₀ H ₁₆ NO ₇ S ₃ ⁻	3.8
382.0781	382.0754	C ₂₀ H ₁₆ NO ₅ S ⁻	7.1
366.0822	366.0806	C ₂₀ H ₁₆ NO ₄ S ⁻	4.8
273.0972	273.0952	C ₁₈ H ₁₄ NO ₃ S ⁻	7.3
291.0922	291.0901	C ₁₈ H ₁₃ NO ₃ ^{..}	7.2
340.0660	340.0649	C ₁₈ H ₁₄ NO ₄ S ⁻	3.2
324.0718	324.0700	C ₁₈ H ₁₄ NO ₃ S ⁻	5.5
279.0222	279.0207	C ₁₂ H ₉ NO ₅ S ^{..}	5.3
263.9986	263.9972	C ₁₁ H ₆ NO ₅ S ⁻	5.3
237.0120	237.0101	C ₁₀ H ₇ NO ₄ S ^{..}	8.1

Slika 4.1-19 ESI/IT-MSⁿ fragmentacija azo boje Reactive Orange 16

4.1.3.2 Identifikacija proizvoda degradacije

Nakon preliminarne fragmentacije azo boje RO16, analizirani su uzorci dobijeni tokom UV/H₂O₂ tretmana. FT-ICR spektar uzorka nakon 1 min UV/H₂O₂ tretmana prikazan je na slici 4.1-20.



Slika 4.1-20 ESI/FT-ICR maseni spektar azo boje RO16 nakon 1 minuta UV/H₂O₂ tretmana. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Kao što se može uočiti, tri nova jona na m/z vrednsotima 609.9881, 490.0383 i 400.0604 su prisutna u spektru u poređenju sa spektrom netretiranog uzorka boje (slika 4.1-18). Važno je i napomenuti da jon na m/z 609.9881 ima veću m/z vrednost od polaznog jedinjenja 593.9932, gde je razlika tačno $\Delta m/z = 15.9946$. Pored toga, primetno je da je m/z jona na 490.0383 za vrednost $\Delta m/z = 15.9952$ veća od jona na m/z 474.0431. MS² analiza jona na m/z 609.9881 pokazala je sličan način fragmentacije kao što je opisano kod jona m/z 593.9932, s tim što su m/z vrednosti svih fragmenata veće od m/z vrednosti fragmenta u MS² spektru jona 593.9932. Slični rezultati dobijeni su i prilikom MS² fragmentacije jona m/z 490.0383. Naime, joni na m/z vrednostima 462.0347 i 295.0164, imaju veće m/z vrednosti od odgovarajućih fragmenata signalna na m/z 474.0431. Imajući u vidu ove činjenice, može se postaviti hipoteza o formiranju mono-hidroksiliranih proizvoda u slučaju degradacije azo boje RO16. Prema Ozenu i sar. (2004) moguća su tri tipa adpcionih reakcija u slučaju napada ·OH radikala na molekul azo boje: adicija na hromoforu, adicija na aromatično jezgro i oduzimanje vodonika. U slučaju azo boje RO16, na osnovu prisustva fragmenta na m/z 295.0164 u MS² spektru jona m/z 490.0383, moguće je pretpostaviti da do adicije ·OH radikala, najverovatnije, dolazi na naftelenskom jezgru. Palmisano i sar. (2007) su objavili da ukoliko jedinjenje sadrži elektron akceptorsku (sulfonsku) i elektron donorku grupu (hidroksilna i amidna), napad ·OH radikala se odvija na poziciji koju određuje elektron donorska grupa. Međutim, u slučaju boje RO16, tačan položaj adicije ·OH grupe na naftalensko jezgro nije moguće odrediti s obzirom da su za naftalensko jezgo vezane dve elektron donorske i jedna elektron akceptorka grupa.

Prisustvo jona na m/z 400.0604 u masenom spektru uzorka nakon UV/H₂O₂ tretmana od 1 minuta potvrđuje da je napad ·OH radikala na sulfonsku grupu paralelan mehanizam oksidacije. Međutim, odigravanje ovog mehanizma oksidacije je manje verovatno s obzirom na nizak intenzitet jon m/z 400.0604 u masenom spektru. Pored navedenih jona, u masenom spektru uzorka nakon 2 minuta tretmana prisutan je i jon na m/z 279.0209, što je potvrda da tokom oksidacije azo boje RO16 dolazi i do adicije ·OH radikala na azo grupu, kao i do raskidanja ove veze (tabela 4.1-2).

Tabela 4.1-2 Proizvodi degradacije formirani tokom UV/H₂O₂ tretmana azo boje Reactive Orange 16 identifikovani ESI/FT-ICR tehnikom

Struktura	Izračunata m/z vrednost	Eksperimentalna m/z vrednost	Greška (ppm)
	490.0348	490.0383	7.1
	609.9878	609.9881	0.4
	400.0609	400.0604	-1.2
	279.0207	279.0209	0.7

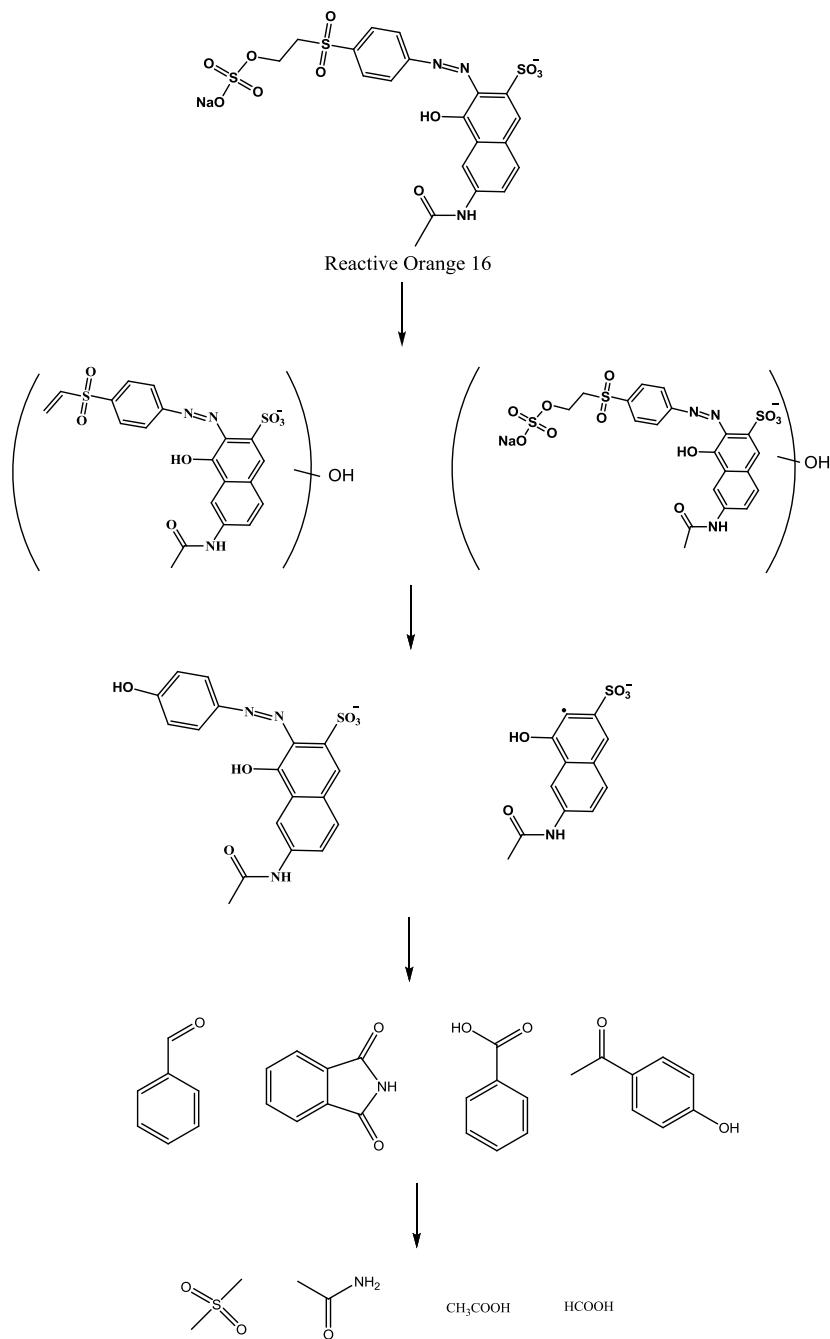
U masenom spektru uzorka dobijenom nakon tretmana od 4 min nisu prisutni novi signali, dok su intenziteti svih prethodno detektovanih pikova značajno smanjeni. Nakon dužih vremena tretmana (10, 30 i 60 min) signali svih detektovanih jona su nestali, što ukazuje na dalju oksidativnu degradaciju intermedijarnih proizvoda. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima praćenja promene koncentracije azo boje RO16 u vremenu (slika 4.1-4a), koji pokazuju značajan pad koncentracije boje u istom periodu tretmana. Osim toga, rezultati IC analize (slika 4.1-4b) su potvrdili formiranje organskih kiselina malih masa (mravlje i sirčetne), koje nastaju verovatno kao posledica dalje sukcesivne oksidacije i otvaranja aromatičnih struktura intermedijarnih proizvoda.

Degradacioni proizvodi identifikovani GC/MS analizom u uzorku nakon 30 min tretmana prikazana su u tabeli 4.1-3.

Tabela 4.1-3 Degradacioni proizvodi formirani tokom UV/H₂O₂ tretmana azo boje Reactive Orange 16 identifikovani GC/MS tehnikom

Ime jedinjenja	Struktura	Hemiska formula	M _w
Dimetil sulfonat		C ₂ H ₆ O ₂ S	94
Acetamid		C ₂ H ₅ NO	59
Benzoeva kiselina		C ₇ H ₆ O ₂	122
Benzaldehid		C ₇ H ₆ O	106
p-hidroksi-benzoeva kiselina		C ₈ H ₈ O ₂	136
Ftalimid		C ₈ H ₅ NO ₂	147

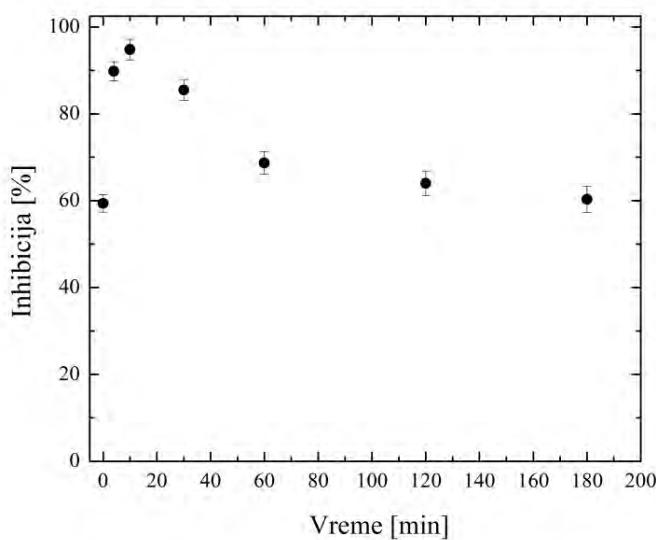
Na osnovu struktura degradacionih proizvoda identifikovanih ESI/IT i ESI/FT-ICR tehnikama i GC/MS tehnikom, kao i jonskom hromatografijom identifikovanih proizvoda mineralizacije, mogući mehanizam degradacije azo boje RO16 procesom UV/H₂O₂ prikazan je na slici 4.1-21. Može se zaključiti da proces degradacije azo boje RO16 uključuje nekoliko oksidacionih koraka kao što su adicija ·OH radikala na aromatično jezgro, raskidanje veze između ugljenika aromatičnog jezgra i sumpora sulfonske grupe, raskidanje veze između ugljenika naftalenskog jezgra i azota azo grupe, raskidanje veze N=N u azo grupi i otvaranje aromatičnih struktura.



Slika 4.1-21 Predloženi mehanizam degradacije azo boje RO16 UV/H₂O₂ procesom

4.1.4 Ekotoksikološka analiza

Vibrio fisheri ja najčešće korišćeni test organizam za procenu toksičnosti kako površinskih, tako i otpadnih voda. Prednost *Vibrio fisheri* testova toksičnosti ogleda se u kratkom vremenu analize i jednostavnosti u radu. Rezultati toksičnosti uzorka uzetih na početku tretmana i u različitim vremenskim intervalima tokom tretmana prikazani su na slici 4.1-22. Toksičnost netretiranog uzorka boje, izražena kao procenat inhibicije, iznosila je 59.37%. Tokom prvih 10 min tretmana zabeleženo je značajno povećanje toksičnosti (94.84%). Međutim, u kasnijim fazama tretmana toksičnost je postepeno smanjena, pri čemu je procenat inhibicije nakon 30 min, 60 min, 120 min i 180 min tretmana iznosio 85.52%, 68.7%, 64.05% i 60.32%, respektivno. Povećanje toksičnosti uzorka u početnim fazama tretmana, kao posledica formiranja toksičnijih intermedijera od polaznog jedinjenja, primećeno je i u studijama drugih autora [Karc i sar., 2012; Olmez-Hanci i sar., 2013; Bernabeu i sar., 2012]. Međutim, u slučaju azo boje RO16 pad inhibicije ispod početne vrednosti nije zabeležen, što se može donekle pripisati akumulaciji proizvoda degradacije nastalih otvaranjem aromatičnih struktura [Santiago i sar., 2011].



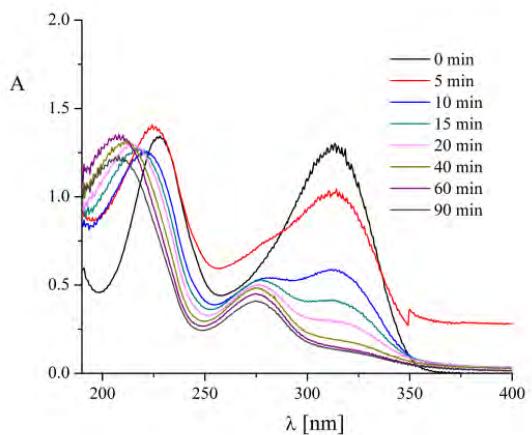
Slika 4.1-22 Procena toksičnosti tokom UV/H₂O₂ tretmana azo boje RO16. $c_0(\text{RO16}) = 50.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD).

4.2 Degradacija ranitidina, metamizola i ciprozinila

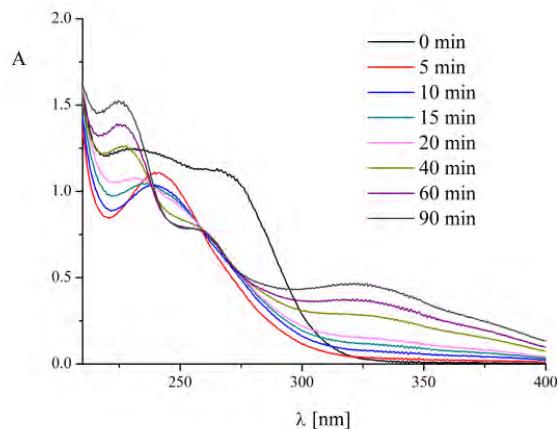
4.2.1 Optimizacija parametara procesa

4.2.1.1 Preliminarna ispitivanja

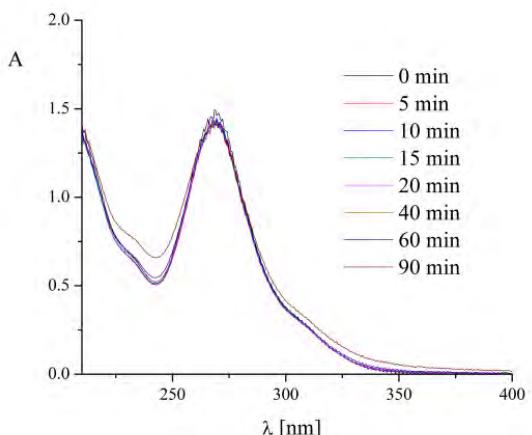
Najpre su sprovedeni preliminarni eksperimenti u cilju ispitivanja uticaja osnovnih parametara na efikasnost degradacije ranitidina, metamizola i ciprozinila. Eksperimenti izvedeni samo u prisustvu vodonik-peroksida (20.0 mM), pokazali su da nije došlo do degradacije ispitivanih supstrata u periodu od 24h. S druge strane, došlo je do izvesnih promena u UV-vis spektru ranitidina tokom direktnog tretmana UV zračenjem ($1950 \mu\text{W cm}^{-2}$). Tipičan UV-vis spekar ranitidina sadrži dve apsorpcione trake, jednu sa maksimumom na 229 nm i drugu sa maksimumom na 315 nm. Apsorpcioni maksimum na 229 nm potiče od apsorpcije disupstituisanog jezgra furana, dok maksimum na 315 nm odgovara apsorpciji diamino nitroetenske grupe [Cholerton i sar., 1984]. Očigledno je da tokom direktnog UV tretmana dolazi do hipohromnog pomeranja pika na 315 nm, formiranja novog pika na 275 nm i hiperhromnog pomeranja pika na 225 nm (slika 4.2-1a). Spektar metamizola karakteriše prisustvo široke trake u opsegu talasnih dužina od 200 nm do 275 nm. Već nakon 5 min UV tretmana dolazi do narušavanja strukture molekula metamizola i gubitka osnovne trake u spektru (slika 4.2-1b). Uočava se formiranje novog pika na 240 nm, čiji intenzitet u vremenu opada, kao i formiranje pikova na 225 nm i 325 nm, dok intenzitet ovih pikova raste tokom UV tretmana. U spektru ciprozinila nije došlo do promena tokom direktnog izlaganja UV zračenju (slika 4.2-1c). Eksperimentalno određeni molarni ekstinkcioni koeficijenti ranitidina, metamizola i ciprozinila iznose $4990.05 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $5510 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $11\ 528 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respektivno. Na osnovu navedenih rezultata evidentno je da su ranitidin i metamizol u stanju da apsorbuju UV zračenje koje emituju lampe, što ima za cilj promene u strukturi ovih molekula. Međutim, rezultati TOC analize potvrđuju da je pad vrednosti ukupnog organskog ugljenika tokom direktnog UV tretmana ranitidina u periodu od 180 min iznosio svega 20%, dok je kod metamizola i ciprozinila ta vrednost ostala nepromenjena. Dakle, direktan UV tretman ranitidina dovodi do njegove merljive mineralizacije, s tim da je proces spor. Molekul metamizola, podleže izvesnim strukturnim promenama direktnim izlaganjem UV zračenju, međutim ne dolazi do značajnog narušavanja njegove strukture, kao i do značajnog stepena mineralizacije.



a)



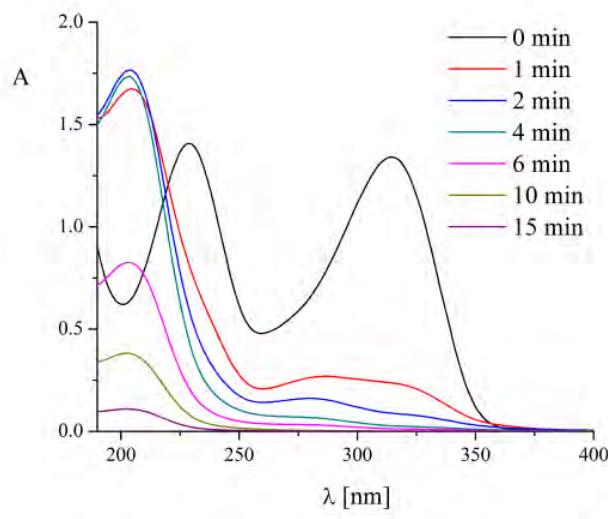
b)



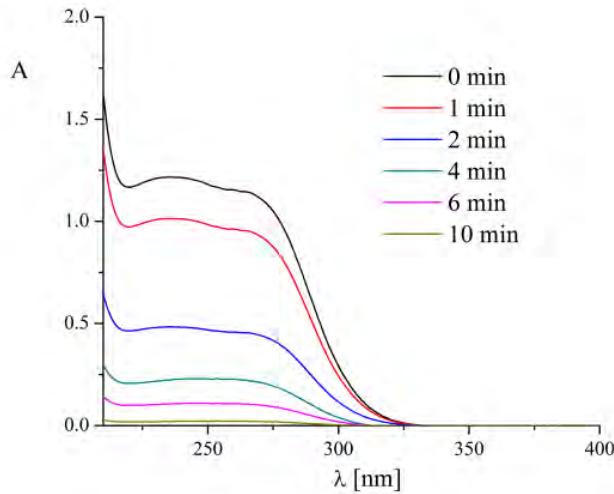
c)

Slika 4.2-1 Spektralne promene a) ranitidina, b) metamizola i c) ciprozinila tokom UV tretmana. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

