

Utjecaj oksidacije na učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz vode koagulacijom i flokulacijom

Medverec Knežević, Zvonimira

Doctoral thesis / Disertacija

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:063979>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Zvonimira Medverec Knežević

**UTJECAJ OKSIDACIJE NA UČINKOVITOST UKLANJANJA
PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ VODE
KOAGULACIJOM I FLOKULACIJOM**

DOKTORSKI RAD

Osijek, lipanj, 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Poslijediplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za kemiju i ekologiju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

UDK:

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Znanstvena grana: inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na V. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 27. 2. 2018.
Voditelj: *izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić*

UTJECAJ OKSIDACIJE NA UČINAK UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ VODE KOAGULACIJOM I FLOKULACIJOM

Zvonimira Medverec Knežević, 29/D

Sažetak:

Povišene koncentracije prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama uzrokuju brojne probleme tijekom prerade i distribucije vode za ljudsku potrošnju narušavajući senzorsku i zdravstvenu kakvoću vode, stoga ih je bitno ukloniti u procesu prerade vode. Prisutnost prirodnih organskih tvari u vodi za ljudsku potrošnju je najproblematičnija zbog pojave trihalometana koji su kancerogeni i štetni za zdravlje ljudi, a nastaju tijekom provedbe postupka dezinfekcije vode. U radu je ispitan utjecaj oksidacije na učinak uklanjanja prekursora nastanka trihalometana iz vode metodom koagulacije i flokulacije. Oksidacija prekursora provedena je pomoću otopine kalijeva permanganata i ozona. Učinkovitost uklanjanja prekursora ispitana je u ovisnosti o vrsti sredstva za koagulaciju (FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) te u ovisnosti o naknadnom doziranju praškastog ili granuliranog aktivnog ugljena. Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi učinkovitost oksidacije prekursora trihalometana i utvrditi utjecaj vremena, koncentracije i vrste oksidacijskog sredstva, pH vrijednosti vode te početnoj koncentraciji i vrsti izvora prekursora. Ispitivanja su provedena pomoću jar-testa, a količina prekursora trihalometana i potencijal nastanka trihalometana, pratila se preko UV-apsorbancije.

Iz dobivenih rezultata, može se zaključiti da je najučinkovitiji koagulant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu.

Ključne riječi: uklanjanje prirodnih organskih tvari, oksidacija, potencijal nastanka trihalometana, koagulacija, adsorpcija

Rad sadrži: 184 stranice
41 slika
117 tablica
121 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač | član |
| 3. izv. prof. dr. sc. Mirjana Čurlin | član |
| 4. izv. prof. dr. sc. Natalija Velić | zamjena člana |

Datum obrane: 7. lipnja 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Rektoratu sveučilišta u Osijeku, Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu te samo u elektroničkom obliku u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku

BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Postgraduate University Study-Food Engineering
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia
UDC:

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. V. held on February 2, 2018.

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić, PhD, associate prof.*

EFFECT OF OXIDATION ON REMOVAL OF THM PRECURSORS FROM WATER BY COAGULATION AND FLOCCULATION

Zvonimira Medverec Knežević, 29/D

Summary:

Increased concentrations of natural organic matter in surface and groundwater cause numerous problems during treatment and distribution of water for human consumption by damaging the quality of water. The presence of NOM in drinking water is most problematic due to the appearance of trihalomethanes, which are cancerogenic and occur during the disinfection process. The effect of oxidation on the impact of removing the trihalomethane precursor from the water by coagulation and flocculation was investigated. The oxidation of the precursor was performed using potassium permanganate and ozone. The efficiency of removing the precursor was investigated depending on the type of the coagulation agent (FeCl_3 , FeSO_4 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) and depending on the dosing of powdered or granulated activated charcoal. The aim of this study was to determine the oxidation efficiency and to determine the influence of time, concentration and the type of oxidant, water pH, initial concentration and the type of the precursor source. Tests were performed using a jar-test. The amount of trihalomethane precursors and the potential for the formation of trihalomethane were monitored by UV absorbance. From the results obtained, it can be concluded that the most efficient coagulant is $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, with potassium permanganate preoxidation and the addition of activated charcoal powder.

Key words: removal of natural organic matter, oxidation, trihalomethane formation potential, coagulation, adsorption

Thesis contains: 184 pages
41 figures
117 tables
121 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Lidija Jakobek Barron, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Dajana Gašo-Sokač, PhD, associate prof. | supervisor |
| 3. Mirjana Čurlin, PhD, associate prof. | member |
| 4. Natalija Velić, PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: June 7, 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, University of Osijek; President's office, University Library in Zagreb and only in electronic version in University Library in Osijek

Cijenjenoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić, iskreno zahvaljujem na nesebičnoj stručnoj pomoći, razumijevanju, strpljenju i potpori tijekom izrade ove doktorske disertacije, od izbora teme, omogućavanju eksperimentalnih istraživanja do korisnih savjeta prilikom pisanja disertacije.

Asistentici dr. sc. Mariji Stjepanović, iskreno hvala na neiscrpnim savjetima, pomoći, slušanju i hrabrenju kojima mi je uvelike pomogla. Tehničarki gđi Ivanki Cindrić zahvaljujem na ugodnoj atmosferi u laboratoriju i pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.

Zahvaljujem ekipi iz Zagreba s Fakulteta strojarstva i brodogradnje, izv. prof. dr. sc. Hrvoju Juretiću te g. Goranu Smoljaniću, mag. ing. i g. Marku Skozritu, tehničkom suradniku, na velikoj pomoći, veseloj atmosferi i stručnim savjetima tijekom izrade dijela eksperimentalnih istraživanja.

Veliko hvala Vodovodu Slavonski Brod i g. Zdravku Pavliću, dipl. ing., glavnom tehnologu Vodovoda Slavonski Brod te dr. sc. Željki Romić, rukovoditeljici laboratorija u Vodovodu Osijek na pomoći u izradi eksperimentalnog dijela ovog rada.

Hvala Zavodu za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije na omogućenoj edukaciji i napredovanju.

Mojim prijateljicama Ivanki Grgić, dipl. san. ing., dr. sc. Dragani Jurić i Silvani Tokić, bacc. ing. preh. teh., hvala za sve kave, smijeh i noćne razgovore kada je bilo najpotrebnije.

Najveće HVALA mojoj obitelji na ljubavi, podršci, strpljenju i razumijevanju za sve promjene raspoloženja tijekom ovih „studentskih“ dana.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	5
2.1. PRIRODNE ORGANSKE TVARI	6
2.1.1. Sastav i karakteristike huminskih tvari	6
2.1.2. Pojava prirodnih organskih tvari u vodi za ljudsku potrošnju	9
2.1.3. Metode određivanja prirodnih organskih tvari u vodi.....	12
2.2. POSTUPCI UKLANJANJA PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI IZ VODE	15
2.2.1. Koagulacija i flokulacija	16
2.2.2. Ionska izmjena	19
2.2.3. Adsorpcijske metode	20
2.2.4. Membranski postupci.....	24
2.3. OKSIDACIJSKI POSTUPCI U PROCESU PIRIEME VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU	26
2.3.1. Kalijev permanganat.....	28
2.3.2. Ozon	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. ZADATAK	32
3.2. MATERIJAL I METODE	32
3.2.1. Otopine i kemikalije	32
3.2.2. Instrumenti i aparatura.....	33
3.2.3. Priprava modelnih otopina huminske kiseline.....	33
3.2.4. Priprava otopina koagulanata	34
3.2.5. Priprava otopina KMnO_4	34
3.2.6. Priprava ozona	34
3.2.7. Priprava otopina kalijevog jodida	35
3.2.8. Podzemna voda grada Slavenskog Broda	35
3.2.9. Podzemna voda grada Osijeka	37
3.2.10. Površinska voda jezera Petnja.....	39
3.2.11. Površinska voda rijeke Drave	40
3.2.12. Aktivni ugljen	41
3.2.13. Proces oksidacije prekursora trihalometana.....	42
3.2.14. Proces koagulacije s flokulacijom	44
3.2.15. Analitičke metode određivanja prirodnih organskih tvari	45
3.2.16. Statistička analiza i međudjelovanje varijabli iskazano koeficijentom korelacije	47

4. REZULTATI	49
4.1. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U MODELNIM OTOPINAMA HUMINSKE KISELINE	50
4.1.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 1 mg/L.....	50
4.1.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L.....	53
4.1.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L.....	57
4.1.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 20 mg/L.....	61
4.2. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U REALNIM UZORCIMA ..	65
4.2.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Slavonskog Broda.....	65
4.2.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Osijeka	67
4.2.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi jezera Petnja	69
4.2.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi rijeke Drave.....	71
4.3. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM OZONOM U REALNIM UZORCIMA	73
4.3.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana ozonom u podzemnoj vodi grada Slavonskog Broda.....	74
4.3.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana ozonom u podzemnoj vodi grada Osijeka	76
4.3.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode jezera Petnja	78
4.3.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode rijeke Drave	80

4.4. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM	82
4.4.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom.....	82
4.4.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom.....	84
4.4.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom.....	86
4.5. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM.....	88
4.5.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom	88
4.5.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom.....	90
4.5.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom.....	92
4.6. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK GRANULIRANOG AKTIVNOG UGLJENA.....	94
4.6.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena.....	94
4.6.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena.....	96
4.6.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena.....	97
4.7. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK AKTIVNOG UGLJENA U PRAHU	99
4.7.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	99

4.7.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	101
4.7.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	103
4.8. KORELACIJSKA MATRICA S PRIPADAJUĆIM PEARSONOVIM KOEFICIJENTIMA.....	105
4.8.1. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom	105
4.8.2. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom	109
4.8.3. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena.....	115
4.8.4. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	120
5. RASPRAVA.....	127
5.1. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U MODELNIM OTOPINAMA HUMINSKE KISELINE	129
5.1.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 1 mg/L.....	129
5.1.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L.....	133
5.1.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L.....	135
5.1.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 20 mg/L.....	136
5.2. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U REALNIM UZORCIMA	138
5.2.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Slavenskog Broda.....	138

5.2.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Osijeka	139
5.2.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi jezera Petnja	140
5.2.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi rijeke Drave.....	141
5.3. UTJECAJ VREMENA I PH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM OZONOM U REALNIM UZORCIMA	142
5.3.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima podzemne vode grada Slavenskog Broda	142
5.3.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima podzemne vode grada Osijeka.....	144
5.3.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode jezera Petnja	145
5.3.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode rijeke Drave	146
5.4. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM	148
5.4.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom sa željezo(III) kloridom heksahidratom	148
5.4.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom sa željezo(II) sulfatom heptahidratom.....	150
5.4.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom sa željezo(III) sulfatom heptahidratom.....	150
5.5. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM.....	152
5.5.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom i koagulacijom sa željezo(III) kloridom heksahidratom	153
5.5.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom i koagulacijom sa željezo(II) sulfatom heptahidratom.....	154
5.5.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom i koagulacijom sa željezo(III) sulfatom heptahidratom.....	155

5.6. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK KOAGULANTA I GRANULIRANOG AKTIVNOG UGLJENA	156
5.6.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom, koagulacijom sa željezo(III) kloridom heksahidrata i dodatak granuliranog aktivnog ugljena	157
5.6.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom, koagulacijom sa željezo(II) sulfatom heptahidratom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena	158
5.6.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom, koagulacijom sa željezo(III) sulfatom heptahidratom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena	159
5.7. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK KOAGULANTA I AKTIVNOG UGLJENA U PRAHU	160
5.7.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	160
5.7.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	161
5.7.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu	162
5.7.4. Koagulacija sa željezo(III) kloridom heksahidratom	163
5.7.5. Koagulacija sa željezo(II) sulfatom heptahidratom.....	165
5.7.6. Koagulacija sa željezo(III) sulfatom heptahidratom.....	165
5.8. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA I MEĐUDJELOVANJE POJEDINIH VARIJABLI ..	168
6. ZAKLJUČCI	169
7. LITERATURA.....	175