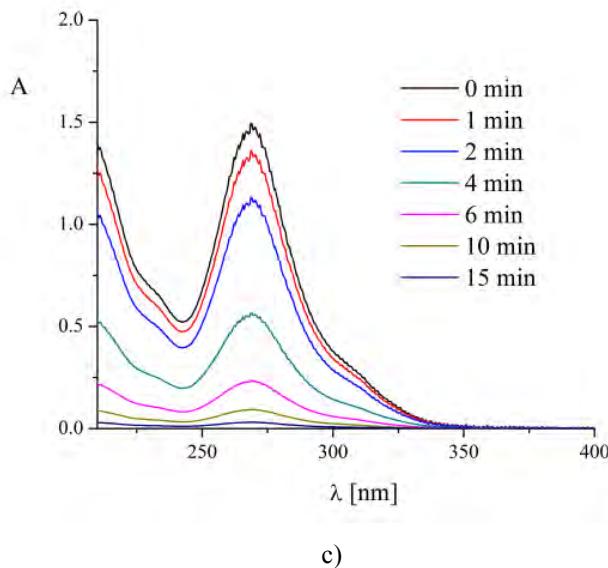
U suprotnom, eksperimenti sa vodonik peroksidom i UV zračenjem su ukazali na značajan stepen degradacije ispitivanih supstrata (slika 4.2-2). Dobijen je značajan pad intenziteta trake na 315 nm u spektru ranitidina već nakon 1 min tretmana, dok je ova traka potpuno nestala nakon 6 min. U istom periodu tretmana dolazi najpre do hiperhromnog pomeranja trake na 225 nm, a nakon toga i smanjenja njenog intenziteta (slika 4.2-2a). Očigledno je diamino nitroetenska grupa u molekulu ranitidina posebno osjetljiva na napad $\cdot\text{OH}$ radikala, dok je disupstituisano jezgro furana rezistentnije. Spektre metamizola i ciprozinila snimljene tokom tretmana karakteriše smanjenje intenziteta glavnih pikova i njihov potpuni gubitak nakon 10 min i 15 min, respektivno (slika 4.2-2b i c).



a)



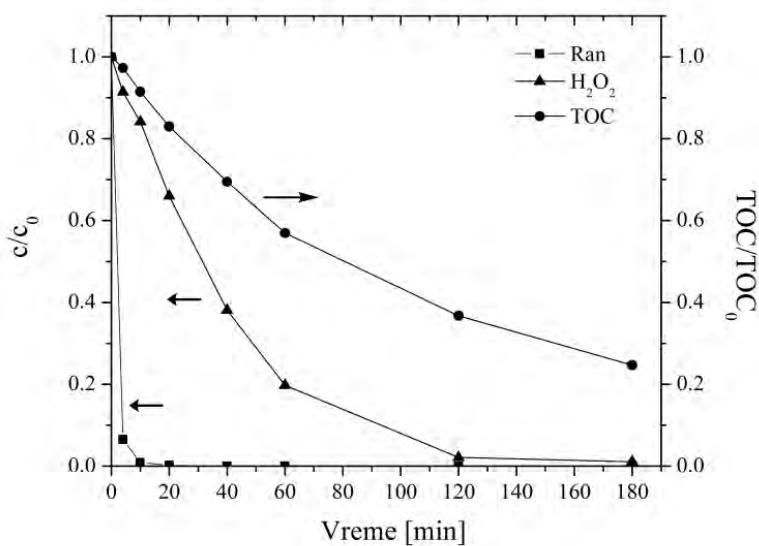
b)



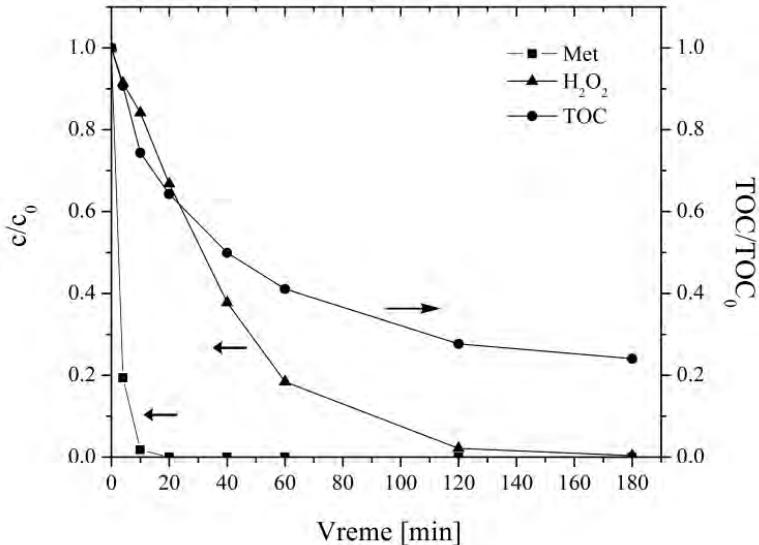
c)

Slika 4.2-2 Spektralne promene a) ranitidina, b) metamizola i c) ciprozinila u toku UV/H₂O₂ tretmana. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

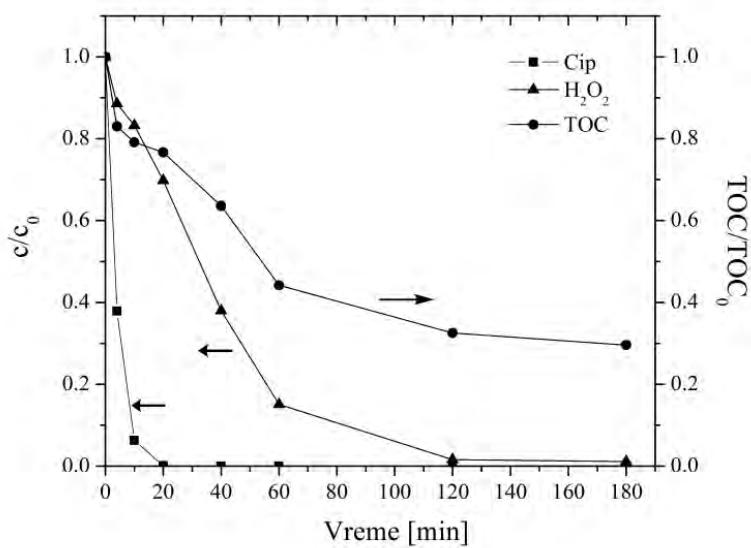
Rezultati TOC analize UV/H₂O₂ tretmana ranitidina (slika 4.2-3) pokazuju da iako je potpuno uklanjanje ranitidina postignuto za 6 min tretmana, stepen mineralizacije iznosi samo 8.5% u istom periodu. Procenat ukupnog organskog ugljenika opada u vremenu i dostiže vrednost 63.22% nakon 120 min, dok je vrednost zaostalog ukupnog organskog ugljenika u rastvoru nakon 180 min 24.66%. Prilikom tretmana metamizola uklonjeni TOC nakon 10, 120 i 180 min iznosio je 23%, 73% i 77%, respektivno (slika 4.2-4). Slične vrednosti su dobijene i tokom UV/H₂O₂ tretmana ciprozinila (slika 4.2-5). Nakon 10 min, 120 min i 180 min tretmana, vrednosti uklonjenog ukupnog organskog ugljenika su iznosile 20%, 68%, 71%. S obzirom da su eksperimenti rađeni bez dodatka vodonik-peroksida u vremenu, odsustvo potpune mineralizacije je najverovatnije posledica pada njegove koncentracije, a samim tim i efektivne koncentracije ·OH radikala. Takođe, tokom tretmana, koncentracija organskih intermedijera koji pokazuju visoku reaktivnost prema ·OH radikalima se povećava, tako da je i potrošnja ·OH radikala veća.



Slika 4.2-3 Promena koncentracije ranitidina, TOC vrednosti i koncentracije peroksida u toku UV/ H_2O_2 tretmana. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(H_2O_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.



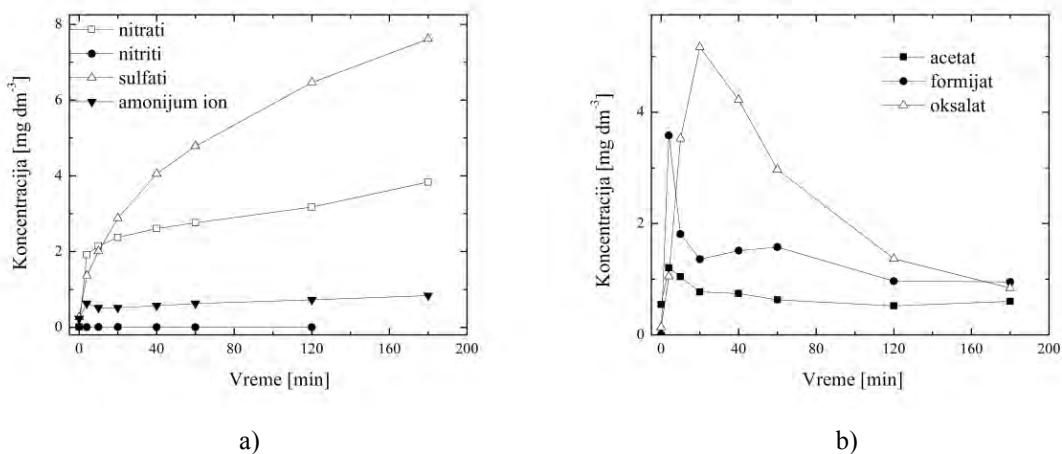
Slika 4.2-4 Promena koncentracije metamizola, TOC vrednosti i koncentracije peroksida u toku UV/ H_2O_2 tretmana. $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(H_2O_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.



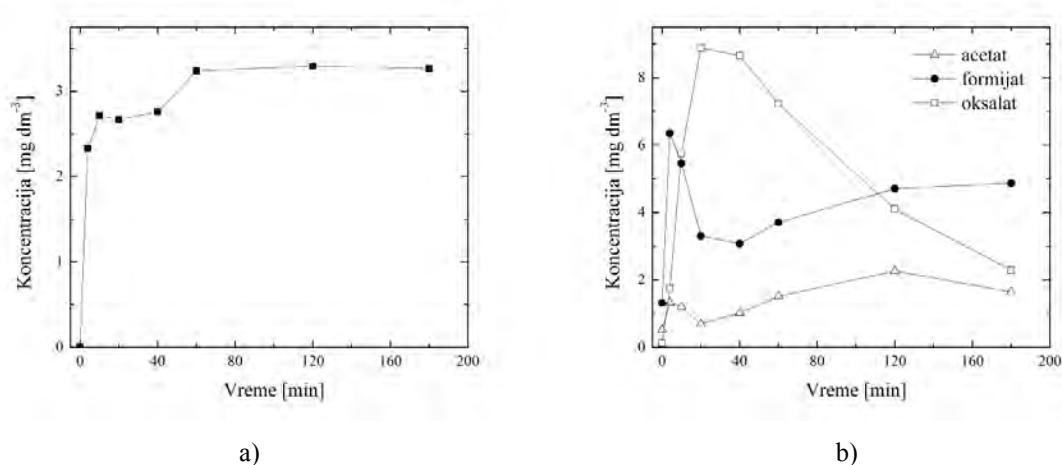
Slika 4.2-5 Promena koncentracije ciprozinila, TOC vrednosti i koncentracije peroksida u toku UV/ H_2O_2 tretmana. $c_0(\text{Cip}) = 16.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(H_2O_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Rezultati formiranja mineralizacionih proizvoda i organskih kiselina malih masa tokom UV/ H_2O_2 tretman ranitidina prikazani su na slici 4.2-6 kao zavisnost koncentracije nastalih jona u funkciji vremena tretmana. Kao što se može uočiti, sulfat, nitrat, nitrit i amonijum jon su glavni mineralizacioni proizvodi, dok su tokom tretmana nastale i sircetna, mravlja i oksalna kiselina. Samo je sulfat formiran u značajnoj koncentraciji, a njegovo formiranje prati rastući trend. Međutim, maksimalna detektovana koncentracija sulfata (7.61 mg dm^{-3}) je niža od dobijene vrednosti na osnovu stehiometrijskog proračuna (9.17 mg dm^{-3}), uzimajući u obzir da je došlo do potpune mineralizacije ranitidina. Glavni mineralizacioni proizvod koji sadrži azot je nitrat, a njegova koncentracija se značajno povećava u početnoj fazi i ostaje nepromenjena do kraja tretmana. Niske koncentracije nitrita su detektovane na početku tretmana, dok je koncentracija istog pala ispod granica detekcije nakon 120 min. Tokom tretmana nije došlo do značajnih promena koncentracija amonijum jona u vremenu. Ukupan sadržaj azota nakon 180 min je oko četiri puta manji od stehiometrijski očekivanog, što ukazuje na moguće formiranje gasovitih proizvoda koji sadrže azot, kao i elementarnog azota. Koncentracija formijata tokom UV/ H_2O_2 tretmana dostiže maksimalnu vrednost nakon 4 min, smanjuje se za oko 50% do 10 min i ostaje nepromenjena do kraja tretmana. Sličan rezultat evolucije u vremenu dobijen je i za druge dve organske kiseline. Koncentracija oksalata naglo raste u prvim minutima tretmana, dostiže maksimum do 10 min, nakon čega dolazi do kontinuiranog pada njene koncentracije. Generalno, detektovane koncentracije acetata su niže od koncentracija formijata i oksalata, a povećanje koncentracije u početnim stadijumima tretmana i pad nakon toga se takođe uočava. Kao glavni mineralizacioni proizvod koji sadrži azot prilikom degradacije metamizola identifikovan je amonijum ion, dok su kod ciprozinila to

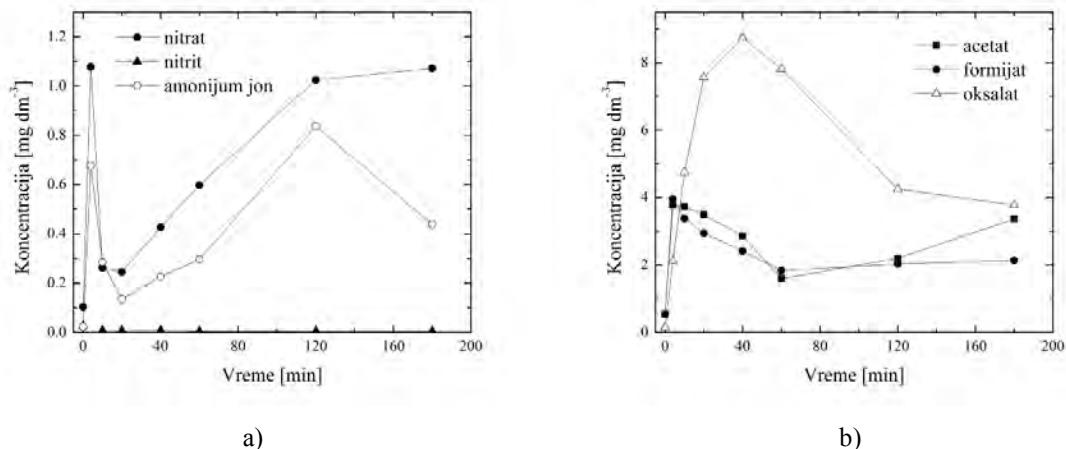
nitrat, nitrit i amonijum ion (slika 4.2-7a i 4.2-8a). Koncentracija ukupnog azota na kraju tretmana je daleko ispod stehiometrijski očekivane u slučaju oba supstrata. Kao i prilikom degradacije ranitidina i ovde se može postaviti hipoteza o eventualnom formiranju gasovitih proizvoda (N_2 , N_2O). Oksalati su formirani u značajnoj koncentraciji prilikom degradacije, kako metamizola tako i ciprozinila, a trend porasta koncentracija svih detektovanih anjona organskih kiselina (formijat, acetat, oksalat) u početnoj fazi i pad nakon toga je očigledan (slika 4.2-7b i 4.2-8b). Imajući u vidu navedene rezultate može se zaključiti da tokom UV/ H_2O_2 tretmana ispitivanih supstrata dolazi kako do formiranja i dalje oksidacije mineralizacionih proizvoda, tako i do njihovog delimičnog akumuliranja u rastvoru.



Slika 4.2-6 Formiranje mineralizacionih proizvoda (a) i organskih kiselina (b) tokom UV/ H_2O_2 tretmana ranitidina. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$



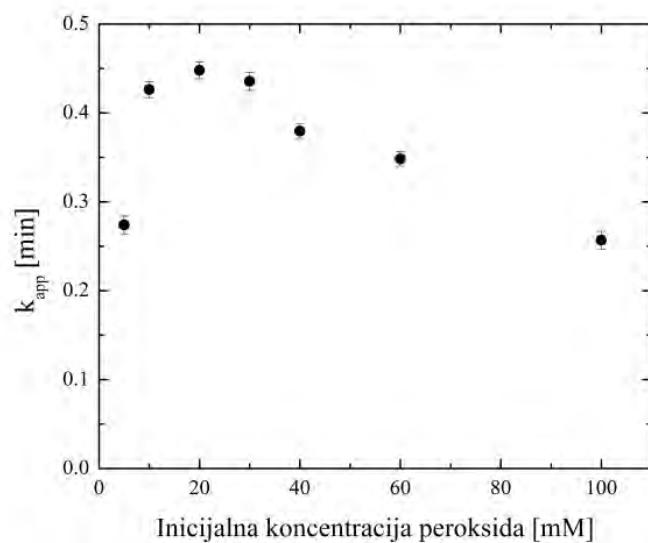
Slika 4.2-7 Formiranje mineralizacionih proizvoda (a) i organskih kiselina (b) tokom UV/ H_2O_2 tretmana metamizola. $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$



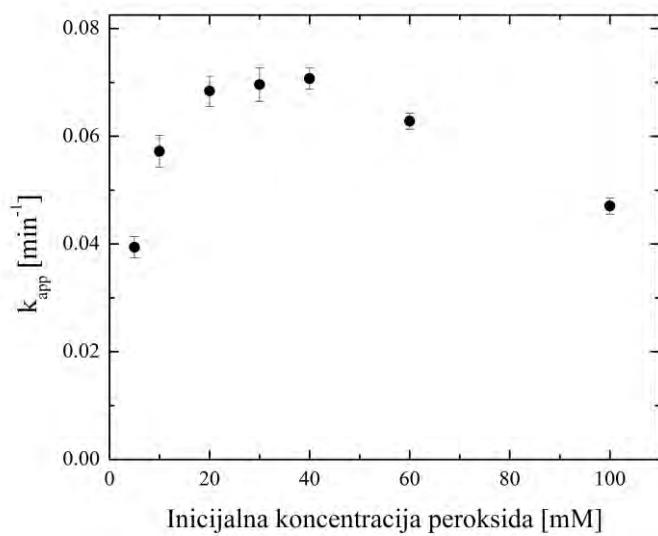
Slika 4.2-8 Formiranje mineralizacionih proizvoda (a) i organskih kiselina (b) tokom UV/H₂O₂ tretmana ciprodinila. $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

4.2.1.2 Uticaj inicijalne koncentracije peroksida

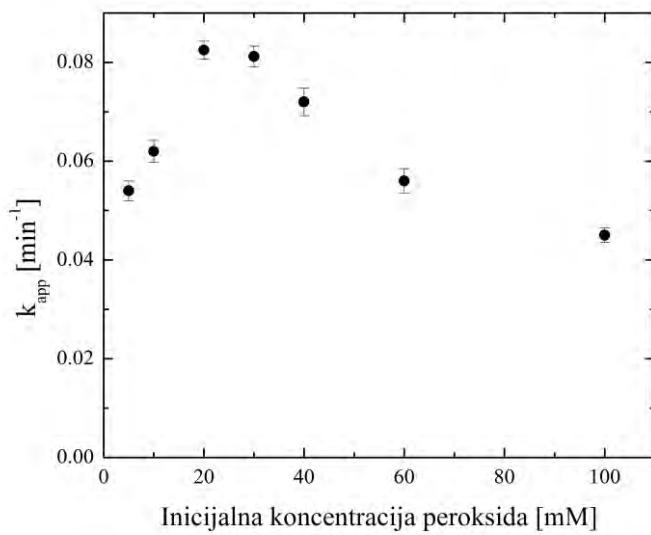
Uticaj inicijalne koncentracije peroksida na degradaciju ranitidina, metamizola i ciprodinila je ispitivan u opsegu koncentracija od 5.0 do 100.0 mM. Rezultati promene pravidne konstante brzine u funkciji koncentracije peroksida prikazani su na slici 4.2-9. Sa porastom koncentracije peroksida do određene vrednosti raste pravidna konstanta degradacije ispitivanih supstrata, nakon čega dolazi do inhibicije degradacije. Inhibitorni uticaj viška peroksida detaljno je opisan u Poglavlju 4.1.1.2. Optimalna koncentracija peroksida za degradaciju ranitidina iznosi 20.0 mM, što odgovara molarnom odnosu peroksid/ranitidin ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ran}]_0$) 210. Za degradaciju metamizola optimalan opseg inicijalne koncentracije peroksida je od 20.0 do 40.0 mM, što odgovara molarnom odnosu peroksida i supstrata ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Met}]_0$) od 145 do 291. Ova vrednost za ciprodinil je takođe 20.0 mM, što odgovara molarnom odnosu peroksida i ciprodinila 227.



a)



b)

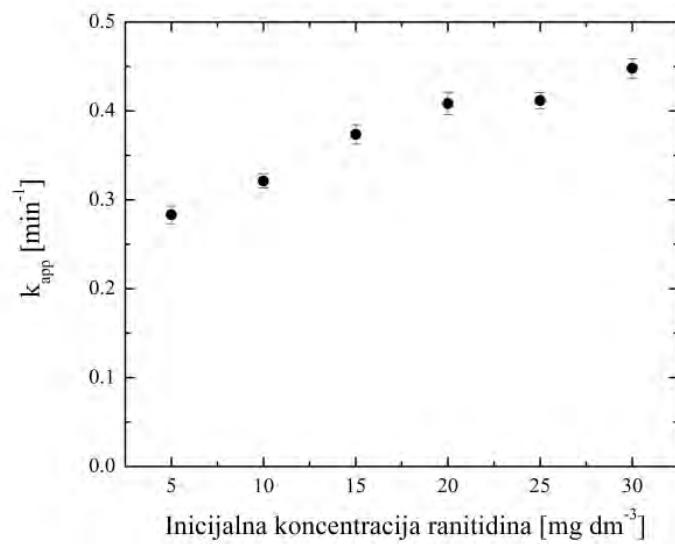


c)

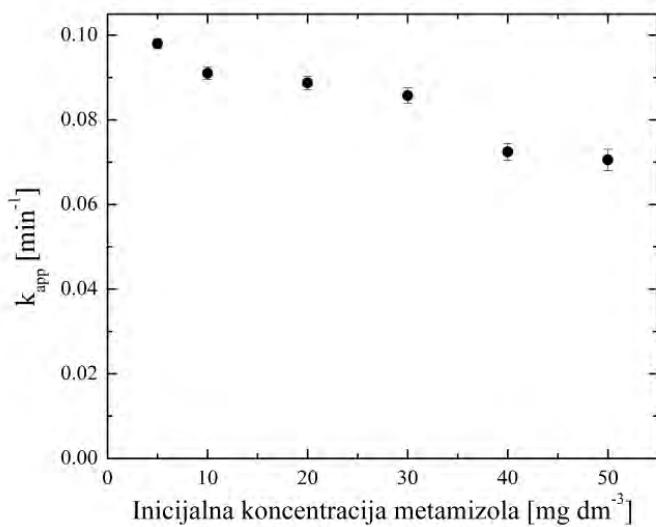
Slika 4.2-9 Uticaj inicijalne koncentracije peroksida na efikasnosti uklanjanja a) ranitidina, b) metamizola i c) ciprodinila. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD).