Popis oznaka, kratica i simbola

COD	Kemijska potrošnja kisika (eng. <i>Chemical Oxygen Demand</i>)
DBP	Dezinfekcijski nusprodukt (eng. <i>Disinfection By-Product</i>)
DBPFP	Potencijal nastanka dezinfekcijskih nusprodukata (eng. <i>Disinfection Byproduct Formation Potential</i>)
DOC	Otopljeni organski ugljik (eng. <i>Dissolved Organic Carbon</i>)
EPA	Agencija za zaštitu okoliša (eng. <i>Environmental Protection Agency</i>)
GC	Plinska kromatografija (eng. <i>Gas Chromatography</i>)
HAAs	Halooctene kiseline (eng. <i>Haloacetic acids</i>)
HANs	Haloacetonitrili (eng. <i>Haloacetonitriles</i>)
IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IHSS	Međunarodno društvo za huminske tvari (eng. <i>International Humic Substance Society</i>)
NOM	Prirodne organske tvari (eng. <i>Natural Organic Matter</i>)
POC	Suspendirani organski ugljik (eng. <i>Particulate Organic Carbon</i>)
SAD	Sjedinjene Američke Države
THM	Trihalometan (eng. <i>Trihalomethane</i>)
THMFP	Potencijal nastanka trihalometana (eng. <i>Trihalomethane Formation Potential</i>)
TOC	Ukupni organski ugljik (eng. <i>Total Organic Carbon</i>)
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija (eng. <i>World Health Organization</i>)

1. UVOD

Voda je jedan od najvažnijih kemijskih spojeva u prirodi i jedan od osnovnih uvjeta za život. Vodni resursi, koji se koriste kao izvori vode za ljudsku potrošnju, često sadrže povišene koncentracije pojedinih kemijskih elemenata i spojeva, prirodnog ili antropološkog porijekla, a koji smanjuju izvornu kakvoću sirove vode. Gospodarski razvoj i porast populacije, osim što značajno ugrožava vodne resurse, uzrokuje i globalni porast potražnje za kvalitetnom i sigurnom vodom za ljudsku potrošnju jer je pristup zdravstveno ispravnoj vodi za ljudsku potrošnju od osobitog značenja za ljudsko zdravlje (Šikić, 2016., WHO, 2017.)

Podzemne i površinske vode glavni su izvori vode za ljudsku potrošnju, no loše gospodarenje i nedostatna skrb o okolišu posljednjih desetljeća, uzrokovalo je narušavanje njihovih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava. U vodi je sve veći broj onečišćenja, prirodnog i antropološkog podrijetla. Prirodne vode su promjenjive kakvoće i u vrlo rijetkim slučajevima se mogu za potrebe vodoopskrbe distribuirati potrošačima bez primjene određenog tehnološkog procesa prerade (Habuda-Stanić i sur., 2013., Kalajdžić, 2012.).

Prirodne organske tvari (eng. *Natural Organic Matter*, NOM) su kompleksna smjesa organskih makromolekula koje u prirodne vode dopijevaju uslijed različitih bioloških, kemijskih i fotokemijskih procesa razgradnje biljnog i životinjskog materijala u okolišu. Najveći udio u smjesi prirodnih organskih tvari čine huminske tvari, skupina polimeriziranih organskih kiselina kompleksne strukture i često karakteristične za određeno područje crpljenja vode (Amin i sur., 2012., Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Ghernaout i sur., 2014., Tubić i sur., 2013.) Huminske tvari se prema molekularnoj masi i topljivosti dijele u tri skupine: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin (Wang i sur., 2012.).

Povišene koncentracije prirodnih organskih tvari u površinskim i podzemnim vodama uzrokuju brojne probleme tijekom prerade i distribucije vode za ljudsku potrošnju, narušavaju senzorsku kakvoću vode uzrokujući pojavu neugodnog mirisa, okusa i žutosmeđeg obojenja vode, narušavaju zdravstvenu ispravnost vode jer kompleksno vežu teške metale, pesticide i druge štetne spojeve, potiču rast bakterija u vodoopskrbnom sustavu te povećavaju količine potrebnih kemikalija tijekom procesa prerade vode (Ali i sur., 2012., Amin i sur., 2012., Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Ramavandi i sur., 2015., Sillanpää, 2014.).

Istraživanja su pokazala da je prisutnost prirodnih organskih tvari u vodi za ljudsku potrošnju ipak najproblematičnija zbog pojave dezinfekcijskih nusprodukta (engl. *Disinfection By-Product*, DBP). Naime, tijekom provedbe obveznog postupka dezinfekcije vode za ljudsku potrošnju, prirodne organske tvari reagiraju s klorom i preparatima na bazi klora pri čemu može nastati i više od 600 različitih kemijskih spojeva navedene skupine dezinfekcijskih nusprodukta pri čemu je dominantna tvorba tzv. trihalometana (engl. *Trihalomethane*, THM)

koji su kancerogeni i štetni za zdravlje ljudi (Abouleish i Wells, 2015., Awad i sur., 2016., Krasner, 2009., Kumar Pramanik i sur., 2015., Metcalfe i sur., 2015., Ramavandi i sur., 2015., Wang i sur., 2012.).

Odabir postupka za uklanjanje prirodnih organskih tvari iz vode ovisi o zastupljenosti pojedinih frakcija prirodnih organskih tvari u sirovoj vodi, a najčešće se primjenjuju postupci ionske izmjene te koagulacija i flokulacija, adsorpcija i membranska filtracija (Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Metcalfe i sur., 2015., Santos i sur., 2012., Sillanpää i sur., 2018.). Na učinkovitost pojedine tehnologije značajno utječe i učinkovitost oksidacije prirodnih organskih tvari koja se provodi u početnim faza obrade vode doziranjem oksidacijskog sredstva. Najčešće se u tu svrhu koriste: kalijev permanganat, ozon, klor, klor dioksid, kisik ili kloramini (Habuda-Stanić i sur., 2017.).

U Slavonskom Brodu i Osijeku, potrebne količine vode za ljudsku potrošnju pretežno se crpe iz podzemnih izvorišta, a u slučaju potrebe poseže se i za vodom iz površinskih resursa. Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj oksidacije na učinak uklanjanja prekursora trihalometana iz vode metodom koagulacije i flokulacije. Učinkovitost oksidacije prekursora trihalometana ispitala se u ovisnosti o vrsti i koncentraciji oksidacijskog sredstva, vremenu kontakta oksidansa i prekursora, pH vrijednosti vode te početnoj koncentraciji i vrsti izvora prekursora. Kao izvori prekursora trihalometana koristile su se: modelne otopine huminske kiseline različitih koncentracija, prirodne površinske vode jezera Petnja i rijeke Drave te podzemne vode grada Slavenskog Broda i Osijeka. Oksidacija prekursora provela se pomoću dva oksidacijska sredstva najčešće zastupljena u praksi, otopinom kalijeva permanganata i ozonom. Učinkovitost uklanjanja prekursora ispitala se i u ovisnosti o vrsti sredstva za koagulaciju (FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) te u ovisnosti o naknadnom doziranju praškastog ili granuliranog aktivnog ugljena. Sva ispitivanja provedena su pomoću uređaja jar-test, a količina prekursora trihalometana, kao i potencijal nastanka trihalometana, pratila se mjerenjem UV-apsorbancije što je pružilo uvid u uvjete za postizanje najučinkovitijeg uklanjanja prekursora kancerogenih trihalometana tijekom procesa pripreme vode za ljudsku potrošnju.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PRIRODNE ORGANSKE TVARI

Prirodne organske tvari (engl. *Natural Organic Matter*, NOM) su kompleksna skupina organskih spojeva koje se nalaze u prirodnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu, a ne ljudskog djelovanja. U velikoj mjeri, one su rezultat raspadanja kopnenih i vodenih biljaka te različitih bioloških aktivnosti koje uključuju metaboličke aktivnosti algi, praživotinja i mikroorganizama, kao i izlučevine riba i drugih vodenih organizama (Crittenden i sur., 2012.).

Tijekom nekoliko proteklih desetljeća opažen je značajan porast sadržaja prirodnih organskih tvari u sirovim vodama širom svijeta, što ima negativan utjecaj na procese pripreme i distribucije vode za ljudsku potrošnju. Mogući razlozi koji bi mogli objasniti ovaj trend povećanja su: porast temperature zraka i površinskih voda, količina oborina, porast koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi te smanjenje intenziteta kiselog taloženja. Sve intenzivnije klimatske promjene također doprinose povećanju koncentracija prirodnih organskih tvari u prirodnim vodama. Prisutnost NOM u vodi za ljudsku potrošnju nepoželjno je zbog već prethodno navedenih razloga, no jedan od najvažnijih negativnih učinaka je nastanak dezinfekcijskih nusprodukata u reakciji s oksidacijskim i dezinfekcijskim sredstvima koja se koriste u procesima obrade vode (Agbaba i sur., 2014., Juretić i sur., 2016., Kukučka i Kukučka, 2013., Meyn, 2010.).

Prirodne organske tvari prisutne u vodama sastoje se od hidrofobne i hidrofilne komponente. Hidrofobni dio je bogat aromatskim ugljikovodicima, dok hidrofilni dio sadrži veći udio alifatskih ugljikovih i dušičnih spojeva kao što su ugljikohidrati, proteini, šećeri i aminokiseline. Hidrofobne kiseline glavni su dio prirodnih organskih tvari u vodi od kojih huminske tvari čine više od polovice otopljenog organskog ugljika (engl. *Dissolved Organic Carbon*, DOC) u vodi. Povećane koncentracije prirodnih organskih tvari redovito se pojavljuju u površinskim vodama širom svijeta, a sustavno praćenje kakvoće voda crpilišta pokazuje učestaliju pojavu povišenih koncentracija prirodnih organskih tvari i u podzemnim vodama istočne Hrvatske (Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Kalajdžić, 2012., Kukučka i Kukučka, 2013., Matilainen i sur., 2011.).

2.1.1. Sastav i karakteristike huminskih tvari

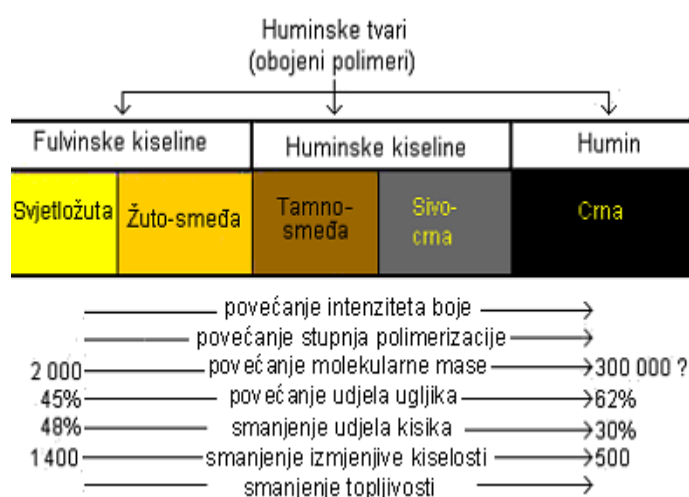
Huminske tvari su glavna komponenta prirodnih organskih tvari i teško ih je točno definirati jer su sinonim za grupu vrlo heterogenih organskih makromolekula. Brojne metode i tehnike za određivanje huminskih tvari otežavale su usporedbu dobivenih rezultata pa je na inicijativu Međunarodnog društva za huminske tvari (engl. *International Humic Substance Society*,

IHSS) uveden referentni sastav huminskih tvari i predložena metoda izolacije. **Tablica 1** prikazuje referentni sastav huminskih tvari prema IHSS (Juretić, 2004., Seredyńska-Sobecka i sur., 2006.).