4.2.1.3 Uticaj inicijalne koncentracije supstrata

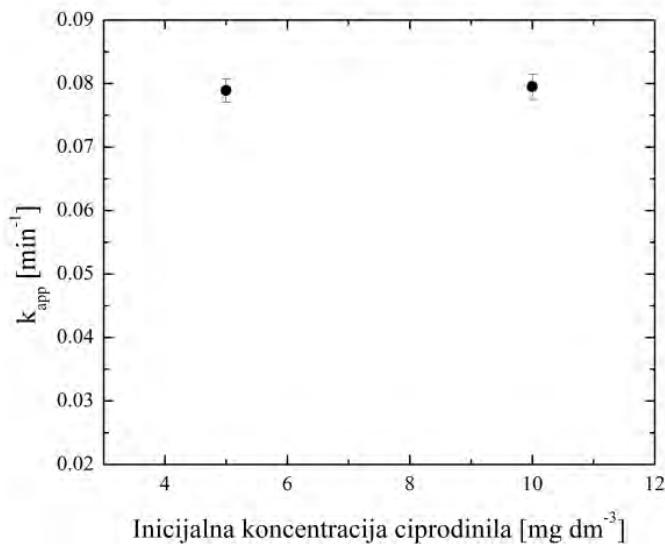
Rezultati promene prividne konstante brzine degradacije ranitidina, metamizola i ciprodinila u funkciji njihovih inicijalnih koncentracija prikazani su na slici 4.2-10. Sa povećanjem inicijalne koncentracije ranitidina, primetan je neznatan porast prividne konstante brzine njegove degradacije, što je najverovatnije posledica porasta broja molekula koji učestvuju u reakciji, kao i činjenice da je ranitidin podleže i direktnoj degradaciji (slika 4.2-1a). Porast inicijalne koncentracije metamizola dovodi do neznatnog smanjenja prividne konstante njegove degradacije, što može biti posledica veće apsorpcije UV zračenja zbog njegovog većeg molarnog ekstinkcionog koeficijenta. Ovakav uticaj dođen je i prilikom degradacije azo boje RO16 (poglavlje 4.1.1.1). Zbog niske rastvorljivosti ciprodinila (10 mg dm^{-3}), ispitana je uticaj inicijalne koncentracije 5.0 i 10.0 mg dm^{-3} . Vrednosti prividnih konstanti degradacije ciprodinila ne zavise od njegove inicijalne koncentracije pri ispitivanim uslovima. Harir i sar. (2007) su u svom istraživanju došli do saznanja da promena koncentracije imazapika ne utiče na konstantu brzine njegove fotodegradacije pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.



a)



b)

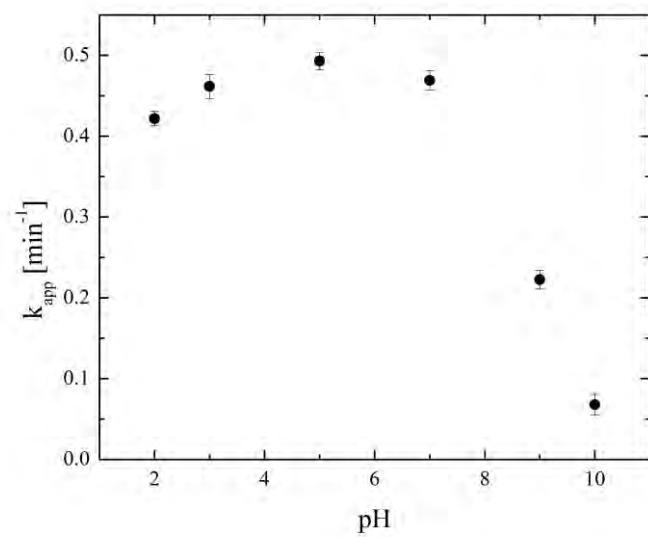


c)

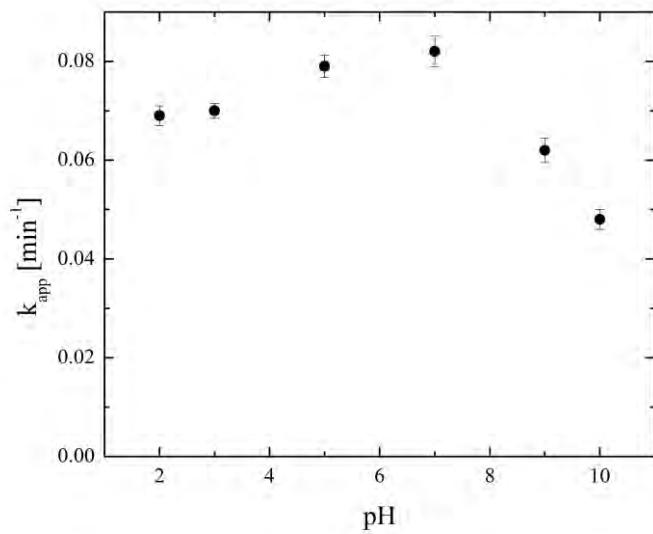
Slika 4.2-10 Uticaj inicijalne koncentracije a) ranitidina, b) metamizola i c) ciprozinila na efikasnost uklanjanja UV/H₂O₂ procesom. $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja ± SD).

4.2.1.4 Uticaj pH

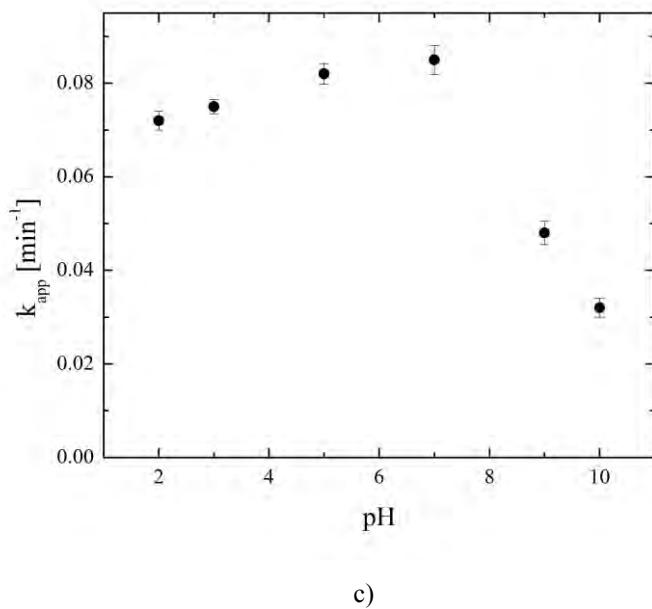
Za ispitivanje uticaja pH vršeni su eksperimenti na sledećim pH vrednostima: 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 i 10.0. Dobijeni rezultati pokazuju da je efikasnost uklanjanja ispitivanih supstrata neznatno smanjena u kiseloj u odnosu na neutralnu sredinu, dok je drastičan pad efikasnosti prisutan u alkalnoj sredini (slika 4.2-11). Slični rezultati dobijeni su prilikom ispitivanja uticaja pH vrednosti sredine na degradaciju azo boje RO16. Nekoliko razloga, koji su detaljno opisani u Poglavlju 4.1.1.3, mogu biti uzrok ovakvog ponašanja.



a)



b)

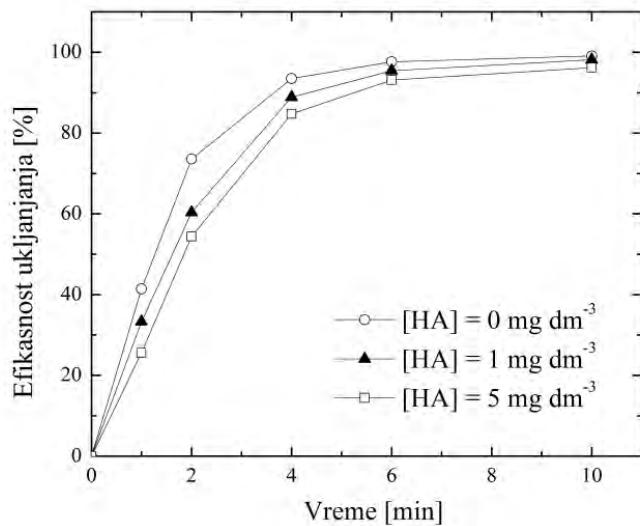


Slika 4.2-11 Uticaj pH na efikasnost uklanjanja a) ranitidina, b) metamizola i c) ciprozinila UV/H₂O₂ procesom. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD).

4.2.2 Uticaj tipičnih konstituenata prirodnih voda

S obzirom da različite koncentracije rastvorene organske materije mogu biti prisutne, kako u otpadnim, tako i u površinskim vodama, od izuzetne je važnosti ispitati njihov uticaj na efikasnost uklanjanja zagađujućih materija UV/H₂O₂ procesom. Uticaj različitih koncentracija huminske kiseline (1.0 i 5.0 mg dm^{-3}), kao važnog konstituenta rastvorene organske materije, na efikasnost uklanjanja ranitidina ispitivan je pri početnoj koncentraciji ranitidina 30.0 mg dm^{-3} i koncentraciji peroksida 20.0 mM . Kontrolni uzorak pod istim uslovima, ali bez dodatka huminske kiseline takođe je tretiran. Rezultati pokazuju da sa porastom koncentracije huminske kiseline efikasnost uklanjanja opada (slika 4.2-12). Naime, efikasnost uklanjanja ranitidina je nakon 4 min smanjena sa 93.5% (bez huminske) na 88.87% i 84.6% u prisustvu 1 i 5 mg dm^{-3} huminske kiseline. Prirodna organska materija može imati dvojak uticaj na efikasnost UV/H₂O₂ tretmana, koji se ne može predvideti bez sprovedenih eksperimentalnih ispitivanja. Ona može delovati kao fotosenzitizer ili stupati u reakcije kompeticije sa supstratima za apsorpciju UV zračenja ili reakciju sa $^{\bullet}\text{OH}$ radikalima [Guerard i sar., 2009; Gerecke i sar., 2001]. Xu i sar. (2011) su došli do saznanja da direktna reakcija singletnog i tripletnog stanja rastvorene organske materije DOC(3DOC*) sa amoksicilinom odgovorna za 48-74% njegove degradacije pod dejstvom sunčevog zračenja. Jacobs i sar. (2012) su ustanovili da dolazi do povećanja degradacije kafeina pod dejstvom sunčevog zračenja u vodama koje sadrže fulvo kiseline izolovane iz različitih izvora. S druge strane, uočen je inhibitorni efekat huminskih

kiselina tokom UV/H₂O₂ tretmana nekih lekova kao što su bezafibrat [Yuan i sar., 2011] i klofibrat [Li i sar., 2010]. Rezultati dobijeni u ovom istraživanju pokazuju da se efikasnost uklanjanja ranitidna smanjuje u prisustvu huminske kiseline, pri čemu je inhibitorni efekat izraženiji pri većim koncentracijama. Negativan uticaj huminske kiseline je dobiojen i tokom UV/H₂O₂ tretmana metamizola i ciprozinila. Rezultati su sumirani u tabeli 4.2-1.

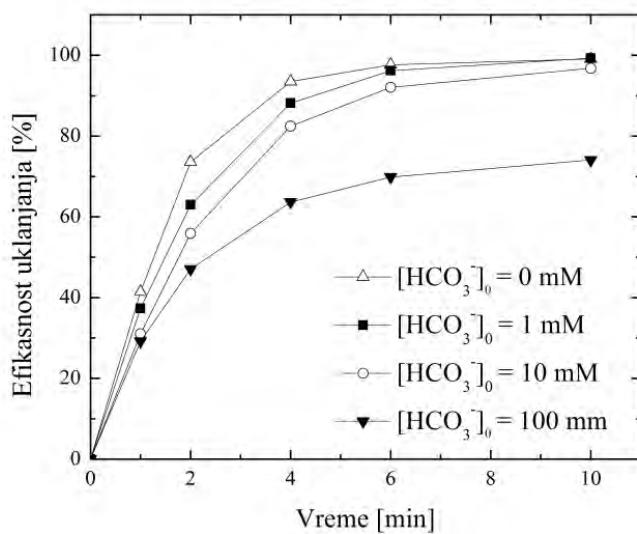


Slika 4.2-12 Uticaj huminske kiseline na efikasnost degradacije ranitidina UV/H₂O₂ procesom. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Tabela 4.2-1 Uticaj huminske kiseline, bikarbonata, nitrata, hlorida i sulfata na efikasnost degradacije metamizola i ciprodinila UV/H₂O₂ procesom

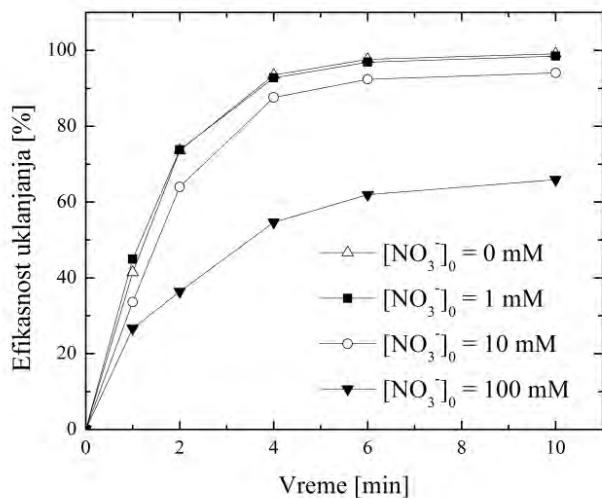
Ispitivani anjon	Koncentracija	Metamizol		Ciprodinil	
		Degradacija (%)	k _{app} (min ⁻¹)	Degradacija (%)	k _{app} (min ⁻¹)
HA	0 mg dm ⁻³	96.85	0.082	94.28	0.078
	1 mg dm ⁻³	92.23	0.075	92.25	0.069
	5 mg dm ⁻³	89.32	0.069	88.28	0.065
HCO ₃ ⁻	0 mM	96.85	0.082	94.28	0.078
	1 mM	95.84	0.065	93.21	0.062
	10 mm	94.12	0.063	91.20	0.060
	100 mM	85.23	0.054	84.95	0.052
NO ₃ ⁻	0 mM	96.85	0.082	94.28	0.078
	1 mM	96.22	0.082	93.25	0.072
	10 mm	93.28	0.074	92.58	0.069
	100 mM	74.28	0.062	76.60	0.060
Cl ⁻	0 mM	96.85	0.082	94.28	0.078
	1 mM	96.80	0.080	93.85	0.077
	10 mm	95.59	0.080	94.05	0.079
	100 mM	95.22	0.071	92.28	0.069
SO ₄ ²⁻	0 mM	96.85	0.082	94.28	0.078
	1 mM	96.82	0.08	94.30	0.078
	10 mm	96.8	0.083	94.30	0.076
	100 mM	96.81	0.082	93.98	0.077

Imajući u vidu činjenicu da je bikarbonatni anjon uglavnom prisutan u uslovima koji vladaju u prirodnim vodama, ispitivan je uticaj ovog jona na efikasnost uklanjanja ranitidina. Kao što se može uočiti iz rezultata prikazanih na slici 4.2-13, prisustvo bikarbonata smanjuje eliminaciju ranitidina. Kada je bikarbonat prisutan u koncentracijama 0, 1.0, 10.0 i 100.0 mM, procenat uklanjanja je iznosio 99.11%, 99.28%, 96.78%, 74.05%, respektivno. Dobijeni rezultati su očekivani s obzirom da se reakcijom bikarbonata sa ·OH radikalima smanjuje njihova efektivna koncentracija za reakciju sa ranitidinom. Rezultati uticaja bikarbonata na efikasnost uklanjanja metamizola i ciprodinila su prikazani u tabeli 4.2-1.



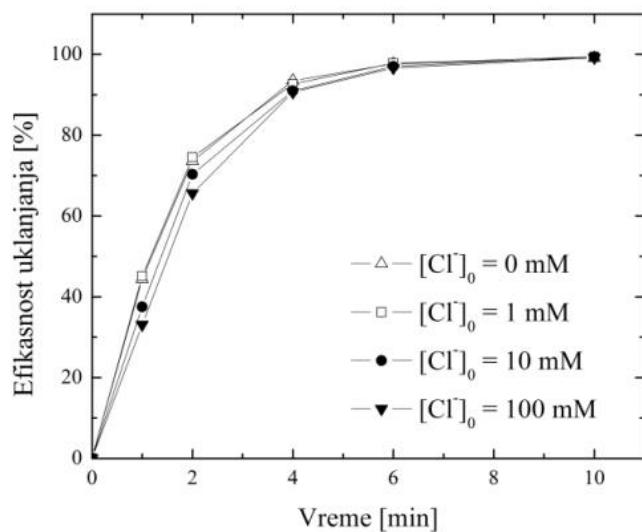
Slika 4.2-13 Uticaj bikarbonata na efikasnost degradacije ranitidina UV/H₂O₂ procesom.
 $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 8.5 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Rezultati uticaja nitrata na efikasnost uklanjanja ranitidina pokazuju da je 99.11% ranitidina uklonjeno u odsustvu nitrata, dok je dodatkom 1.0, 10.0 i 100.0 mM nitrata efikasnost smanjenja i iznosi nakon 10 min tretmana 98.47%, 94.07%, and 65.90%, respektivno (slika 4.2-14). Pored toga, prividna konstanta brzine ostaje nepromenjena sa porastom koncentracije nitrata na 1.0 mM (0.59 min^{-1}), smanjuje se na 0.44 min^{-1} kada koncentracija nitrata poraste na 10.0 mM, dok je značajan pad prividne konstante (0.16 min^{-1}) zabeležen pri daljem povećanju koncentracije nitrata na 100.0 mM. Očigledno je da prisustvo nižih koncentracija nitrata (1.0 i 10.0 mM) ne utiče na efikasnost uklanjanja ranitidina, dok prisustvo 100.0 mM nitrata smanjuje efikasnost za skoro tri puta. Uprkos mogućem dvojakom uticaju nitrata na efikasnost UV/H₂O₂ procesa, kod ranitidina je dominantan negativan uticaj. U tabeli 4.2-1 sumiran je uticaj nitrata na efikasnost uklanjanja metamizola i ciprozinila.