Tablica 1 Elementni sastav huminskih tvari prema IHSS (Juretić, 2004.)

Referentne huminske tvari	%C	%H	%O	%N	%S	%P	Ukupno	Pepeo
Huminska kiselina	54,22	4,14	39,00	1,21	0,82	0,01	99,40	3,19
Fulvinska kiselina	53,75	4,29	40,48	0,68	0,50	0,01	99,71	0,82

Huminske tvari su kompleksna smjesa slabokiselih spojeva žute do smeđe boje i njihova struktura se ne može utvrditi bez tzv. destruktivnih metoda (oksidacija, redukcija, piroliza) zbog čega je vrlo teško točno odrediti njihova fizikalna i kemijska svojstva. Predstavljaju najrasprostranjeniju skupinu prirodnih spojeva na zemlji, a prisutne su u tlu, vodi i sedimentu (Domanya i sur., 2002., Sillanpää, 2014.).



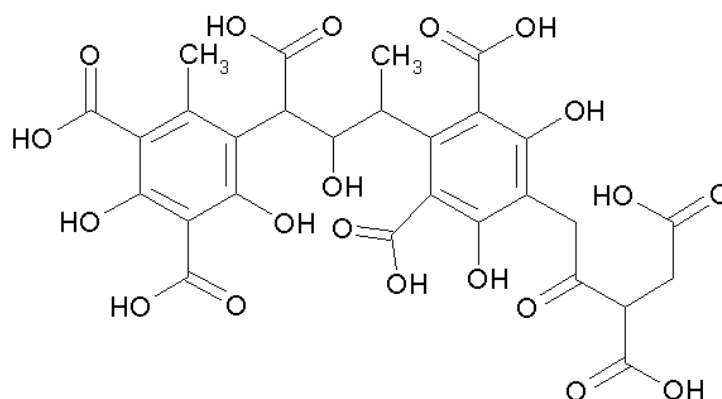
Slika 1 Huminske tvari (Kalajdžić, 2012.)

Prema boji, topivosti i molekularnoj težini, huminske tvari se mogu podijeliti na:

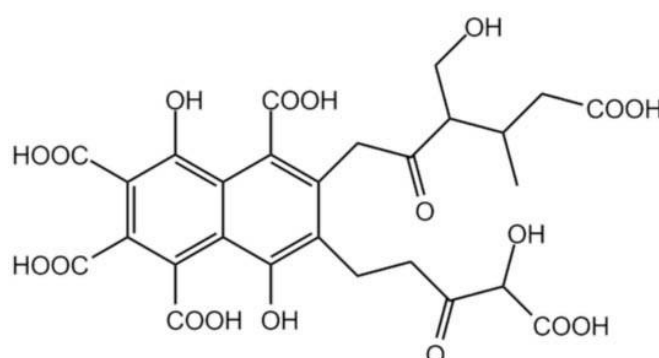
a. huminske kiseline - s prosječnom molekularnom masom od 2000 do 5000 Da, u čijoj kemijskoj strukturi dominiraju fenolne skupine. Ove makromolekule su više hidrofobne u usporedbi s fulvinskom kiselinom te su topive samo pri pH vrijednostima >2 , **Slika 2**.

b. fulvinske kiseline - s prosječnom molekularskom masom ≤ 2000 Da, prosječnom duljinom makromolekula od 60 nm i promjerom od 2 nm. Fulvinske kiseline su općenito topljive u vodi pri svim pH vrijednostima, **Slika 3**.

c. humin - frakcija huminskih tvari najveće molekularne mase koja se ne otapa niti u kiselinama niti lužinama (Domanya i sur., 2002., Kalajdžić, 2012., Kim i sur., 2009., Mamba i sur., 2009., Wang i sur., 2012.).



Slika 2 Molekularna struktura huminske kiseline (Sîrbu i sur., 2010.)



Slika 3 Molekularna struktura fulvinske kiseline (www.manicbotanix.com)

Huminske tvari imaju negativan naboj zbog prisutnih karboksilnih i fenolnih skupina. Ovisno o uvjetima u okolini, konformacija huminskih tvari se mijenja hidratacijom nabijenih skupina i

elektrostatskim odbijanjem naboja. Osnovna građa huminskih tvari je 45 – 60% ugljika, 4 – 5% vodika, 35 – 40% kisika i 1% dušika. Huminske tvari imaju važnu ulogu u vezanju, transportu i zadržavanju organskih i anorganskih kontaminanata u prirodi što utječe na koncentraciju slobodnih i ukupnih kontaminanata u vodi. Zbog svoje strukture, huminske kiseline imaju afinitet interakcije s metalnim ionima iz tla, pri čemu stvaraju organske komplekse različite stabilnosti i karakteristika. Huminska i fulvinska kiselina su glavni prekursori nastanka trihalometana i drugih dezinfekcijskih nusprodukata (Crittenden i sur., 2012., Graham, 1999., Kalajdžić, 2012., Kim i sur., 2009., Kukučka i Kukučka, 2013.).

2.1.2. Pojava prirodnih organskih tvari u vodi za ljudsku potrošnju

U svim površinskim i podzemnim vodama nalaze se prirodne organske tvari. Količina i svojstva NOM ovise o godišnjem dobu, klimi, geologiji i topografiji. I na istoj lokaciji, koncentracija NOM tijekom godine može varirati zbog poplava, topljenja snijega, kišnih ili sušnih razdoblja. Poplave i suše imaju najveći utjecaj na kvalitetu i količinu sirove vode. Prisutnost NOM imaju štetan utjecaj na kakvoću vode i na pripremu vode za ljudsku potrošnju. Prisutne u povišenim koncentracijama, NOM mijenjaju organoleptička svojstva vode tako da vodi daju neugodan okus, miris i žutu boju. Prirodne organske tvari zbog svoje molekulske građe stvaraju komplekse s metalima i pesticidima, čineći ih još topljivijima. Zbog te povećane topljivosti, nastali kompleksi se lakše prenose u vodeni okoliš, a procesom prerade vode ih je tada još teže ukloniti. U prirodnim vodotokovima, NOM mogu uzrokovati nestanak otopljenog kisika uslijed mikrobne razgradnje. Stoga, prirodne organske tvari treba ukloniti procesom prerade vode jer utječu na stabilnost i uklanjanje anorganskih čestica, na potrebnu količinu koagulanata, uvjete koagulacije i flokulacije, koroziju u distribucijskom sustavu vode, začepljuju membrane te smanjuju adsorpcijski kapacitet granuliranog ili praškastog aktivnog ugljena blokiranjem pora (Crittenden i sur., 2012., Kukučka i Kukučka, 2013., Matilainen i sur. 2010., Mijatović i Matošić, 2008., Ødegaard i sur., 2010.).

Preradu i kondicioniranje vode nužno je provoditi u cilju dobivanja zdravstveno-ispravne vode za ljudsku potrošnju pri čemu dezinfekcija ima ključnu ulogu jer je važno osigurati odgovarajuću mikrobiološku kakvoću vode. Dezinfekcija se može definirati kao proces kojim se uklanjaju ili inaktiviraju patogeni mikroorganizmi. Dezinfekcija vode za ljudsku potrošnju postiže se nizom postupaka obrade, ovisno o vrsti i kvaliteti sirove vode. Primjenom kemijskih dezinficijensa, klora, ozona, klor dioksida, u Europi su se iskorijenile tzv. hidrične bolesti. Međutim, primjenom kemijskih dezinficijensa pri dezinfekciji vode s prisutnim prirodnim organskim tvarima nastaju organski i anorganski nusprodukti koji mogu imati štetne učinke na zdravlje ljudi. Kloriranje vode, pri tome, rezultira stvaranjem trihalometana iz

prirodnih prekursora, ozon oksidira bromid te nastaje bromat, dok klorini dioksid uzrokuje nastajanje klorita kao neizbježni produkt razgradnje (Richardson i Postigo, 2012.). Osim kod dezinfekcije, prisutnost NOM uzrokuje brojne probleme i u drugim procesima prerade i distribucije vode. Koagulacija je jedan od tradicionalnih postupaka u procesu obrade vode. Povišene koncentracije NOM reagiraju i troše koagulante tako da je potrebna veća količina koagulanta da bi se mutnoća smanjila na vrijednost propisanu Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (MZ, 2017.). Uz navedeno, ukoliko se voda obrađuje postupkom adsorpcije, kao problematika postupka može se pojaviti vezanje prirodne organske tvari na aktivni ugljen pri čemu se njegov adsorpcijski kapacitet znatno smanjuje. U prisustvu NOM vrlo je teško predvidjeti adsorpcijske izoterme koje su bitne za učinkovitost postupka adsorpcije. Ako se u procesu prerade vode koriste membrane, NOM se mogu adsorbirati na membrane, začepiti pore te značajno utjecati na protok vode kroz membranu. U distribucijskom sustavu, prisutnost NOM u vodi može uzrokovati nastanak mulja koji se taloži u cijevima i ubrzava koroziju u sustavu, a naročito u slučaju kada se koriste oksidacijska sredstva. Ipak, najznačajniji problem je reakcija NOM i dezinficijensa. Prisutne NOM reagiraju s dezinfekcijskim sredstvom, troše ga te tako povećavaju količinu sredstva potrebnog za učinkovitu dezinfekciju. Poseban problem su i reakcije NOM s klorom i preparatima klora jer nastaju dezinfekcijski nusprodukti. Istraživanja su pokazala da pri tome može nastati i više stotina različitih spojeva iz skupine dezinfekcijskih nusprodukata (Crittenden i sur., 2012., Ljubas, 2000., Nujić i sur., 2012.).

Trihalometani

Prirodne organske tvari se uobičajeno pojavljuju u i sirovoj i prerađenoj vodi za ljudsku potrošnju te ne predstavljaju rizik za ljudsko zdravlje. Međutim, poznato je da reagiraju sa slobodnim klorom i kloraminima pri čemu nastaju dezinfekcijski nusprodukti. Zbog toga je njihovo prisustvo u vodi za ljudsku potrošnju nepoželjno i treba ih ukloniti. Dezinfekcijski nusprodukti su spojevi povezani s pojavom pojedinih vrsta karcinoma te povećanim rizikom pobačaja kod trudnica. Najčešći DBP su trihalometani (THM), haloctene kiseline (eng. *Haloacetic acids*, HAAs) i haloacetonitrili (eng. *Haloacetonitriles*, HANs), iako postoje i mnogi drugi (Department of Environment and Conservation, 2011.).

Čimbenici koji utječu na nastajanje DBP su: vrsta i koncentracija upotrijebljenog dezinficijensa, koncentracija prirodnih organskih tvari i drugih prekursora DBP u vodi, temperatura i pH vode, kontaktno vrijeme te duljina distribucijske mreže. Ljudi mogu biti izloženi THM putem vode na više načina: konzumiranjem vode za ljudsku potrošnju,

udisanjem zraka u zatvorenim prostorima prilikom isparavanja vode te preko kože, tuširanjem i kupanjem (EPA, 2012.).

Dokazano je da su u vodi s povećanim udjelom prirodnih organskih tvari nakon kloriranja najzastupljeniji sljedeći spojevi iz skupine trihalometana: kloroform, diklormetan, dibromklormetan, bromoform, haloocetena kiselina, haloaldehidi, haloketoni, haloacetoni, haloacetoni, klorofenoli te drugi halogenirani dezinfekcijski nusprodukti. Prema klasifikaciji Međunarodne agencije za istraživanje raka (*eng. International Agency for Research on Cancer, IARC*) većina navedenih spojeva je klasificirana u skupinu „moguće karcinogeni za ljude“ (2B) (Abouleish i Wells, 2015., Awad i sur., 2016., Krasner, 2009., Kumar Prarnik i sur., 2015., Metcalfe i sur., 2015., Ramavandi i sur., 2015., Wang i sur., 2012.). Koncentracije THM i HAA regulirane su u mnogim pravilnicima, dok se haloacetoni smatraju "novim" DBP-a i još se proučavaju kako bi se uspostavio najbolji pristup za smanjenje njihovih posljedice na ljudsko zdravlje.