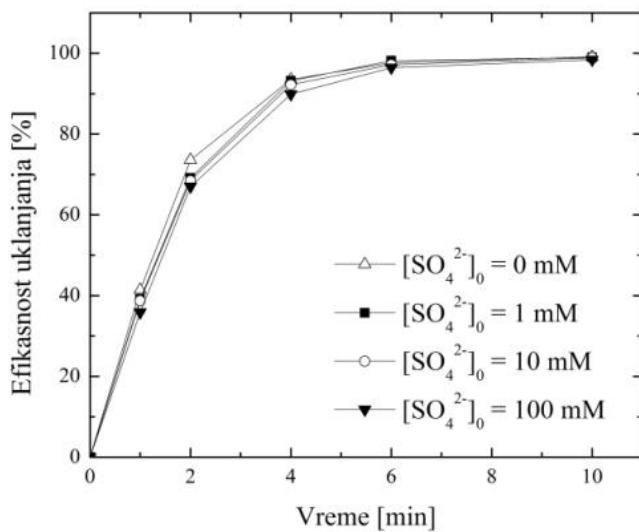


Slika 4.2-14 Uticaj nitrata na efikasnost degradacije ranitidina UV/H₂O₂ procesom.
 $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Rezultati uticaja hlorida na efikasnost uklanjanja ranitidina UV/H₂O₂ procesom pokazuju da prisustvo hlorida ne utiče primetno na efikasnost procesa (slika 4.2-15a). Naime, sa povećanjem koncentracije hlorida od 1.0 na 100.0 mM značajne promene u efikasnosti uklanjanja nisu uočene. Kao što je prikazano na slici 4.2-15b prisustvo sulfata neznatno utiče na efikasnost uklanjanja ranitidina pri ipitivanim eksperimentalnim uslovima. Male razlike u procentu uklanjanja su primetne nakon 4 min tretmana, pri čemu je zabeležen pad sa 93.5% (bez sulfata) na 93.15%, 92.23% i 89.95% u prisustvu 1.0, 10.0 i 100.0 mM sulfata, respektivno.



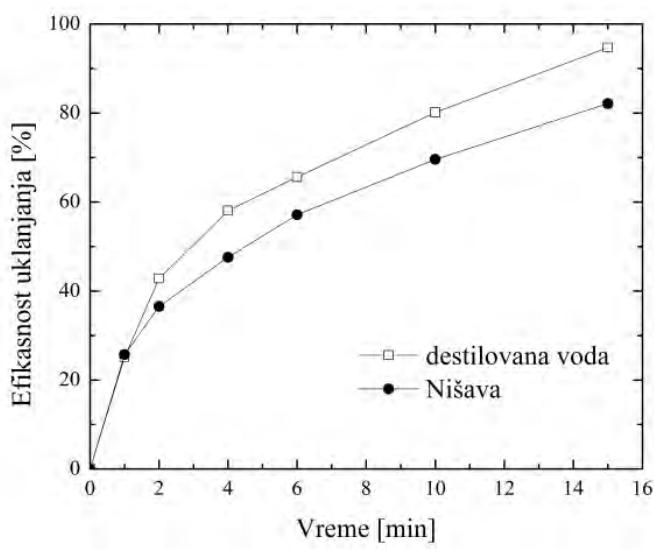
a)



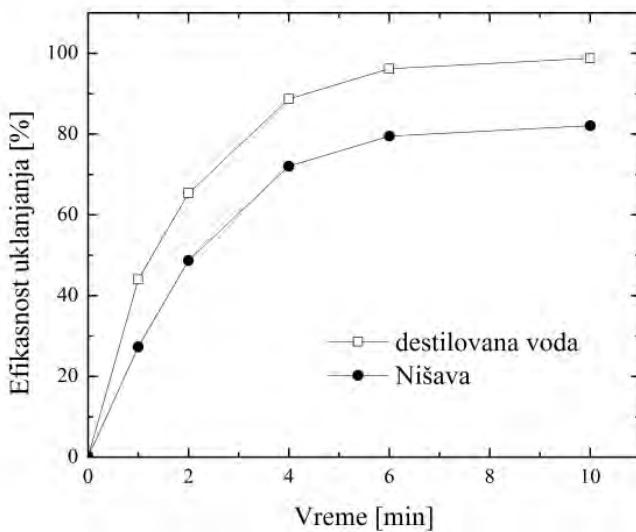
b)

Slika 4.2-15 Uticaj hlorida (a) i sulfata (b) na efikasnost degradacije ranitidina UV/H₂O₂ procesom. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

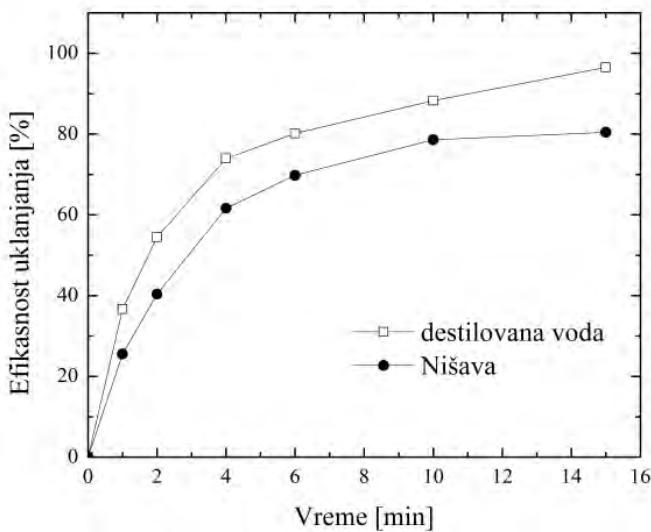
Rezultati poređenja efikasnosti degradacije ispitivanih supstrata u destilovanoj vodi i površinskoj vodi, kao realnom matriksu u kome su prisutni svi pojedinačno ispitani joni, prikazani su na slici 4.2-16. Uočava se da je degradacija sporija u površinskoj vodi i da smanjenje efikasnosti kod svih supstrata iznosi u proseku oko 20%.



a)



b)



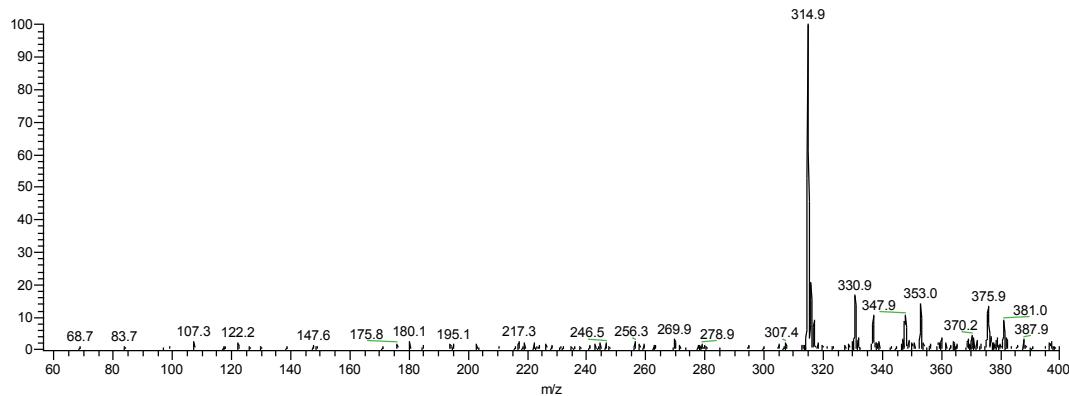
c)

Slika 4.2-16 Efikasnost uklanjanja a) ranitidina,b) metamizola i c) ciprozinila u demineralizovanoj i površinskoj vodi. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

4.2.3 Identifikacija degradacionih proizvoda ranitidina, metamizola i ciprozinila

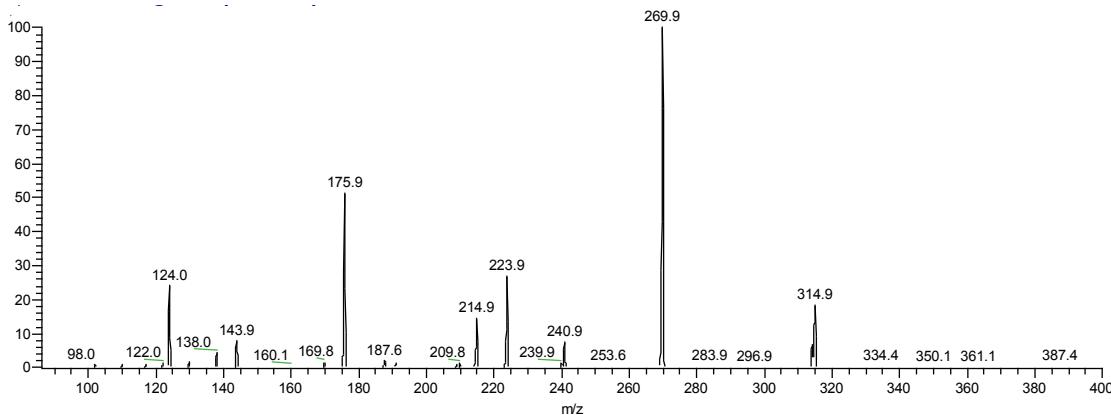
Prvi korak praćenja degradacije ranitidina tehnikom masene spektrometrije sastojao se od njegove MSⁿ karakterizacije koja je sprovedena direktnim injektiranjem netretiranog uzorka ranitidina (3 mg dm^{-3} , H₂O/MeOH (50/50)) u maseni spektrometar sa jon trapom kao detektorom. Osnovni jon u masenom spektru je protonovani oblik molekula ranitidina [M+H]⁺ na m/z vrednosti 314.9 (slika 4.2-17). U spektru je prisutan još jedan signal na m/z 330.9 koji verovatno odgovara protonovanom obliku najčešće prisutnog onečišćenja u uzorku, S-oksida (N-[2-[[[5-[(dimethylamino)methyl]furan-2-il]methyl] sulfinil]ethyl]-N- α -methyl-2-nitroeten-1,1-diamin) [Jones i Plumb, 2006]. MS² fragmentacijom jona na m/z 314.9 dobijeni su fragmenti sa m/z vrednostima: 269.9, 240.9, 223.9, 214.9, 175.9, 169.8, 143.9, 138.0 i 124.0, kao što je prikazano na slici 4.2-18.

Relative Abundance

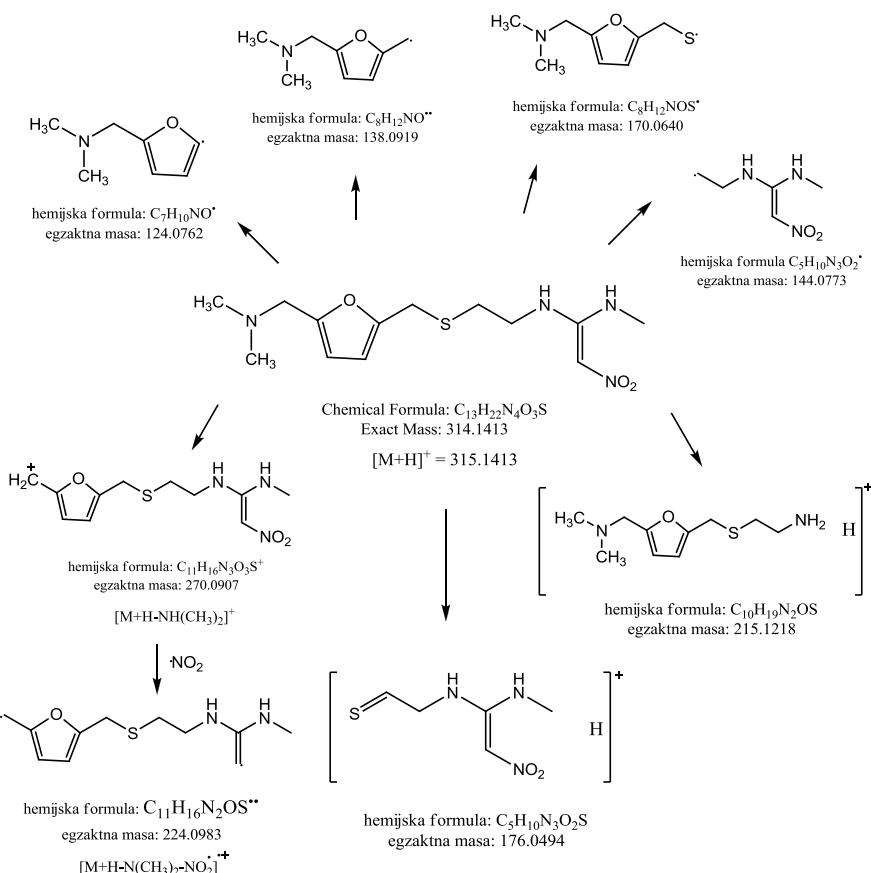


Slika 4.2-17 +ESI/IT maseni spektar ranitidina

Relative Abundance

Slika 4.2-18 +ESI/IT-MS² spektar ranitidina

Najintenzivniji signal u MS^2 spektru ranitidina (m/z 269.9) odgovara tipičnom gubitku N,N dimetil amino grupe. Izolacijom i daljom fragmentacijom ovog jona (MS^3) nastaje jon na m/z 223.9, najverovatnije gubitkom NO_2 radikala. Jon na m/z 223.9 je takođe prisutan i u MS^2 spektru ranitidina. Fragmenti na m/z 175.9, 169.8, 143.9, 138.0 i 124.0 nastaju raskidanjem odgovarajućih jednostrukih veza između ugljenikovih atoma i između atoma ugljenika i sumpora, dok jon na m/z 214.9 nastaje gubitkom diaminonitroeten grupе. Šema fragmentacije ranitidina prikazana je na slici 4.2-19.

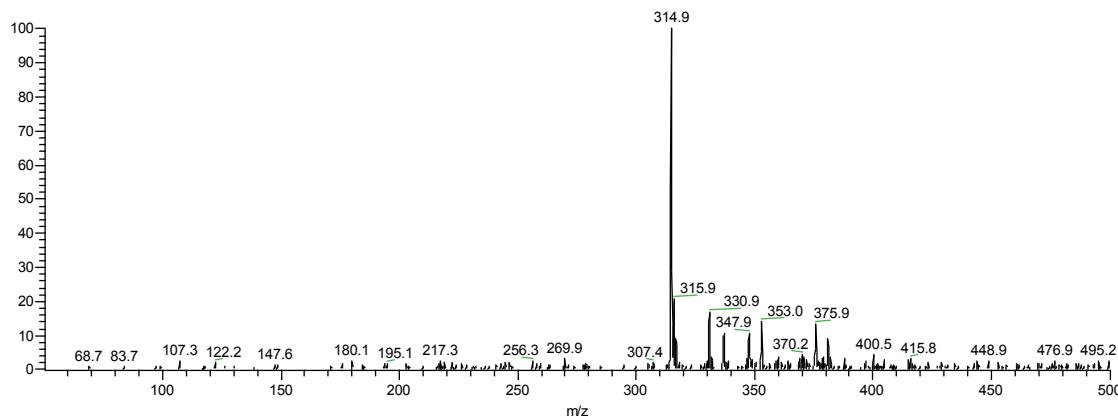


Slika 4.2-19 ESI/IT-MS³ fragmentacija ranitidina

Nakon preliminarne MS^3 karakterizacije ranitidina anlizirani su uzorci prikupljeni u određenim vremenskim intervalima tokom UV/ H_2O_2 tretmana (slika 4.2-20 – 4.2-23). Intenzitet signala protonovanog oblika ranitidina naglo se smanjuje već nakon 1 min tretmana i potpuno nestaje nakon 6 min, što predstavlja još jednu potvrdu da je došlo do njegove degradacije. S druge strane, intenzitet signala na m/z 330.9 drastično raste u početnim fazama tretmana (1 min i 2 min), nakon čega je uočen pad. Očigledno je da i prilikom degradacije ranitidna dolazi do formiranja mono-hidrosilovanog degradacionog proizvoda, kao i njegove dalje oksidativne degradacije. Imajući u vidu strukturu ranitidina,

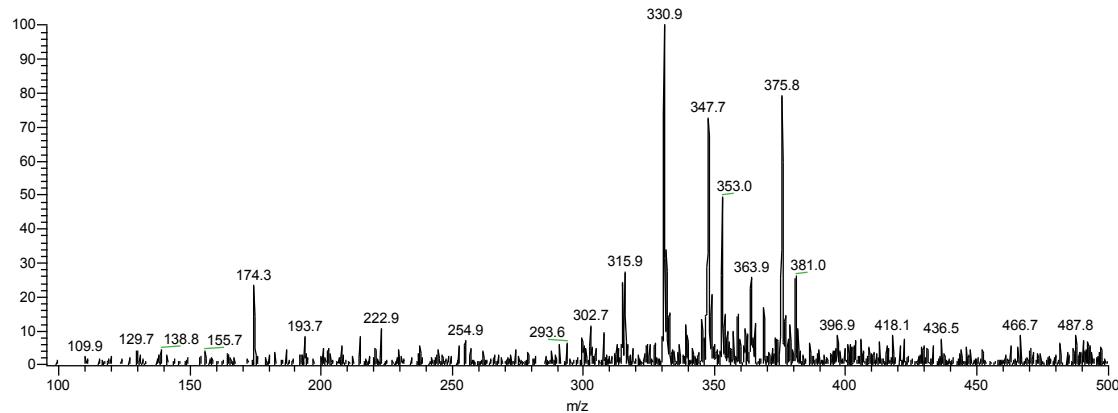
verovatni mehanizam napada $\cdot\text{OH}$ radikala je oduzimanje vodonika. MS² fragmentacijom mono-hidroksilovanog intermedijera (m/z 330.9) dobijeni su joni na m/z 187.8, 175.8, 155.8 i 137.9. Na osnovu ovih rezultata je moguće predvideti položaj inicijalnog napada $\cdot\text{OH}$ radikala.

Relative Abundance

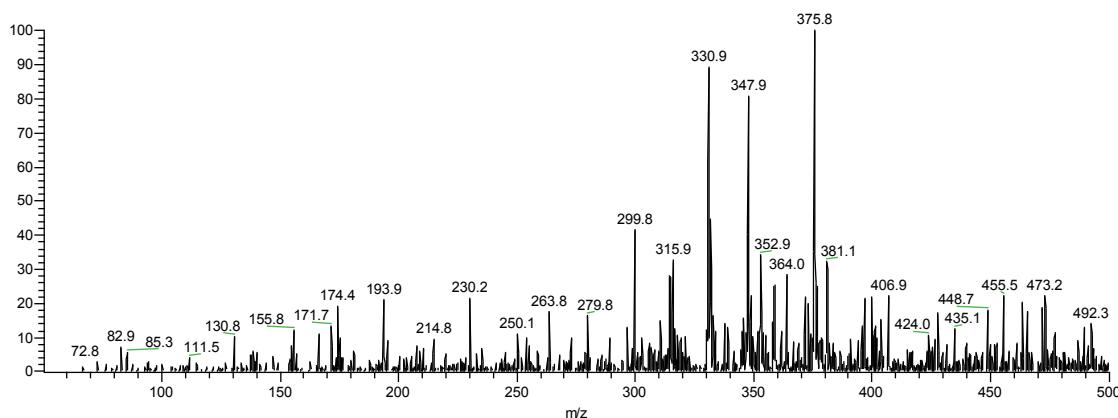


Slika 4.2-20 +ESI/IT maseni spektar uzorka ranitidina na početku tretmana. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2

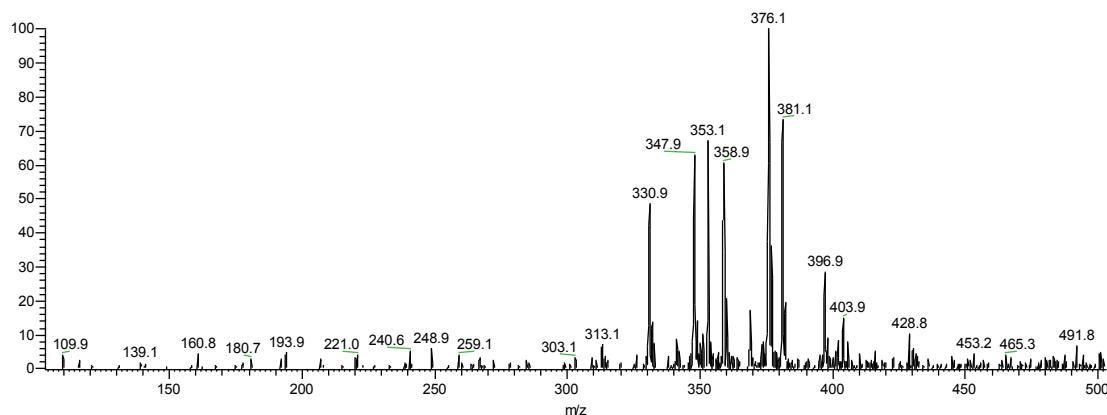
Relative Abundance



Slika 4.2-21 +ESI/IT maseni spektar uzorka ranitidina nakon 1 min UV/ H_2O_2 tretmana. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

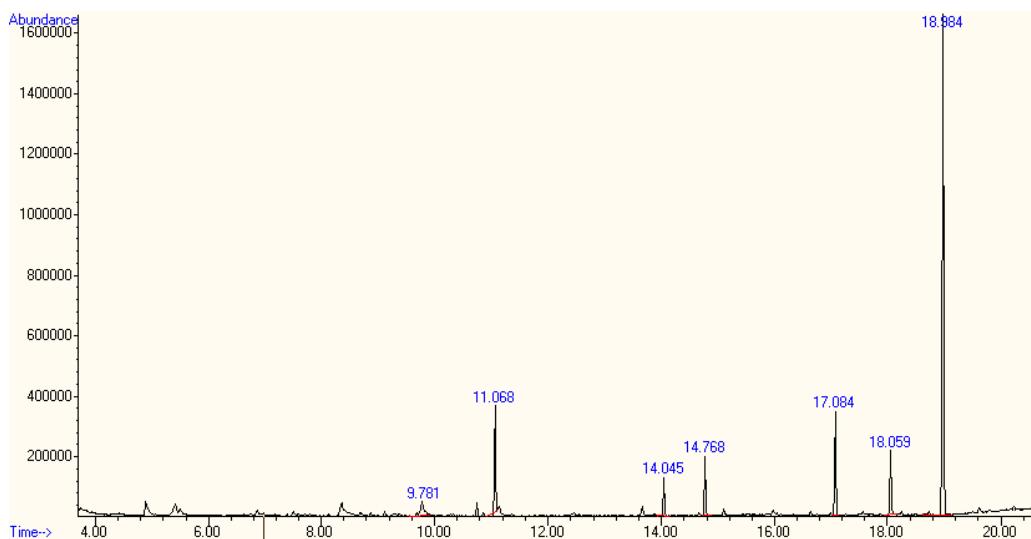


Slika 4.2-22 +ESI/IT maseni spektar uzorka ranitidina nakon 2 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C.