Bromirani DBP se općenito smatraju opasnijima od nebromiranih i najčešće su prisutni u manjim koncentracijama jer nastaju samo u prisutnosti bromida. Prvi rad o prisutnosti trihalometana (THM) u kloriranoj vodi za ljudsku potrošnju objavio je Rook i sur. 1974. godine. Naknadna istraživanja pokazala su da THM uzrokuju razvoj tumora kod pokusnih životinja. Kako su spoznaje o štetnosti THM rasle, zemlje širom svijeta su počele izdavati preporuke i zahtjeve da se prilikom prerade vode što je više moguće izbjegne nastanak THM optimiziranjem postupaka obrade i dezinfekcije vode. Četiri THM se opisuju i nadziru u većini smjernica i propisa: kloroform, bromoform, dibromklormetan i bromdiklormetan. Kloroform općenito dominira jer se tri bromirana spoja formiraju samo u prisutnosti prirodnog bromida. Sva četiri spoja su jako ili umjereno kancerogena i genotoksična, a granica detekcije iznosi od 0,1 do 0,2 µg/L (Department of Environment and Conservation, 2011., IARC, 2013.).

Količina nastalih trihalometana u vodi za ljudsku potrošnju ovisi o kemijskom sastavu sirove vode, odnosno o koncentraciji pojedinih frakcija prirodnih organskih tvari, pH vrijednosti i temperaturi vode te vrsti i količini dezinfekcijskog sredstva koja se primjenjuje u cilju dezinfekcije vode. Glavni prekursori nastanka trihalometana su huminska i fulvinska kiselina. Reakcija između prekursora THM i klora u postupku kloriranja nije trenutna, nego može trajati danima, sve dok se ne iscrpi klor ili prekursor. Stoga je količina THM u vodi za ljudsku potrošnju veća na mjestu potrošnje nego u procesu obrade (Vidović i sur., 2010.).

THM se nastavljaju stvarati u vodi za ljudsku potrošnju sve dok je u vodi prisutna dovoljna količina rezidualnog klora i reaktivni prekursori. THM su kemijski vrlo stabilni i ostaju u vodi nakon nastanka. Općenito, što je dulje vrijeme kontakata između klora i NOM, nastaje veća

količina THM. Visoke koncentracije THM obično se javljaju na mjestima u distribucijskom sustavu gdje voda duže stoji, kao što su rezervoari, prevelike cijevi i krajnji dijelovi mreže.

Površinske vode sadrže veće količine organske tvari od podzemnih voda, stoga površinske vode imaju i veći potencijal stvaranja THM. Površinske vode, u usporedbi s podzemnim vodama, sezonski više variraju u temperaturi što može rezultirati povećanom količinom THM (EPA, 2012.).

Stoga, ukoliko podzemna ili površinska voda, koja se koristi kao sirovina u procesu prerade vode za ljudsku potrošnju sadrži povišenu koncentraciju prirodnih organskih tvari, primarni zadatak odabranog tehnološkog procesa je ukloniti što veću količinu prirodnih organskih tvari iz vode te, na taj način, smanjiti količinu prekursora nastanka trihalometana prije postupka dezinfekcije vode (Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Sillanpää, 2014.).

Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017.) propisani su parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (mikrobiološki i kemijski) i indikatorski parametri vode za ljudsku potrošnju (mikrobiološki i kemijski) te njihove maksimalno dopuštene koncentracije. Maksimalno dopuštena koncentracija za ukupne trihalometane je 100 µg/L što se odnosi na sumu koncentracija svih trihalometana. Specificirani spojevi su: kloroform, bromoform, dibromklormetan i bromdiklormetan. Tehnologija prerade vode vodoopskrbnih sustava mora nastojati postići što nižu vrijednost trihalometana (THM) bez štete po učinkovitost dezinfekcije (MZ, 2017.).

Tijekom 1974. godine otkriveno je da u procesu dezinfekcije vode sa slobodnim klorom kao dezinficijensom dolazi do nastanka trihalometana. Zbog štetnosti THM i zaštite zdravlja potrošača, u Sjedinjenim Američkim Državama, EPA (*eng. Environmental Protection Agency*, EPA) je izmijenila nacionalne propise o vodi za ljudsku potrošnju, propisujući maksimalno dopuštenu koncentraciju za ukupne trihalometane od 100 µg/L. Početkom 21. stoljeća maksimalno dopuštena vrijednost je smanjena na 80 µg/L (Symons i sur., 2002.).

Svjetska zdravstvena organizacija ima smjernice u kojima su propisane dozvoljene vrijednosti za četiri pojedinačna trihalometana: kloroform (300 µg/L), bromoform (100 µg/L), dibromklormetan (100 µg/L) i bromdiklormetan (60 µg/L) (WHO, 2017.).

2.1.3. Metode određivanja prirodnih organskih tvari u vodi

Nekoliko je analitičkih metoda kojima se na izravan ili neizravan način može odrediti koncentracija prirodnih organskih tvari u vodi. Zbog svoje heterogene strukture, određivanje i

karakterizacija NOM je prilično zahtjevna pa se u tu svrhu upotrebljava nekoliko zamjenskih pokazatelja koji se, iako posjeduju određena ograničenja, primjenjuju za procjenu sastava i koncentracije prirodnih organskih tvari. Pri tome se koriste: ukupni i otopljeni ugljik (TOC, DOC), UV apsorbanacija na 254 nm ($UV_{254\text{ nm}}$), kemijska potrošnja kisika (KPK), specifična UV apsorbanacija na 254 nm ($SUVA_{254\text{ nm}}$), potencijal za formiranje trihalometana (THMFP), boja, utrošak kalijeva permanganata i biokemijska potrošnja kisika (Juretić, 2004., Juretić, 2007., Matilainen i sur., 2010., Matilainen i sur., 2011., Matsui i sur., 1999.).