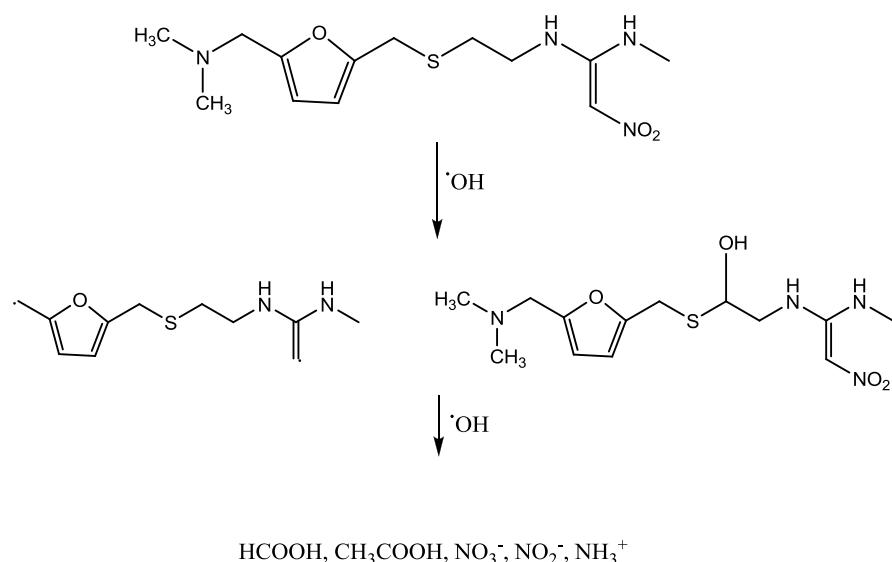


Slika 4.2-23 +ESI/IT maseni spektar uzorka ranitidina nakon 6 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C.

U GC/MS hromatogramu uzorka nakon 10 min tretmana (slika 4.2-24) prisutan je pik sa retencionim vremenom 18.984 min ina m/z 224. Pretraživanjem dostupnih baza nije pronađeno odgovarajuće poklapanje masenih spektara, što je i očekivano, jer je u pitanju degradacioni proizvod. Međutim, na osnovu ovih rezultata, kao i rezultata MS³ fragmentacije ranitidina gde je nakon primarnog gubitka N,N-dimetil amino grupe, a nakon toga i nitro radikala, dobijen jon na m/z vrednosti 223.9, može se prepostaviti da mehanizam degradacije uključuje i napad ·OH radikala na nitroetensku grupu ranitidna. Ova prepostavka je u skladu sa rezultatima dobijenim analizom UV-vis spektara. Predloženi mehanizam degradacije ranitidina prikazan je na slici 4.2-25.



Slika 4.2-24 GC/MS hromatogram uzorka nakon 10 min tretmana. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

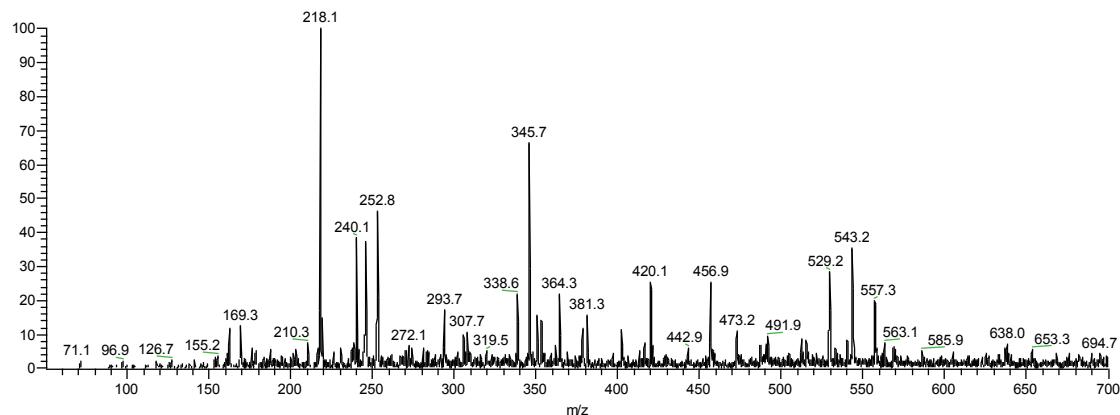


Slika 4.2-25 Predloženi mehanizam degradacije ranitidina UV/ H_2O_2 procesom

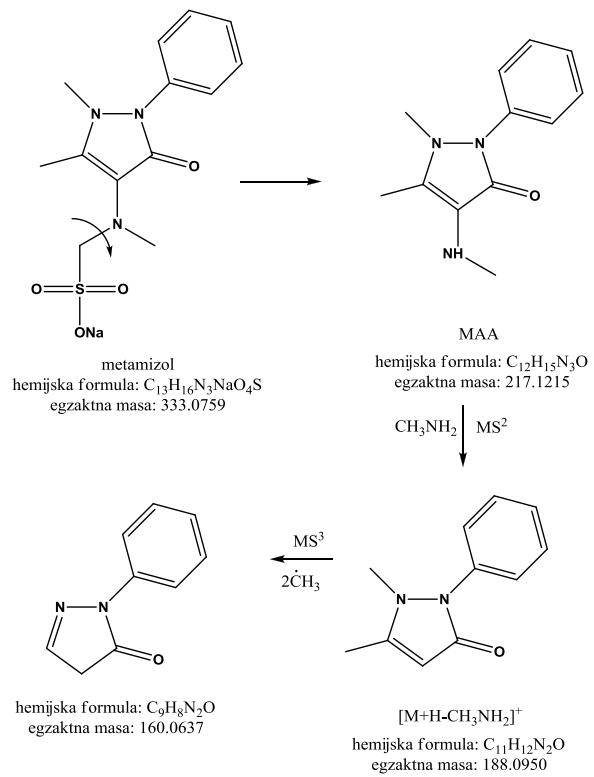
Maseni spektar metamizola, snimljen u pozitivnom modu, prikazan je na slici 4.2-26. S obzirom da odmah nakon rastvaranja dolazi do hidrolize metamizola, najintenzivniji signal u spektru (m/z 218) potiče upravo od protonizovanog oblika $[\text{M}+\text{H}]^+$ hidrolizovane forme MAA. Signal na m/z 240.1 odgovara aduktu ovog molekula sa natrijumom $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Izolovanjem i MS^2 fragmentacijom jona m/z vrednosti 218 dobijen je fragment jon na m/z

188, kao posledica gubitka metilamina. Daljom fragmentacijom jona m/z 188 dolazi do gubitka dva metil radikala i formiranja jona na m/z 160. Šema fragmentacije metamizola prikazana je na slici 4.2-27.

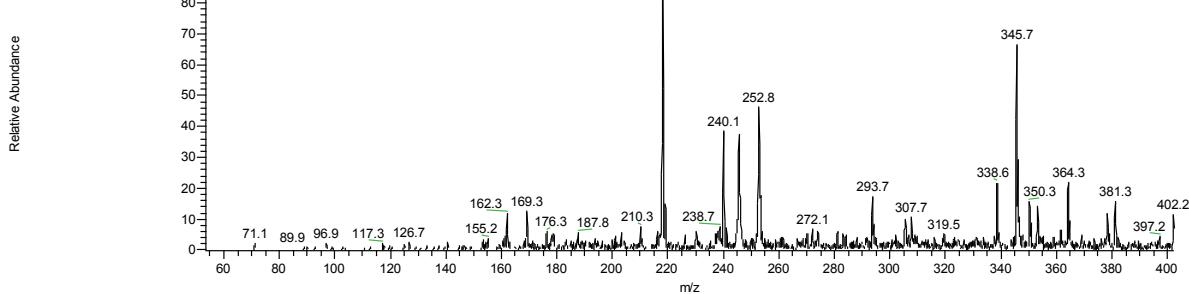
Relative Abundance



Slika 4.2-26 +ESI/IT maseni spektar metamizola.

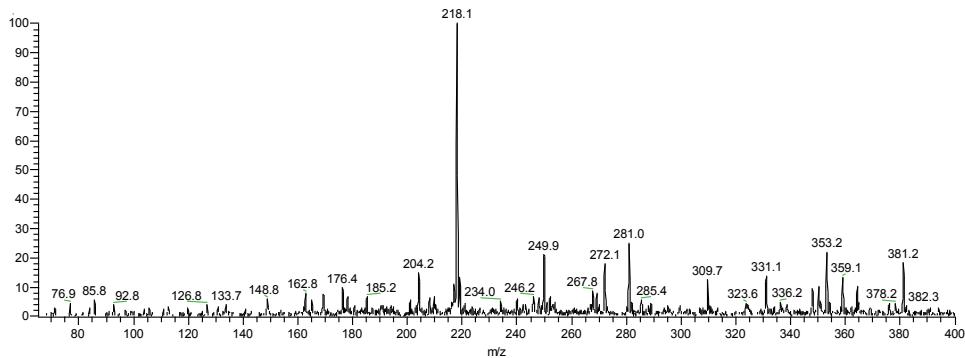
Slika 4.2-27 MS³ fragmentacija metamizola

Na slici 4.2-28-4.2-33 prikazani su +ESI/IT maseni spektri snimljeni tokom tretmana metamizola u vremenskim intervalima 0, 1 min, 2 min, 4 min, 6 min i 10 min, respektivno. U spektru snimljenom nakon tretmana od 1 min primetna je pojava jona na m/z 249.9, kao i njegovih adukata sa natrijumom (m/z 272.1) i metanolom (m/z 281.0). Ovaj jona nastaje kao posledica otvaranja jezgra pirazolina pod dejstvom $\cdot\text{OH}$ radikala. U spektru snimljenom nakon 2 min tretmana primetan je porast intenziteta signala ovih jona, kao i prisustvo signala drugih degradacionih proizvoda nastalih u istom periodu tretmana. Od mnoštva prisutnih signala, tri (m/z 220.9, 208.0 i 165.1) su identifikovana kao signali mogućih degradacionih proizvoda, a njihove strukture potvrđene MS² fragmentacijom. Osim toga, signali na m/z 208.0 i 165.1 su dobijeni i prilikom MS² fragmentacije jona na m/z 249.9, čime je dodatno potvrđena struktura istih. Nakon 4 min tretmana u spektru nema signala protonizovanog jona MAA (m/z 218), što pokazuje da je došlo do njegove potpune degradacije. S druge strane, signali degradacionih proizvoda su i dalje prisutni u istom periodu tretmana. Smanjenje intenziteta signala identifikovanih degradacionih proizvoda je očigledno nakon 6 min tretmana, dok su potpuno nestali nakon 10 min tretmana. Suprotno očekivanjima, formiranje mono-hidroksilovanog oblika MAA nije detektovano ESI/IT-MS analizom, stoga se može zaključiti da se degradacija metamizola odvija uglavnom putem oksidacije i otvaranja heterocikličnog prstena, dok je aromatično jezgro benzena stabilnije i otpornije na degradaciju. Na slici 4.2-34 prikazan je predloženi mehanizam degradacije metamizola UV/H₂O₂ procesom.



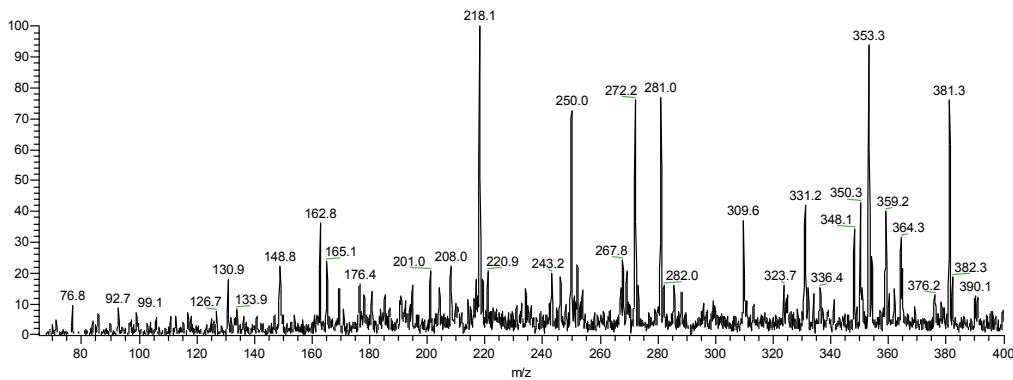
Slika 4.2-28 +ESI/IT maseni spektar uzorka metamizola nakon 0 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Relative Abundance



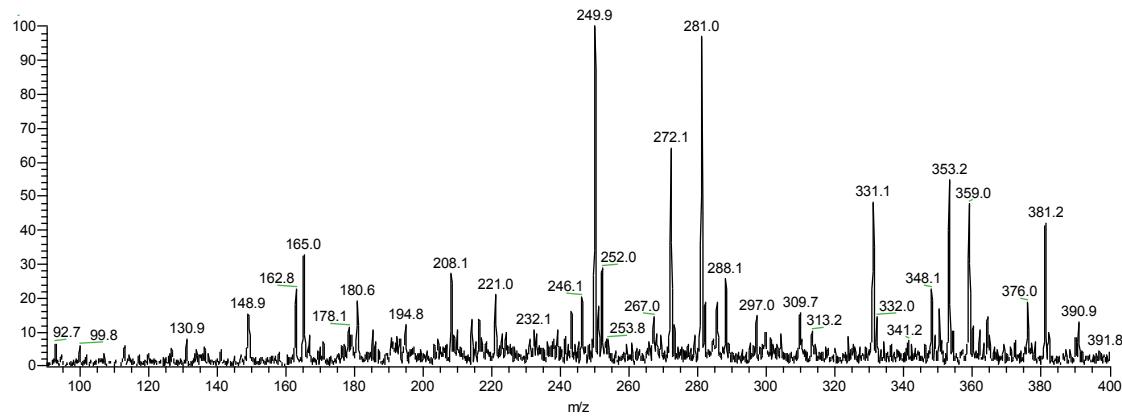
Slika 4.2-29 +ESI/IT maseni spektar uzorka metamizola nakon 1 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C.

Relative Abundance



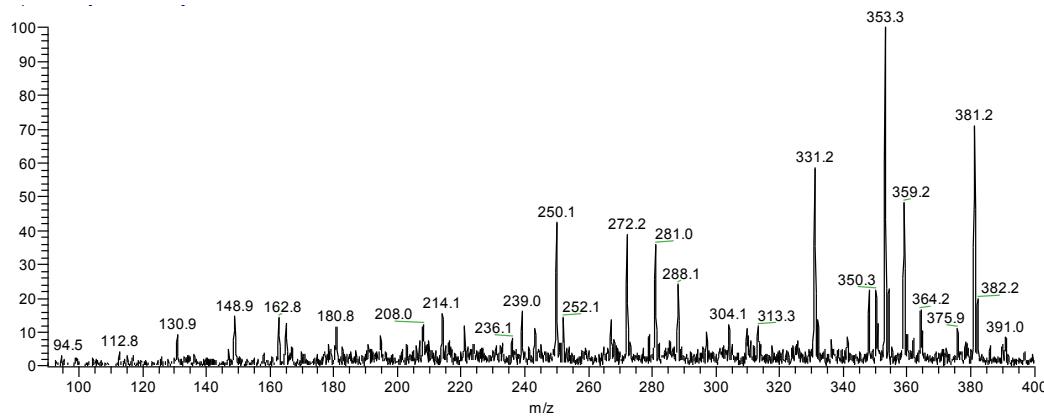
Slika 4.2-30 +ESI/IT maseni spektar uzorka metamizola nakon 2 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C.

Relative Abundance



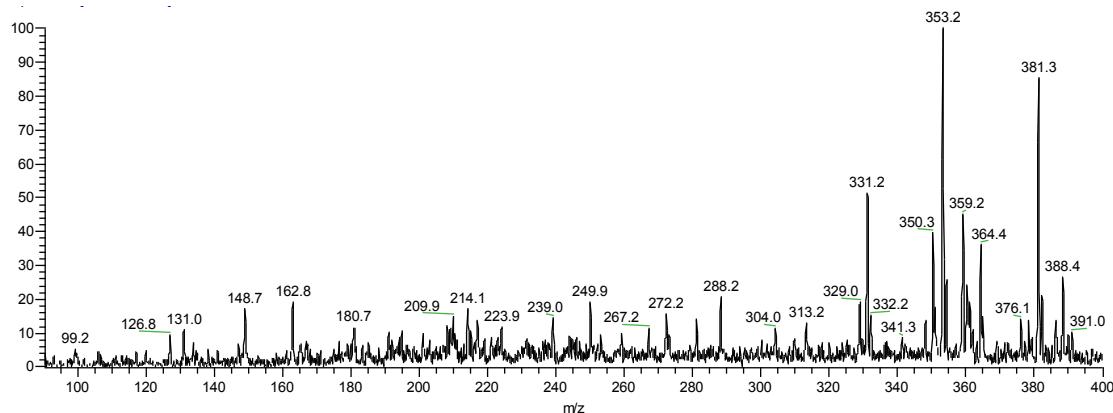
Slika 4.2-31 +ESI/IT maseni spektar uzorka metamizola nakon 4 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C.

Relative Abundance

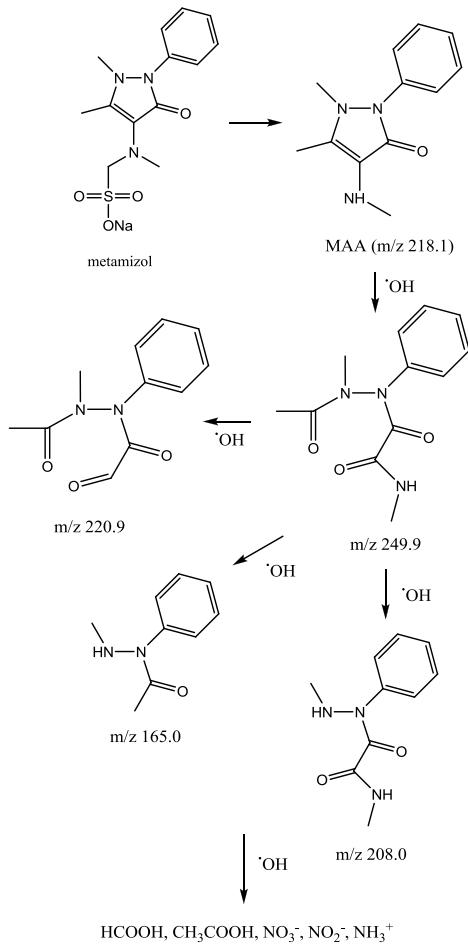


Slika 4.2-32 +ESI/IT maseni spektar uzorka metamizola nakon 6 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2, pH 7.0 ± 0.2, intenzitet UV zračenja 730 μW cm⁻², 25.0 ± 0.5°C.

Relative Abundance



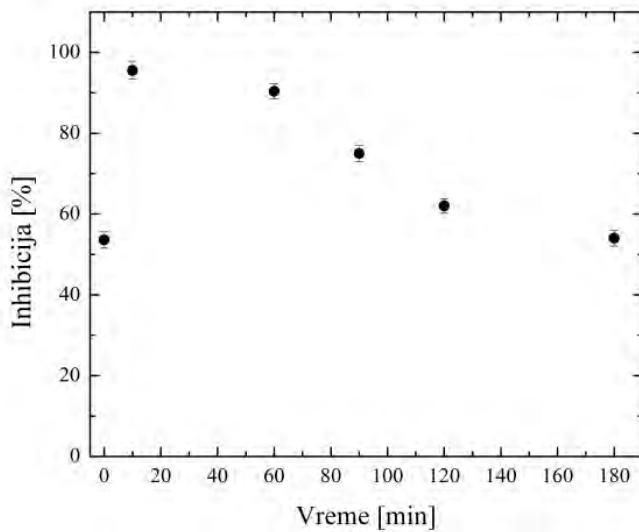
Slika 4.2-33 +ESI/IT maseni spektar uzorka metamizola nakon 10 min UV/H₂O₂ tretmana.
 $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $730 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$.



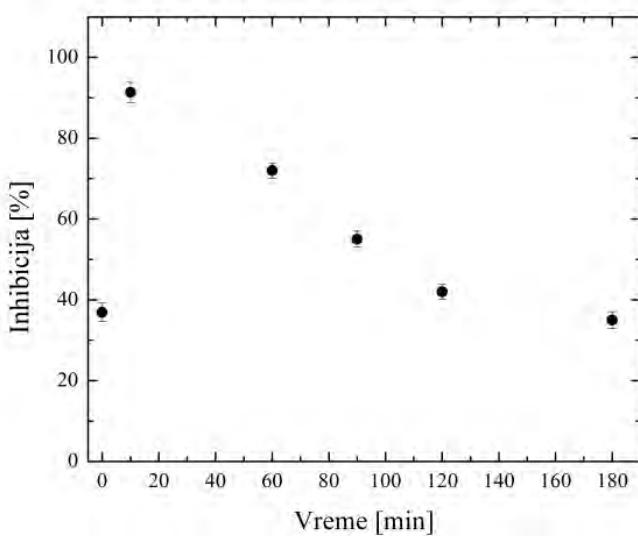
Slika. 4.2-34 Predloženi mehanizam degradacije metamizola UV/H₂O₂ procesom

4.2.4 Ekotoksikološka analiza

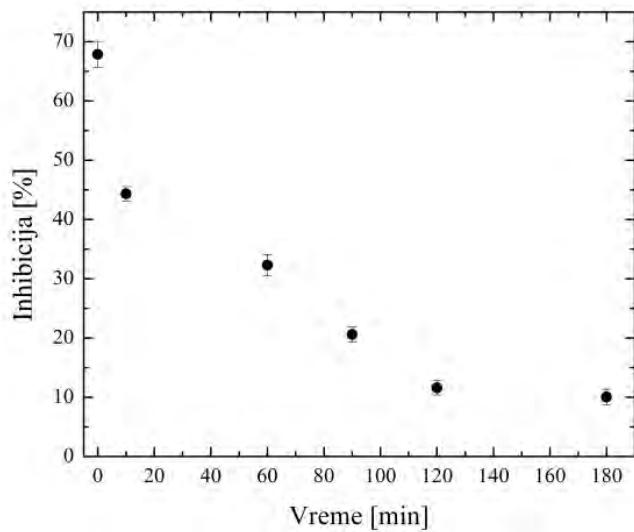
Rezultati procene toksičnosti uzoraka ranitidina, izraženi kao promena procenta inhibicije u vremenu, prikazani su na slici 4.2-35a. Toksičnost netreretiranog uzorka ranitidina je iznosila 53.58%. U početnoj fazi tretmana toksičnost se značajno povećala (95%), a nakon toga sledi pad procenta inhibicije do vrednosti 54.23% nakon 180 min tretmana. S obzirom da je potpuna degradacija ranitidina postignuta u prvih 6 min tretmana, a vrednost TOC smanjena samo 10% u istom periodu (slika 4.2-3), drastično povećanje procenta inhibicije je najverovatnije posledica formiranja degradacionih proizvoda veće toksičnosti od polaznog jedinjenja. Osim toga, evolucija organskih kiselina malih masa (slika 4.2-6), čije se formiranje može dovesti u korelaciju sa toksičnošću, drastično je povećana u istom periodu [Karci i sar., 2013]. Procena toksičnosti tokom UV/H₂O₂ tretmana metamizola takođe pokazuje da dolazi do naglog porasta u početnoj fazi, dok je nakon 180 min inhibicija u granicama vrednostiza netretirani uzorak (4.2-35b). S druge strane, tokom degradacije ciprozinila dobijen je kontinuirani pad procenta inhibicije (slika 4.2-35c). Početna vrednost inhibicije (67,84%) se smanjila nakon 10 min tretmana na 44.32%, dok je nakon 180 min procenat inhibicije iznosio 10.02%.



a)



b)



c)

Slika 4.2-35 Procena toksičnosti tokom UV/H₂O₂ tretmana a) ranitidina, b) metamizola, c) ciprozinila. $c_0(\text{Ran}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Met}) = 30.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{Cip}) = 10.0 \text{ mg dm}^{-3}$, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 20.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7.0 ± 0.2 , intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja \pm SD).

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu analize rezultata predstavljenih u ovoj doktorskoj disertaciji mogu se izvesti sledeći zaključci:

- azo boja RO16 ne podleže direktnoj degradaciji pod dejstvom UV zračenja pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima, dok ranitidin i metamizol podležu izvesnim strukturnim promenama, ali ne i značajnom stepenu mineralizacije. Ciprodinil je otporan na direktan tretman UV zračenjem,
- UV zračenje u kombinaciji sa vodonik-peroksidom, pri optimalnim eksperimentalnim uslovima, dovodi do potpune dekolorizacije azo boje RO16 za manje od 6 min, do potpunog uklanjanje ranitidina u periodu od 6 min, metamizola u periodu od 10 min i ciprodinila u periodu od 15 min,
- rezultati TOC analize pokazuju da je ovim tretmanom postignut i značajan stepen mineralizacije ispitivanih supstrata, pri čemu je proces mineralizacije sporiji od dekolorizacije, odnosno degradacije,
- degradacijom ispitivanih supstrata, u zavisnosti od njihove strukture, nastaju sledeći neogranski anjoni kao krajnji mineralizacioni proizvodi nitrat, nitrit, amonijum jon i sulfat, dok su od organski anjona identifikovani acetat, formijat i oksalat,
- rezultati uticaja inicijalne koncentracije vodonik-peroksida ukazuju na njegovo specifično aktivaciono, odnosno inhibitornog delovanje, koje zavisi od koncentracije. Optimalna inicijalna koncentracija peroksida pri kojoj se postiže maksimalna efikasnost uklanjanja svih supstrata je u opsegu od 20 do 40 mmol dm⁻³,
- pH vrednost sredine utiče na efikasnost uklanjanja ispitivanih supstrata i ona je veća u neutralnoj u odnosu na kiselu i baznu sredinu,
- sa povećanjem koncentracije supstrata opada efikasnost degradacije,
- efikasnost uklanjanja raste sa porastom intenziteta zračenja, usled porasta koncentracije generisanih ·OH radikala,
- ispitivani organski anjoni (acetati, formijati, propanati) pokazuju specifičan uticaj na efikasnost uklanjanja boje, koji zavisi od njihove koncentracije, kao i od toga da li je karboksilna kiselina u protonovanom ili disosovanom obliku,
- prisustvo sulfata, dihidrogen fosfata i hidrogen fosfata ne utiče značajno na efikasnost degradacije ispitivanih supstrata, dok karbonati, bikarbonati, nitrati i hloridi, pokazuju specifičan uticaj koji zavisi od koncentracije i uključuje kompleksan slobodno radikalni mehanizam, koji ne podrazumeva samo reakcije hvatanja hidroksil radikala, već i reakcije formiranja drugih izuzetno reaktivnih vrsta,
- rezultati GC/MS analize, kao i ESI/IT-MS i ESI/FT-ICR analize pokazuju da inicijalni mehanizam napada ·OH radikala zavisi od strukture supstrata. Azo boja zbog svoje aromatične strukture podleže reakciji adicije, dok kod metamizola, suprotno očekivanjima, dolazi do otvaranja heterocikličnog prstena. Inicijalni napad na molekul ranitidina se odvija mehanizmom oduzimanja vodonika. Imajući u vidu nisku rastvorljivost ciprodinila, kao i visoku efikasnost degradacije, pri čemu je već nakon nekoliko minuta postignuto značajno

smanjenje njegove koncentracija, primjenjenim metodama, čak i nakon ekstrakcije, nije bilo moguće identifikovati degradacione proizvode,

- rezultati ekotoksikološke analize degradacionih proizvoda ukazuju na značaj ove vrste analiza prilikom optimizacije parametara procesa. Nakon povećane toksičnosti u početnoj fazi tretmana, usled formiranja toksičnijih proizvoda od polaznog jedinjenja, dolazi do smanjenja procenta inhibicije. Vrednost inhibicije do kraja tretmana ostaje u granicama početnih.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se UV/H₂O₂ proces može primeniti za uspešnu degradaciju, kao i značajan stepen mineralizacije organskih polutanata, koji s jedne strane pripadaju različitim klasama organskih zagađujućih materija, a takođe su i dijametralno različitih struktura.

7. LITERATURA

- Addamo M., Augugliaro V., Di Paola A., Garcí'a-Lopez E., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 765–774.
- Afzal A., Drzewicz P., Martin J.W., El-din M.G., Decomposition of cyclohexanoic acid by the UV/H₂O₂ process under various conditions, *Sci. Total Environ.* **2012**, 426, 387–392.
- Ahel M., Jeličić I., Phenazone analgesics in soil and groundwater below a municipal solid waste landfill. In: Daughton, C.G., Jones-Lepp, T.L. (Eds.), Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. ACS Symposium Series 791, Washington, D.C, **2001**, pp. 100-115.
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem.* **2005**, 40, 997–1026.
- Aleboyeh A., Aleboyeh H., Moussa Y., “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes Pigm.* **2003**, 57, 67–75.
- Alexy R., Kumpel T., Kummerer K., Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test, *Chemosphere* **2004**, 57, 505–512.
- Allen-King R.M., Schultheis K.A., Schaumloffel C., Keller K., Mechanism of Pesticide Transport to surface water at the field scale in a dryland agriculture region, Washington State University, Pullman, **2000**.
- Alshamsi F.A., Albadwawi A.S., Alnuaimi M.M., Rauf M.A., Ashraf S.S., Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton’s reagent, *Dyes Pigm.* **2007**, 74, 283–287.
- Andreozzi R., Marotta R., Pinto G., Pollio A., Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, *Water Res.* **2002**, 36, 2869–2877.
- APHA/AWWA/WEF, **1998**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. APHA/AWWA/WEF, Washington, DC, USA.
- Ashraf S.S., Rauf M. A., Alhadrami S. Degradation of Methyl Red using Fenton’s reagent and the effect of various salts, *Dyes Pigm.* **2006**, 69, 74–78.
- Backhaus T., Arrhenius A., Blanck H., Toxicity of a mixture of dissimilarly acting substances to natural algal communities: predictive power and limitations of independent action and concentration addition, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6363–6370.
- Backhaus T., Sumpter J.P., Blanck H., On the ecotoxicology of pharmaceutical mixtures. In: Kummerer, K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks, third ed. Springer, Berlin Heidelberg, **2008** pp. 257-276.
- Banchero P., Giachetto G., Agranulocitosis inducida por medicamentos, *Arch. Pediatr. Urug.* **2002**, 73 (2), 76–79.
- Baxendale J.H., Willson J.A., Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans Faraday Soc.* **1957**, 53, 344–356.

- Bedzka D., Gryglik D., Olak M., Gebicki J.L., Miller J.S., Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H₂O₂/UV system, *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, 79, 409–416
- Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* **2004**, 55, 129–134.
- Bernabeu A., Palacios S., Vicente R., Vercher R.F., Malato S., Arques A., Amat A.M., Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants, *Chem. Eng. J.* **2012**, 198–199, 65–72.
- Besse J.P., Garric J., Human pharmaceuticals in surface waters. Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation, *Toxicol. Lett.* **2008**, 176, 104–123.
- Bizani E., Fytianos K., Poulios I., Tsiridis V., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* **2006**, 136, 85–94.
- Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B., Reactivity of hydroperoxyl/superoxide radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14(4), 1041–1100.
- Bolan N.S., Baskaran S., Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption-desorption behaviour and microbial activity of soils, *Austral. J. Soil Res.* **1996**, 34, 1041–1053.
- Bound J.P., Voulvoulis N., Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom, *Environ. Health Persp.* **2005**, 113, 1705–1711.
- Boxall A.B.A., Kolpin D., Halling-Sorensen B., Tolls J., Are veterinary medicines causing environmental risks?, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 36, 286A–294A.
- Brezonik P.L., Fulkerson-Brekken J., Nitrate-induced photolysis in natural waters: controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3004–3010.
- Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B., Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Sci. Total. Environ.* **2006**, 366, 772–783.
- Buehler S.S.; Basu I.; Hites R.A., Causes of variability in pesticide and PCB concentrations in air near the Great Lakes, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 414–422.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (AOH/AO[·]) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513–886.
- Calza P., Sakkas V.A., Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzetti E., Albanis T., Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B* **2006**, 67, 197–205.
- Campos J.C., Borges R.M.H., Oliveira Filho A.M., Nobrega R., Sant Anna Jr. G.L., Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes, *Water Res.* **2002**, 36, 95–104.

Canonica S., Kohn T., Mac M., Real F.J., Wirz J., Von Gunten U., Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9182–9188.

Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E., Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 357–363.

Christie R.M. Environmental aspects of textile dyeing. Woodhead, Boca Raton, Cambridge, **2007**.

Chang M.W., Chung C.C., Chern J.M., Chen T.S., Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 135–140

Chang S.H., Chuang S.H., Li H.C., Liang H.H., Huang L.C., Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe₀/air process and toxicity evaluation, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 1279–1288.

Cholerton T.J., Hunt J.H., Klinkert G., Martin-Smith M., Spectroscopic Studies on Ranitidine its Structure and the Influence of Temperature and pH, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1761–1766.

Chu W., Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in the UV/H₂O₂ process, *Chemosphere* **2001**, 44, 934–941.

Conley J.M., Symes S.J., Schorr M.S., Richards S.M., Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin, *Chemosphere* **2008**, 73, 1178–1187.

Cope V.W., Chen S.N., Hoffman M.Z., Intermediates in the photochemistry of carbonato-amine complexes of cobalt(III). CO₃²⁻ radicals and the aquocarbonato complex, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3116–3121

Crecchio C., Mininni R., Pizzigallo M.D.R., Adsorption of the herbicide acifluorfen on humic acids, *Sci. Total. Environ.* **1992**, 123-124, 93-101.

Cleuvers M., Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotox. Environ. Safe* **2004**, 59, 309–315.

Cleuvers M., Chronic mixture toxicity of pharmaceuticals to Daphnia – the example of non-steroidal anti-inflammatory drugs. In: Kummerer, K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks, third ed. Springer, Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 277-284.

Chen C.Y., Photocatalytic Degradation of azo dye Reactive Orange 16 by TiO₂, *Water Air Soil Poll.* **2009**, 202 (1–4), 335–342.

Cohen S.Z., Wauchope R.D., Klein A.W., Eadsforth C.V., Graney R., Offsite transport of pesticide in water: mathematical model of pesticides leaching and runoff, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 2109–2148.

Criquet J., Vel Leitner N.K., Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere* **2009**, 77, 194–200.

- Dantas R.F., Canterino M., Marotta R., Sans C., Esplugas S., Andreozzi R., Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment, *Water Res.* **2007**, 41, 2525–2532.
- Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27), *Chemosphere* **2004**, 56, 895–900.
- Daneshvar N., Behnajady M.A., Asghar Y.Z., Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* **2007**, 139, 275–279
- Dao T.H., Lavy T.L., Atrazine adsorption of soil as influenced by temperature, moisture content, electrolyte concentration, *Weed Sci.* **1978**, 26, 303–308.
- Date S., Terabayashi S., Kobayashi Y., Fujime Y., Effects of chloramines concentration in nutrient solution and exposure time on plant growth in hydroponically cultured lettuce, *Sci. Hortic.* **2005**, 103, 257–265.
- De Laat J., Le G.T., Legube B., A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* **2004**, 5, 715–723.
- Di Corcia A., Nazzari M., Rao R., Samperi R., Sebastiani E., Simultaneous determination of acidic and non-acidic pesticides in natural waters by liquid chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **2000**, 878, 87–98.
- Di Salvatore M., Carafa A.M., Carratu G., Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: a comparison of two growth substrates, *Chemosphere* **2008**, 73, 1461–1464.
- Dorfman L.M., Adams G.E., Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions, National Standard Reference Data System, pp 25, **1973**.
- Đurović R., Procesi koji određuju subinu pesticida u zemljištu, *Pestic. Fitomed.* **2011**, 26(1), 9–22.
- Elmorsi T.M., Riyad Y.M., Mohamed Z.H., Abd El Bary H.M.H., Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174, 352–358.
- Emmanuel E., Keck G., Blanchard J.M., Vermande P., Perrodin Y., Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater, *Environ. Int.* **2004**, 30, 891–900.
- Eriksen T.E., Lind J., Merényi G., On the acid–base equilibrium of the carbonate, *Radiat. Phys. Chem.* **1985**, 26, 197–199.
- Ergun H., Fratarelli D.A.C., Aranda J.V., Characterization of the role of physicochemical factors on the hydrolysis of dipyrone, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **2004**, 35, 479–487.
- Evangelou V. P. Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Application, John Wiley & Sons, New York, **1998**.

- Evgenidou E., Bizani E., Christophoridis C., Fytianos K., Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV/Vis irradiation, *Chemosphere* **2007**a, 68, 1877–1882.
- Evgenidou E., Konstantinou I., Fytianos K., Poulios I., Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Res.* **2007**b, 41, 2015–2027.
- Fang C.C., Chen F.Y., Chen C.R., Liu C.C., Wong L.C., Liu Y.W., Su J.G., Cyprodinil as an activator of aryl hydrocarbon receptor, *Toxicology* **2013**, 304, 32–40.
- Farre M., Barcelo D., Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis, *Trends Analytical Chemistry* **2003**, 22, 299–310.
- Farre M.J., Franch M.I., Ayllon J.A., Peral J., Domenech X., Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation, *Desalination* **2007**, 211, 22–33.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D., Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.* **2006**, 76, 122–159.
- Feldmann D.F., Zuehlke S., Heberer T., Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater, *Chemosphere* **2007**, 71, 1754–1764.
- Ferraris M., Chiesara E., Radice S., Giovara A., Frigerio S., Fumagalli R., Marabini L., Study of potential toxic effects on rainbow trout hepatocytes of surface water treated with chlorine or alternative disinfectants, *Chemosphere* **2005**, 60, 65–73.
- Fishel F. M., Pesticide-Organism interaction, PI-43 Document, Pesticide Information Office, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, **2005**.
- Finlayson D.G., MacCarthy H.R., Pesticide Residues in Plants in Environmental Pollution by Pesticides (ed. C. A. Edwards), Plenum Press, New York, **1973**, 57–86.
- Frazar C. The Bioremediation and Phytoremediation of Pesticide Contaminated Sites, national Network of Ecnenvironmental Studies (NNEMS) Fellow, Washington DC **2000**.
- Foghta J., April T., Biggar K., Aislabie J., Bioremediation of DDT-Contaminated Soils: A Review, *Biorem. J.* **2001**, 5(3), 225–246.
- Garcia-Montano J., Torrades F., Garcia-Hortal J.A., Domenech X., Peral J., Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor, *J. Hazard. Mater.* **2006**, B134, 220–229.
- Gagne F., Blaise C., Andre C., Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2006**, 64, 329–336.
- Geisslinger G., Bocker R., Levy M., High-performance liquid chromatographic analysis of dipyrone metabolites to study their formation in human liver microsomes, *Pharmaceut. Res.* **1996**, 13 (8), 1272–1275.
- Gerecke A.C., Canonica S., Mueller S.R., Schaefer M., Schwarzenbach R.P., Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of Phenylurea herbicides in lakes, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35(19), 3915–3923.

- Glaze W.H., Lay Y., Kang J.W., Advanced oxidation processes: a kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1995**, 34 (7), 2314–2323.
- Glaze W.H., Kang J., Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Laboratory studies, *J. AWWA* **1988**, 57–63.
- Goel A.; McConnell L. L.; Torrents A., Wet deposition of current use pesticides at a rural location on the Delmarva Peninsula: impact of rainfall patterns and agricultural activity, *J Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 7915–7924.
- Goossens H., Ferech M., Vander Stichele R., Elseviers M., ESAC Project Group, Outpatient antibiotic use in Europe and association with resistance: a cross-national database study, *Lancet* **2005**, 365, 579–587.
- Gonzalez O., Esplugas M., Sans C., Torres A., Esplugas, S., Performance of a sequencing batch biofilm reactor for the treatment of pre-oxidized sulfamethoxazole solutions, *Water Res.* **2009**, 43, 2149–2158.
- Goossens H., Ferech M., Coenen S., Stephens P., European surveillance of antimicrobial consumption project group. Comparison of outpatient systemic antibacterial use in 2004 in the United States and 27 European countries, *Clin. Infect. Dis* **2007**, 44, 1091–1095.
- Gómez M.J., Gómez-Ramos M.M., Malato O., Mezcua M., Fernández-Alba A.R., Rapid automated screening, identification and quantification of organic micro-contaminants and their main transformation products in wastewater and river waters using liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with an accurate-mass database, *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 7038–7054.
- Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernandez-Alba A.R., Aguera A., Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* **2007**, 66, 993–1002.
- Gómez M.J., Sirtori C., Mezcua M., Fernandez-Alba A.R., Aguera A., Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products, *Water Res.* **2008**, 42, 2698–2706.
- Gómez M.J., Petrovic M., Fernandez-Alba A.R., Barcelo D., Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters, *J. Chromatogr. A* **2006**, 1114, 224–233.
- Grebel J.E., Pignatello J.J., Mitch W.A., Effect of halide ions and carbonates on degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters, *Eviron. Sci. Technol.* **2010**, 44, 6822–6828.
- Greiner P., Ronnefahrt I., Management of Environmental Risks in the Life Cycle of Pharmaceuticals. European Conference on Human and Veterinary Pharmaceuticals in the Environment. Lyon, April 14-16 **2003**.
- Groning J., Held C., Garten C., Claussnitzer U., Kaschabek S.R., Schlomann M., Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediments and identification of a major intermediate, *Chemosphere* **2007**, 69, 509–516.

- Gros M., Petrovic M., Barcelo D., Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain), *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, 26, 1553–1562.
- Guerard J.J., Miller P.L., Trout T.D., Chin Y.P., The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants, *Aquat. Sci.* **2009**, 71(2), 160–169.
- Gultekin I., Ince N.H., Degradation of Reactive Azo Dyes by UV/H₂O₂: Impact of Radical Scavengers, *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2004**, 39, 1069–1081.
- Hammes F., Salhi E., Koster O., Kaiser H.P., Egli T., von Gunten U., Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water, *Water Res.* **2006**, 40, 2275–2286.
- Hais A., Kummerer K., Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms, *Chemosphere* **2006**, 62, 294–302.
- Hernando M.D., Fernandez-Alba A.R., Tauler R., Barcelo D., Toxicity assays applied to wastewater treatment, *Talanta* **2005**, 65, 358–366.
- Halling-Sorensen B., Nors Nilsen P., Lanzky P.F., Ingeslev F., Holten Lutzhoft H. C., Jorgensen S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review, *Chemosphere* **1998**, 36, 357-393.
- Harir M., Gaspar A., Frommberger M., Lucio M., El Azzouzi M., Martens D., Kettrup A., Schmitt-Kopplin Ph., Photolysis Pathway of Imazapic in Aqueous Solution: Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry Analysis of Intermediates, *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 9936–9943.
- Harman-Fetcho J.A.; Hapeman C.J.; McConnell L. L.; Potter T. L.; Rice C.P.; Sadeghi A.M.; Smith R.D.; Bialek K.; Sefton K.A.; Schaffer B.A., Pesticide occurrence in selected South Florida canals and Biscayne Bay during high agricultural activity, *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 6040–6048.
- Hildebrandt A., Lacorte S., Barceló D. Occurrence and Fate of Organochlorinated Pesticides and PAH in Agricultural Soils from the Ebro River Basin, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, 57(2), 247–255.
- Holcman J., Bjergbakke E., Sehested K., The importance of radical-radical reactions in pulse radiolysis of aqueous carbonate/bicarbonate. In: Hedvig, P., Nyikos, L., Schiller, R., (Eds.), *Proceedings of the Sixth Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, (Vol. 1, pp. 429); 6 (1), 149-153, **1987**, Academic Kiado Publishing, Budapest, Hungary.
- Holcapek M., Volna K., Vanerkova D., Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra, *Dyes Pigm.* **2007**, 75 (1), 156–165.
- Holcapek M., Jirasko R., Lisa M., Basic rules for the interpretation of atmospheric pressure ionization mass spectra of small molecules, *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217 (25), 3908–3921.

- Hoeger B., Kollner B., Dietrich D.R., Hitzfeld B., Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. Fario*), *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 1405–1416.
- Huang P.M., Iskandar I.K., Soils and Groundwater Pollution and Prevention, Lewis Publisher, Boca Raton, London, New York, Washington DC **2000**.
- Huang R.M., Grover R., McKercher R.B., Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils, *Soil Sci.* **1984**, 138, 20–24.
- Huang W., Young T.M., Schlautman M.A., Yu H., Weber W.J., A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 9. General Isotherm Nonlinearity and Applicability of the Dual Reactive Domain Model, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31 (6), 1703–1710.
- Huang Y.H., Huang Y.F., Huang C.I., Chen C.Y., Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺ - catalyst, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170, 1110–1118.
- Ince N.H., “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, *Water Res.* **1999**, 33, 1080–1084.
- Ikehata K., Naghashkar N. J., El-Din M. G., Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, **2006**, 28, 353-414.
- Isidori M., Parrella A., Pistillo P., Temussi F., Effects of ranitidine and its photoderivatives in the aquatic environment, *Environ. Int.* **2009**, 35, 821–825.
- ISO (International Organization for Standardization), Water Quality-Test for Inhibition of Oxygen Consumption by Activated Sludge for Carbonaceous and Ammonium Oxidation. ISO 8192, Geneva, Switzerland, **2007**.
- ISO (International Organization for Standardization), Water Quality-Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent Bacteria Test)-Part 2: Method Using Liquid-Dried Bacteria. ISO 11348-2, Geneva, Switzerland, **1998**.
- ISO 11348-3, Water Quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test), **1998**.
- ISO (International Organisation for Standardization), Water Quality: Determination of the Inhibition of the Mobility of *Daphnia magna* Straus (*Cladocera, Crustacea*) - Acute Toxicity Test. ISO 6341, Geneva, Switzerland, **1996a**.
- ISO (International Organization for Standardization), Water Quality-Determination of the Acute Lethal Toxicity of Substances to a Freshwater Fish (Brachydanio rerio Hamilton Buchanan, Teleostei, Cyprinidae). Part 1: Static Method. ISO 7346-1, Geneva, Switzerland, **1996b**.

ISO (International Organization for Standardization), Water Quality-Fresh Water Algal Growth Inhibition Test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*. ISO 692, Geneva, Switzerland, **1989**.

Jacobs L.E., Weavers L.K., Houtz E.F., Chin Y.P., Photosensitized degradation of caffeine: Role of fulvic acids and nitrate, *Chemosphere* **2012**, 86, 124–129.

Jayson G.C., Parsons B.J., Swallow A.J., Some Simple, Highly Reactive, Inorganic Chlorine Derivatives in Aqueous Solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 69, 1597–1607.

Jiao S., Zheng S., Yin D., Wang L., Chen L., Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria, *Chemosphere* **2008**, 73, 377–382.

Jiang Y.F., Wang X.T., Jia Y., Wang F., Wu M.H., Sheng G.Y., Fu, J.M., Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170(2-3), 989–997.

Jiraroj D., Unob F., Hagege A., Degradation of Pb–EDTA complex by a H₂O₂/UV process, *Water Res.* **2006**, 40, 107–112.

Jones M.D., Plumb R.S., The application of sub-2-lmparticle liquid chromatography-operated high mobile linear velocities coupled to orthogonal accelerated time-of-flight mass spectrometry for the analysis of ranitidine and its impurities, *J. Sep. Sci.* **2006**, 29, 2409–2420.

Kallenborn R., Fick R., Lindberg R., Moe M., Nielsen K.M., Tysklind K., Vasskoog T., Pharmaceutical residues in Northern European environments: consequences and perspectives. In: Kummerer, K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks, third ed. Springer, Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 61–74.

Karci A., Arslan-Alaton I., Bekbolet M., Advanced oxidation of commercially important nonionic surfactant: Investigation of degradation products and toxicity, *J. Hazard. Mater.* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.052>

Karci A., Arslan-Alaton I., Olmez-Hancı, T., Bekbolet M., Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution, *J. Photoch. Photobio. A* **2012**, 230 (1), 65–73.

Kalsoom U., Ashraf S.S., Meetani M.A., Rauf M.A., Bhatti H.N., Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue, *Chem. Eng. J.* **2012**, 373, 200–202.

Kerle E.A., Jenkins J.J., Vogue P.A., Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Groundwater and Surface water Protection, Report EM 8561, Oregon State University Extension Service, **1996**.

Kim T.S., Kim J.K., Choi K., Stenstrom M.K., Zoh K.D., Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO₂ photocatalysis and photolysis of parathion, *Chemosphere* **2006**, 62, 926–933.

Klečka G.M., Rick D.L., Will M.E., Ritalahti K., Marsh T.L., Natural biological attenuation of phenoxy herbicides in groundwater: Dow Agroscience Paritutu Site, New Zealand, *Biorem. J.* **2001**, 5(1), 79–92.

- Kolpi D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1202–1211.
- Kuhard R.C., Johri A. K. Singh A., Ward O.P., Bioremediation of pesticide-contaminated soils in Solis Biology, Applied Bioremediation and Phytoremediation (Eds: A. Singh, O. P. Wart, Vol 1, Springer, Verlag, Heidelberg **2004**, 35-54.
- Kümmerer K., Al-Ahmad A., Mersch-Sundermann V., Biodegradability of some antibiotics, elimination of their genotoxicity and affection of waste water bacteria in a simple test, *Chemosphere* **2000**, 40, 701–710.
- Kümmerer K., Pharmaceuticals in the environment – a brief summary. In: Kümmerer, K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks, third ed. Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 3–21.
- Kumar M.; Gupta S. K.; Garg S. K.; Kumar A., Biodegradation of hexachlorocyclohexane-isomers in contaminated soils, *Soil Soil Bioil. Biochem.* **2006**, 38, 2318–2327.
- Kuster M., Lopez de Alda M.J., Barata C., Raldua D., Barcelo D., Analysis of 17 polar to semi-polar pesticides in the Ebro river delta during the main growing season of rice by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Talanta* **2008**, 75, 390–401.
- Lam M.W., Mabury S.A., Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters, *Aquat. Sci.* **2005**, 67, 177–188.
- Landi M., Naddeo V., AOPs technologies: An overview, in book Water, wastewater and soil treatment by Advanced oxidation processes (AOPs), Eds. Vincenzo Belgiorno, Vincenzo Naddeo, Luigi Rizzo, SEED, Italy, Chapter 2, p. 35, **2011**.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C., Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, 186, 34–40.
- Larson S.J., Capel P.D., Majewski M.S., Pesticides in surface waters – distribution, trends and governing factors, in Series of Pesticides in Hydrologic System, Vol 3 (Ed: R.J. Gilliom), Ann Arbor Pres, Chelsea, Michigan, **1997**.
- Larsson D.G., de Pedro C., Paxeus N., Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *J. Hazard. Mater.* **2007**, 148, 751–755.
- Latch D.E., Stender B.L., Packer J.L., Arnold W.A., McNeill K., Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: cimetidine and ranitidine, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3342–3350.
- Lautenschlager K., Boon N., Wang Y., Egli T., Hammes F., Overnight stagnation of drinking water in household taps induces microbial growth and changes in community composition, *Water Res.* **2010**, 44, 4868–4877.
- LeChevallier M.W., Schultz W., Lee R.G., Bacterial nutrients in drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.* **1991**, 57 (3), 857–862.

- Lergini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671–698
- Li S.X., Wei D., Mak N.K., Cai Z.W., Xu X.R., Li H.B., Jiang Y., Degradation of diphenylamine by persulfate: performance optimization, kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 164, 26–31.
- Li D., Yang M., Hu J., Ren L., Zhang Y., Chang H., Li K., Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river, *Environ. Toxicol. Chem.* **2008a**, 27, 80–86.
- Li D., Yang M., Hu J., Zhang Y., Chang H., Jin F., Determination of penicillin G and its degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river, *Water Res.* **2008b**, 42, 307–317.
- Li W., Lu S., Qiu Z., Lin K., Clofibrate acid degradation in UV₂₅₄/H₂O₂ process: Effect of temperature, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 176, 1051–1057.
- Lin D., Xing B., Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth, *Environ. Pollut.* **2007**, 150, 243–250.
- List of 66 substances with classification high, medium or low exposure concern, Annex 15, Pan Europe, Pesticide Action Network Europe, **2003** (http://www.pan-europe.info/Campaigns/pesticides/documents/ed_pesticides/BKH%20priority%20list%20of%2066%20substances.pdf)
- Leifer A., The kinetics of environmental photochemistry, Theory and practise. ACS Professional Reference Book, York, p.304
- Loague K.; Soutter L.A., Desperately seeking a cause for hotspots in regional-scale groundwater plumes resulting from non-point source pesticide applications, *Vadose Zone J.* **2006**, 5, 204–221.
- Logan B.E. Environmental transport processes, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- López-Serna R., Petrović M., Barceló D., Development of a fast instrumental method for the analysis of pharmaceuticals in environmental and wastewaters based on ultra high performance liquid chromatography (UHPLC)–tandem mass spectrometry (MS/MS), *Chemosphere* **2011**, 85, 1390–1399.
- López-Serna R., Petrović M., Barceló D., Development of a fast instrumental method for the analysis of pharmaceuticals in environmental and wastewaters based on ultra high performance liquid chromatography (UHPLC)–tandem mass spectrometry (MS/MS), *Chemosphere* **2011**, 85, 1390–1399.
- Lunestad B.T., Goksoyr J., Reduction in the antibacterial effect of oxytetracycline in sea water by complex formation with magnesium and calcium, *Dis. Aquat. Organ* **1990**, 9, 67–72.
- Mack J., Bolton J.R., Photochemistry of nitrate and nitrite in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, 128, 1–13.

- Martire D.O., Rosso J.A., Bertolotti S., Le Roux G.C., Braun A.M., Gonzalez M.C., Kinetic Study of the Reactions of Chlorine Atoms and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ Radical Anions in Aqueous Solutions. II. Toluene, Benzoic Acid, and Chlorobenzene, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5385–5392.
- Maruthamuthu P., Neta P., Phosphate Radicals. Spectra, Acid-Base Equilibria, and Reactions with Inorganic Compounds, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 710–713.
- Marttinen K., Kettunen R. H., Sormunen K. M., Soimasuo R. M., Rintala J. A., Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates, *Chemosphere* **2002**, 46 (6), 851–858.
- Martínez-Huitel C.A., Brillas E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B* **2009**, 87, 105–145.
- Martin L.E., Oxford J., Tanner R.J.N., The use of on-line high-performance liquid chromatography–Mass spectrometry for the identification of ranitidine and its metabolites in urine, *Xenobiotica* **1981**, 11, 831–840.
- Margni M., Rossier D., Crettaz P., Jolliet O., Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems *Agric. Ecosyst. Environ.* **2002**, 93, 379–392.
- Martinez Bueno M.J., Aguera A., Gomez M.J., Hernando M.D., Garcia-Reyes J.F., Fernandez-Alba A., Nedostaje ime rada, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 9372–9384.
- Mazellier P., Busset C., Delmont A., De Laat J., A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, *Water Res.* **2007**, 41, 4585–4594.
- Mazellier P., Leroy E., De Laat J., Legube B., Transformation of carbendazim induced by the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1784–1790.
- Mendez-Arriaga, F., Esplugas S., Gimenez J., Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO_2 and simulated solar irradiation, *Water Res.* **2008**, 42, 585–594.
- Mendez-Arriaga F., Esplugas S., Giménez J., Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO_2 and simulated solar irradiation, *Water Res.* **2008**, 42, 585–594.
- Meric S., De Nicola E., Iaccarino M., Gallo M., Di Gennaro A., Morrone G., Warnau M., Belgiorno V., Pagano G., Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae, *Chemosphere* **2005**, 61, 208–217.
- Mert B.K., Yonar T., Kilic M.Y., Kestioglu K., Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton like oxidations processes, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174, 122–128.
- Metzger, J.W., Drugs in municipal landfills and landfill leachates. In: Kummerer, K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks, second ed. Springer, Berlin Heidelberg New York, **2004**, pp. 133–138.
- Milosavljević S.M. *Strukturne metode instrumentalne analize*, Hemijski fakultet, Beograd, Srbija, **1994**, p.35

Miao X.S., Yang J.J., Metcalfe C.D., Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7469–7475.

Moldovan Z., Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania, *Chemosphere* **2006**, 64, 1808–1817.

Muruganandham M., Swaminathan M., Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process, *Dyes Pigm.* **2004**, 62, 269–275.

Nalecz-Jawecki G., Evaluation of the in vitro biotransformation of fluoxetine with HPLC, mass spectrometry and ecotoxicological tests, *Chemosphere* **2007**, 70, 29–35.

Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, Volume 98, Issue 1-3, 17 March **2003**, Pages 91-106

Neta P., Huie R.E., Ross A.B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17 (3), 1027–1284.

Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kettrup A., Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processesda comparative study, *Dyes Pigments* **2004**, 60, 61–68.

Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A., Kinetics of decolorisation and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes Pigm.* **2002**, 53, 93–99.

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), Guidelines for the Testing of Chemicals: Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation). OECD No. 209, **2010**, Paris,

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), Terrestrial plants, growth test. In: Guidelines of the OECD for Testing Chemical Products. OECD Method 208, **1984**, Paris,

Olmez-Hancı T., Arslan-Alaton I., Genc B., Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity, *J. Hazard. Mater.* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.032>

Ongerth J.E., Khan S., Drug residuals: how xenobiotics can affect water supply sources, *J. AWWA* **2004**, 96, 94–101.

Oral R., Meric S., De Nicola E., Petruzzelli D., Della Rocca C., Pagano G., Multi-species toxicity evaluation of a chromium-based leather tannery wastewater, *Desalination* **2007**, 211, 48–57.

Ozen A.S., Doruker P., Aviyente V., Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 13506-13514.

Ozen A.S., Aviyente V., De Proft F., Geerlings P., Modeling the substituent effect on the oxidative degradation of azo dyes, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108 (28), 5990–6000.

Pagano G., Esposito A., Giordano G.G., Fertilization and larval development in sea urchins following exposure of gametes and embryos to cadmium, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1982**, 11, 47–55.

- Palacio S.M., Espinoza-Quinones F.R., Modenes A.N., Oliveira C.C., Borba F.H., Silva Jr. F.G., Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays, *J.Hazard. Mater.* **2009**, 172, 330–337.
- Palmisano G., Addamo M., Augugliaro V., Caronna T., Di Paola A., Lopez E.G., Loddo V., Marc G., Palmisano L., Schiavello M., Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis, *Catal. Today* **2007**, 122 (1-2) 118–127.
- Pedrouzo M., Borrull F., Pocurull E., Marcé R.M., Presence of Pharmaceuticals and Hormones in Waters from Sewage Treatment Plants, *Water Air Soil Pollut* **2011**, 217, 267–281.
- Persoone G., Van Haecke P., **1981**. Intercalibration exercise on a short-term standard toxicity test with *Artemia nauplii*. Final Report. Contract CEE-ENV-396 B(N).
- Perez-Estrada L.A., Malato S., Aguera A., Fernandez-Alba A.R., Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs Identification of intermediate products and toxicity assessment, *Catal. Today* **2007**, 129 207–214.
- Pesticide Fact Sheet, United States Office of Prevention, Pesticides Environmental Protection and Toxic Substances Agency, **1998**.
- Peyton G.R., Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies. In Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies; Ram, N. M., Christman, R. F., Cantor, K. P., Eds.; Lewis Publ.: Chelsea, MI, **1990**; pp 313-362.
- Polanska M., Huysman K., van Keer C., Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in flemish drinking water, *Water Res.* **2005**, 39, 2259–2266.
- Pomati F., Orlandi C., Clerici M., Luciani F., Zuccato E., Effects and interactions in an environmentally relevant mixture of pharmaceuticals, *Toxicol. Sci.* **2007**, 102, 129–137.
- Prabhakaran D., Sukul P., Lamshöft M., Maheswari M.A., Zühlke S., Spiteller M., Photolysis of difloxacin and saraflloxacin in aqueous systems, *Chemosphere* **2009**, 77, 739–746.
- Radivojević Lj., Šantrić Lj., Stanković-Kalezić R., Pesticidi u zemljишtu: delovanje na mikroorganizme, *Pestic.Fitomed.* **2007**, 22, 11–24.
- Radović T., Grujić S., Dujaković N., Radišić M., Vasiljević T., Petković A., Boreli-Zdravković Đ., Dimkić M., Laušević M., Pharmaceutical residues in the Danube River Basin in Serbia – a two-year survey, *Water Sci. Technol.* **2012**, 66(3), 659–665.
- Radjenović J., Sirtori C., Petrović M., Barceló D., Malato S., Characterization of intermediate products of solar photocatalytic degradation of ranitidine at pilot-scale, *Chemosphere* **2010**, 79, 368–376.
- Ravina M., Campanella L., Kiwi J., Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor, *Water Res.* **2002**, 36, 3553–3560.
- Renoux A.Y., Tyagi R.D., Samson R., Assessment of toxicity reduction after metal removal in bioleached sewage sludge, *Water Res.* **2001**, 35, 1415–1424.

- Rao Y.F., Chu W., Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes – Effect of anions and reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 180, 514–523.
- Rivas J., Gimeno O., Encinas A., Beltrán F., Ozonation of the pharmaceutical compound ranitidine: reactivity and kinetic aspects, *Chemosphere* **2009**, 76, 651–656.
- Rizzo L., Belgiorno V., Gallo M., Meric S., Removal of THM precursors from a high-alkaline surface water by enhanced coagulation and behaviour of THMFP toxicity on *D. magna*, *Desalination* **2005**, 176, 177–188.
- Rodrigues A.C., Boroski M., Shimada N.S., Garcia J.C., Nozaki J., Hioka N., Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, 194, 1–10.
- Robidoux P.Y., Gong P., Sarrazin M., Bardai G., Paquet L., Hawari J., Dubois C., Sunahara G.I., Toxicity assessment of contaminated soils from an antitank firing range, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2004**, 58, 300–313.
- Russi H., Kotzias D., Korte F., Photoinduced hydroxylation reactions of organic chemicals in natural waters – nitrates as potential sources for OH radicals, *Chemosphere* **1982**, 11, 1041–1048.
- Ruebhart D.R., Cock I.E., Shaw G.R., Brine shrimp bioassay: importance of correct taxonomic identification of *Artemia* (Anostraca) species, *Environ. Toxicol.* **2008**, 23, 555–560.
- Roberts T.R., Assessing the environmental fate of agrochemicals, *J. Environ. Sci. and Health., Part B* **1996**, 31, 325–335.
- Sadik W.A.A., Nashed A.W., UV-induced decolourization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes, *Chem. Eng. J.* **2008**, 137, 525–528.
- Santiago J., Agüera A., Gómez-Ramos M.M., Alba A.R.F., García-Calvo E., Rosal R., Oxidation by-products and ecotoxicity assessment during the photodegradation of fenofibric acid in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂, *J. Hazard. Mat.* **2011**, 194, 30–41.
- Schuster A., Hadrich C., Kužmmerer K., Flows of active pharmaceutical ingredients originating from health care practices on a local, regional, and nationwide level in Germany – is hospital effluent treatment an effective approach for risk reduction, *Water Air Soil Poll* **2008**, 8, 457–471.
- Schulz R. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review, *J. Environ. Qual.* **2004**, 33, 419–448.
- Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D., Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquat. Toxicol.* **2004**, 68, 141–150.
- Schedler K., Rasmussen O.L., Fricke H., Rate constants of ·OH with HO₂[·], O₂^{·-} and H₂O₂⁺ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 626–631.
- Silva A.C., Dezotti M., Sant Anna Jr. G.L., Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate, *Chemosphere* **2004**, 55, 207–214.

- Sokmen M., Ozkan A., Decolourising textile wastewater with modified titania: the effect of inorganic anions on the photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol.* **2002**, 174, 77–81.
- Stalter D., Magdeburg A., Weil M., Knacker T., Oehlmann J., Toxication or detoxication In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout, *Water Res.* **2010**, 44, 439–448.
- Styliadi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B*, **2004**, 47, 189–201.
- Styliadi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B* **2003**, 40 (4), 271–286.
- Sun J.H., Li X.Y., Feng J.L., Tian X.K., Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate, *Water Res.* **2009**, 43, 4363–4369.
- Suthersan S. Natural and enhanced Remediation Systems, CRS Press, Boca Raton, **2001**.
- Seifrtova M., Pena A., Lino C.M., Solich P., Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 391, 799–805.
- Shah P.V., Cyprodinil, United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington DC, USA, **2003**, 33-84
- Silva E., Rajapakse N., Kortenkamp A., Something from “nothing” deight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1751–1756.
- Slokar Y.M., Le Marechal M., Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigments* **1998**, 37, 335–56.
- ter Laak T.L., Gebbink W.A., Tolls J., Estimation of soil sorption coefficients of veterinary pharmaceuticals from soil properties, *Environ. Toxicol. Chem.* **2006a**, 25, 933–941.
- ter Laak T.L., Wouter A.G., Tolls J., The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil, *Environ. Toxicol. Chem.* **2006b**, 25, 904–911.
- Ternes T.A., Stuber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M., Teiser B., Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater, *Water Res.* **2003**, 37, 1976–1982.
- Ternes T., Bonerz M., Schmidt T., Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **2001**, 938, 175–185.
- Tezcanli-Guyer G., Ince N.H., Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10, 235–240.
- Tothill I.E., Turner A.P.F., Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment, *Trends in analytical Chemistry* **1996**, 75, 178–188.
- Thiele-Bruhn S., Pharmaceutical antibiotic compounds in soils-a review, *J. Plant. Nutr. Soil Sc* **2003**, 166, 145–167.

Thomas K.V., Dye C., Schlabach M., Langford K.H., Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works, *J. Environ. Monitor* **2007**, 9, 1410–1418.

Tisler T., Zagorc-Koncan J., Cotman M., Drolc A., Toxicity potential of disinfection agent in tannery wastewater, *Water Res.* **2004**, 38, 3503–3510.

Triebeskorn R., Casper H., Heyd A., Eikemper R., Kočíkler H.R., Schwaiger J., Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Aquat. Toxicol.* **2004**, 68, 151–166.

Triebeskorn R., Casper H., Scheil V., Schwaiger J., Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrate acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*), *Aquat. Toxicol.* **2005**, 75, 53–64.

USEPA, **2002**. Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, fifth ed. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water (4303T), 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC 20460. EPA-821-R-02-012.

USEPA, **1996**. Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.1075, Fish Acute Toxicity Test, Freshwater and Marine. Environmental Protection Agency, Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101). EPA 712-C-96-118.

USEPA, **1989**. Lettuce seed germination (*Lactuca sativa*). In: Protocol for Short Term Toxicity Screening of Hazardous Waste Sites. Environmental Research Laboratory, Corvallis, OR EPA/600/3-88/029.

USEPA, **1988**. Methods for Toxicity Tests of Single Substances and Liquid Complex Wastes with Marine Unicellular Algae. Environmental Research Laboratory, Gulf Breeze, FL. EPA/600/04

Vajnhandl S., Le Marechal A.M., Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 329–335.

Valerio M.E., García J.F., Peinado F.M., Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa L.*), *Sci. Total Environ.* **2007**, 378, 63–66.

Van der Kooij D., Visser A., Hijnen W.A.M., Determination of easily assimilable organic carbon in drinking water, *Journal of the American Water Works Association* **1982**, 74, 540–545.

Verbrugh H.A., de Neeling A.J. (Eds.), Consumption of Antimicrobial Agents and Antimicrobial Resistance Among Medically Important Bacteria in the Netherlands. SWAB NETHMAP, **2003**.

Volman D.H., Chen J.C., The photochemical decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions of allyl alcohol at 2537 Angstroms, *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, 81(16), 4141–4144.

Vrouwenvelder H.S., van Paassen J.A.M., Folmer H.C., Hofman J.A.M.H., Nederlof M.M., van der Kooij D., Biofouling of membranes for drinking water production, *Desalination* **1998**, 118, 157–166.

Wang Z., Yuan R., Guo Y., Xu L., Liu J., Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co^{2+} /oxone reagent: Kinetic Analysis, *J. Hazard. Mater.* **2011**, 190, 1083–1087.

Walsh G.E., Bahner L.H., Horning W.B., Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes, *Environ. Pollut. A* **1980**, 21, 169–179.

Waterhoff P., Aiken G., Amy G., Debroux J., Relationship between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Res.* **1999**, 33, 10, 2265–2276.

Wauchpore R.D., Myers R.S., Adsorptio-desorption kinetics of atrazine and linuron in fresh water-sediment aqueous slurries, *J. Environ. Qual.* **1985**, 14, 132–136.

Wieczorek J.K., Wieczorek Z.J., Phytotoxicity and accumulation of anthracene applied to the foliage and sandy substrate in lettuce and radish plants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2007**, 66, 369–377.

Whitford F., Wolt J., Nelson H., Barrett M., Brichford S., Turco R., Pesticides and Water Quality Principles, Polices and Programs, Purdue University Cooperative Extention Service, West Lafayette, **1995**.

Wiegel S., Aulinger A., Brockmeyer R., Harms H., Loffler J., Reincke H., Schmidt R., Stachel B., von Tumpling W., Wanke A., Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, *Chemosphere* **2004**, 57, 107–126.

Weinstein J., Bielski B.H.J., Kinetics of the interaction of hydroperoxyl/superoxide radicals with hydrogen peroxide: the Haber–Weiss reaction, *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, 101 (1), 58–62.

Xu H., Cooper W.J., Jung J., Song W., Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions, *Water Res.* **2011**, 45, 632–638.

Yang S., Wang P., Yang X., Shan L., Zhang W., Shao X., Niu R., Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxyomonosulfate and hydrogen peroxide, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179, 552–558.

Yamashita N., Yasojima M., Nakada N., Miyajima K., Komori K., Suzuki Y., Tanaka H., Effects of antibacterial agents, levofloxacin and clarithromycin, on aquatic organisms, *Water Sci. Technol.* **2006**, 53, 65–72.

Yuan H., Zhang Y.L., Zhou X.F., Degradation of Bezafibrate with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ in Surface Water and Wastewater Treatment Plant Effluent, *Clean – Soil, Air, Water* **2012**, 40(3), 239–245.

Zepp R.G., Hoigne J., Bader H., Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 443–450.

Zolinger H., Color chemistry, Syntesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Wiley-VCH, **2003**, p 165, p 226.

Zorrig W., Rouached A., Shahzada Z., Abdelly C., Davidiana J.C., Berthomieu P., Identification of three relationships linking cadmium accumulation to cadmium tolerance and zinc and citrate accumulation in lettuce, *Journal of Plant Physiology* **2010**, 167, 1239–1247.

Zuehlke S., Duennbier U., Heberer T., Determination of polar drugs residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal. Chem.* **2004**, 76 (22), 6548–6554.

Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., Presence of therapeutic drugs in the environment, *Lancet* **2000**, 355, 1789–1790.

Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., Reitano G., Bagnati R., Chiabrandi C., Pomati F., Rossetti C., Calamari D., Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2006**, 13, 15–21.

8. SUMMARY

The investigation of degradation efficiency of representative compounds from tipically detected groups of pollutants in waste and surface waters, by artificial UV irradiation (254 nm) in the presence of H_2O_2 was done. From the group of textile dyes, azo dye Reactive Orange 16 was selected, from the group of pharmaceuticals ranitidine and metamizole, and from the group of pesticides, cyprodinil. The applied process seemed to be suitable for fast and complete removal of all investigated pollutants. In case of azo dye RO16 complete removal was obtained within 6 min of irradiation, whereas for complete removal of ranitidine, metamizole and cyprodinil was needed 6, 10, 15 min, respectively, under optimal investigated conditions. A significant degree of mineralization of all investigated pollutants was also achieved by the end of the treatment. The formation of low molecular weight organic acids, namely oxalic, formic and acetic, especially in the early stages of the treatment, was evidenced. The influence of typical constituents of surface waters and waste water effluents (HA , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), was also studied. Results revealed that these ions showed specific influence, which depend on their concentrations and pH value. Moreover, formation of the other species during the complex free radicals mechanism must be taken into consideration. Initial $\cdot\text{OH}$ radicals attack depends on structure of investigated pollutants. Toxicity test with marine photobacterium *Vibrio fisheri* was performed to consider whether or not the UV/ H_2O_2 treatment of all investigated pollutants results in the products with enhanced toxicity for aquatic life. Inhibition of the treated samples increased in initial stages, owing to the formation of intermediates which can cause greater toxicity than the parent compound. However, drop in inhibition above initial value by the end of the treatment was obtained.

9. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM

BIORGAFIJA

Jelena Z. Mitrović je rođena 10.06.1981. godine u Požarevcu. Osnovnu i srednju školu je završila u Vlasotincu. Studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisala je 2000. godine gde jediplomirala 2005. godine, odbranivši diplomski rad pod nazivom „Kompleksurajuće osobine metilovane huminske kiseline“ na Katedri za primenjenu i industrijsku hemiju. Doktorske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu upisala je školske 2006/2007. godine. U zvanje asistenta na Katedri za primenjenu i industrijsku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, izabrana je 21.12.2011.

BIBLIOGRAFIJA

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

Maja N. Stanković, Nenad S. Krstić, Ian J. Slipper, **Jelena Z. Mitrović**, Miljana D. Radović, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić, Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as an biosorbent for the removal of Cu(II) from water, *Australian Journal of Chemistry*, 2013, 66 (2) 227-236

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M₂₂)

Miloš Kostić, Miljana Radović, **Jelena Mitrović**, Milan Antonijević, Danijela Bojić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić, Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2013, DOI 10.1007/s13738-013-0326-1

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Tatjana D. Andelković, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić, Identification of intermediates and ecotoxicity assessment during the UV/H₂O₂ oxidation of azo dye Reactive Orange 16, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH, PART A Toxic/Hazardous Substance & Environmental Engineering* 2013(accepted for publication)

Milica Petrovic, **Jelena Mitrović**, Miljana Radović, Miloš Kostić, Aleksandar Bojić, Preparation and Characterization of Stainless Steel/Bi₂O₃ Anode and Its Dyes Degradation Ability, *Canadian journal of chemical engineering* 2013 (accepted for publication)

Milenkovic Dragan D, Milosavljevic Milutin M, Marinkovic Aleksandar D, Djokic Veljko R, **Mitrovic Jelena Z**, Bojic Aleksandar Lj, Removal of copper(II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon, *WATER SA* 2013, 39 (4):515-52

Danijela V. Bojić , Marjan S. Randelović , Aleksandra R. Zarubica , **Jelena Z. Mitrović** , Miljana D. Radović,Milovan M. Purenović, Aleksandar Lj. Bojić, Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *Desalination and Water Treatment* 2013, DOI:10.1080/19443994.2013.771287

Miloš M. Kostić, Miljana D. Radović, **Jelena Z. Mitrović**, Danijela V. Bojić, Dragan D. Milenković, Aleksandar Lj. Bojić, Application of new biosorbent based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: effects of operational parameters, *Hemisika industrija* 2013, 67(4), 559-567

Miljana D. Radović, **Jelena Z. Mitrović**, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Tatjana D. Andželković, Aleksandar Lj. Bojić, Effects of operational parameters of process UV radiation/hydrogen peroxide on decolorization of anthraquinone textile dye, *Hemisika industrija* 2012, 66(4), 479 – 486

Jelena Mitrović, Miljana Radović, Danijela Bojić, Tatjana Andželković, Milovan Purenović, Aleksandar Bojić, Decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H₂O₂ process, *Journal of the Serbian Chemical Society* 2012, 77(4), 465 – 481

Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Danijela Bojić, **Jelena Mitrović**, Tatjana Andželković, Miljana Radović, Aleksandar Lj. Bojić, Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 2012, 18(4), 563 – 576

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M₅₂)

Mitrović J., Radović M., Bojić A., Andželković T., Uticaj acetata na efikasnost degradacije azo boje Reactive Orange 16 UV/H₂O₂ procesom, *Kvalitet voda* 7, 2009, 69 – 72

Radunaučnomčasopisu (M₅₃)

Radomir Ljupković, **Jelena Mitrović**, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Aleksandar Lj. Bojić, Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana* 2011, 2(2), 1-5

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M₃₃)

Miljana Radović, **Jelena Mitrović**, Miloš Kostić, Milica Petrović, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Decolorization of reactive orange 4 using UV/H₂O₂ oxidation technology, *International science conference reporting for sustainability*, 7-10. Maj, Bečići, Montenegro, Conference proceeding, p 365-367

Miloš Kostić, **Jelena Mitrović**, Miljana Radović, Radomir, Ljupković, Nenad Krstić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Pb(II) ions using xanthated lagenaria vulgaris shell, *International science conference reporting for sustainability*, 7-10. Maj, Bečići, Montenegro, Conference proceeding, p 355-358

M. N. Stanković, N. S. Krstić, **J. Z. Mitrović**, M. D. Radović, M. M. Kostić, R. S. Nikolić, A. Lj. Bojić (2013) New method of chemical modification of *lagenaria vulgaris*biosorbent for improvement of sorption capacity, *3rd International congress "Engineering, environment and materials in processing industry"* 4-6. Mart, Jahorina, Bosnia and Hercegovina, 124-127

Miljana D. Radović, **Jelena Z. Mitrović**, Ivana S. Kostić, Danijela V. Bojić, Branislava D. Kocić, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye Reactive Blue 19 with UV/H₂O₂ process, *49th Serbian Chemical Society Meeting*, Kragujevac, Serbia, 13 – 14 May, Proceedings, 115 – 117

M. Radović, **J. Mitrović**, T. Andđelković, D. Bojić and A. Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye reactive blue 19 in water by UV/H₂O₂ process, *12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011)*, 8 – 10 September, Rhodes island, Greece, Proceedings, 1547 – 1553

J. Mitrović, M. Radović, T. Andđelković, M. Purenović and A. Bojić (2010) Decolourisation of textile azo dye Reactive orange 16 with UV/H₂O₂ system: effect of pH, *10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, 21 – 24 September, Proceedings, 185 – 187

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M₆₃)

N. Velinov, S. Najdanović, **J. Mitrović**, M. Radović, D. Bojić i A. Bojić, Uticaj nižih karboksilnih kiselina na degradaciju tekstilne boje UV/H₂O₂ procesom (2012), 41. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, "VODA 2012", 5 – 7. jun, Divčibare, Srbija, 327 – 332

M. Radovic, **J. Mitrovic**, M. Purenovic, T. Andjelkovic, D. Bojic, A. Lj. Bojic (2011) Effect of acetates on degradation of textile dye Reactive blue 19 by ultraviolet light/hydrogen peroxide process, *9th Symposium "Novel technologies and economic development"* (with international participation), 21 – 22 October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 31 – 35

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M₃₄)

Milica Petrović, Branko Matović, **Jelena Mitrović**, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Electrochemical decolorization of Reactive Orange 16 dye at Ti/Bi₂O₃ anode, Fourth Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe, Ljubljana, Slovenia, 26-30. maj, Book of Abstracts, EOE-P-10, p 37

Milica Petrović, **Jelena Mitrović**, Miljana Radović, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Effect of current density and H₂O₂ concentration on electrochemical decolorization of dye crystal violet at Ti/Bi₂O₃ anode, *6. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine EnviroChem 2013*, Vršac, Srbija, 21-24. maj, *Book of Abstracts*, p 356

Miljana Radović, **Jelena Mitrović**, Miloš Kostić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić (2013) A comparative study on degradation textile reactive dye by advanced oxidation processes, *6. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine EnviroChem 2013*, Vršac, Srbija, 21-24. maj, *Book of Abstracts*, p 332

J. Mitrović, M. Radović, T. Andđelković, D. Bojić, B. Kocić, A. Bojić (2011) Identification of early step UV/H₂O₂ degradation intermediates of antraquinone dye Reactive Blue 19 by direct introduction electrospray ionisation mass

spectrometry, *European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011)*, 11 – 15 September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS13

J. Mitrović, M. Radović, D. Bojić, D. Milenković, B. Kocić, A. Bojić(2011) Degradation of herbicide clomazone by UV/H₂O₂process, *European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011)*, 11 – 15 September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS14

Ivana Kostic, Tatjana Andjelkovic, Ruzica Nikolic, Milovan Purenovic, Aleksandar Bojic, Darko Andjelkovic, **Jelena Mitrovic**, Cu(II) complexation with humic acid and humic-like ligands studied by Schubert's method, *25th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2011)*, 18 – 23 September, Interlaken, Switzerland, Book of Abstracts, 291

J. Mitrović, A. Bojić (2008) Photochemical degradation of textile azo dye Reactive Orange 16 by UV/H₂O₂ process, *5th Symposium Chemistry and Environmental Protection with international participation*, Tara, Serbia, May 27 – 30, Book of Abstracts, 210

T. Andelković, J. Perović, S. Blagojević, M. Purenović, R. Nikolić, A. Bojić, **J. Mitrović**, D. Dimitrijević (2005) Proton binding characterization of methylated humic acid. *The Sixth European Meeting on Environmental Chemistry*, Belgrade, Serbia and Montenegro, 6 – 10 December, Book of Abstracts, 301.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M₆₄**)**

M. Radović, **J. Mitrović**, A. Bojić, T. Andelković (2009) Effect of radiation intensity, dye concentration and concentration of carbonates on degradation of textile dye Reactive Orange 16 by UV/H₂O₂ process, *8th symposium "Novel tecnologies and economic development"*, Leskovac, Serbia, 23 – 24October, Book of Abstracts, 109