2.1.3.1 Ukupni i otopljeni organski ugljik (TOC i DOC)

Mjerenjem ukupnog organskog ugljika određuje se udio svih organskih tvari u vodi koji čini zbroj otopljenog organskog ugljika DOC (engl. *Dissolved Organic Carbon*, DOC) i suspendiranog organskog ugljika POC (engl. *Particulate Organic Carbon*, POC). Otopljeni organski ugljik (DOC) je organski ugljik koji nakon filtracije na membranskom filteru, veličina pora 0,45 μm , zaostaje u vodi. Suspendirani organski ugljik (POC) je dio ukupnog organskog ugljika koji ostaje na membranskom filteru. Udio DOC u TOC za većinu površinskih i podzemnih voda iznosi od 83 do 98% (Juretić, 2004.).

2.1.3.2 UV apsorbanacija i specifična UV apsorbanacija

UV apsorbanacija na 254 nm je pogodna za određivanje koncentracije prirodnih organskih tvari u vodama jer prirodne organske tvari apsorbiraju UV zračenje razmjerno s njihovom koncentracijom. Istraživanja su pokazala da je apsorbanacija prirodnih voda na valnim duljinama oko 250 nm rezultat prisutnih aromatskih struktura. Pri mjerenju može doći do smetnji koje se javljaju zbog prisutnosti koloidnih čestica drugih organskih tvari i anorganskih tvari te oksidansa koji također apsorbiraju UV zračenje na 254 nm (Juretić, 2004.). Apсорbanacija je logaritamski omjer između intenziteta svjetlosti koji voda zadrži i koji propusti, odnosno smanjenje intenziteta upadnog zračenja super čiste vode, P_0 na intenzitet zračenja uzorka P . Pravilo je poznato pod nazivom Beer-Lambertov zakon, a definirano je jednadžbom

$$A_{254} = \log (P_0/P) = \varepsilon_{254} \cdot b \cdot c \quad (1)$$

gdje je:

A - apsorbancija na 254 nm,

ϵ - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], svojstven svakoj molekulskoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti,

b - duljina puta svjetlosti kroz kivetu s uzorkom [cm], a

c - koncentracija tvari u otopini [mol L^{-1}] (Ahac, 2015.).

Vrijednost specifične UV apsorbancije se dobije kada se izmjerena UV apsorbancija pri 254 nm podjeli s koncentracijom otopljenog organskog ugljika i može se izračunati prema formuli (2). Analize su pokazale da površinske i podzemne vode koje imaju visoke vrijednosti $SUVA_{254}$ sadrže visoke koncentracije huminskih tvari, odnosno visok sadržaj hidrofobnih visokomolekularnih organskih tvari aromatske strukture. Ovaj parametar omogućuje uvid u karakter otopljene organske tvari jer procjenjuje sadržaj aromata po jedinici koncentracije organskog ugljika.

Treba spomenuti da visoki sadržaj nitrata (NO_3^-) utječe na mjerenja u vodama s niskim sadržajem otopljenog organskog ugljika. Specifična UV apsorbancija (SUVA) se može koristiti i za određivanje potencijala za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *Disinfection ByProduct Formation Potential*, DBPFP) (EPA, 2012., Juretić, 2004., Sillanpää, 2014.)

$$SUVA_{254} = UV_{254}/DOC \quad (2)$$

gdje je:

$SUVA_{254}$ – specifična UV apsorbancija na 254 nm,

UV_{254} – UV apsorbancija na 254 nm,

DOC – otopljeni organski ugljik [mg C L^{-1}].

2.1.3.3 Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika (engl. *Chemical Oxygen Demand*, COD) se definira kao količina specifičnog oksidansa koja reagira s uzorkom u kontroliranim uvjetima. Metoda se koristi za procjenu sadržaja organske tvari u vodi, a iskazuje se kao ekvivalentna količina kisika potrebna za oksidaciju organske tvari u uvjetima jake kemijske reakcije u kiseloj sredini.

Uzorak vode reagira s poznatom količinom jakog oksidirajućeg sredstva kao što je kalijev dikromat ($K_2Cr_2O_7$) koji oksidira 95 – 100% organskih tvari. Uzorak se zagrijava u COD reaktoru dva sata na temperaturi 150 °C, a nakon hlađenja se izmjeri količina kisika ($mg O_2/L$) na spektrofotometru. Smetnje mogu nastati ako su u uzorku vode prisutni kloridi pa se oni uklanjaju prije, dodatkom $Hg SO_4$ (Juretić, 2004., Kalajdžić, 2012.).

2.1.3.4 Potencijal nastanka trihalometana (THMFP)

Trihalometani (THM) su dezinfekcijski nusprodukti koji nastaju u reakciji klora i u vodi prisutnih NOM prilikom dezinfekcije vode. Potencijal nastanka trihalometana (THMFP) se definira kao razlika između koncentracije ukupnih trihalometana ($TTHM_t$) nastalih u vremenu t (obično 7 dana) i početne koncentracije trihalometana ($TTHM_0$). Uzorku se dodaje klor u suvišku tako da na kraju sedmodnevne reakcije koncentracija rezidualnog slobodnog klora iznosi od 3 do 5 $mg Cl_2/L$. Nakon ekstrakcije uzorka s n-pentanom, koncentracija nastalih trihalometana se određuje plinskom kromatografijom (*engl. Gas Chromatography, GC*). Potencijal za formiranje trihalometana direktno je povezan s karakterom NOM i njihovim kemijskim funkcionalnim skupinama (karboksilna, fenolna, hidroksilna skupina, organski dušik) te sa sadržajem otopljenog organskog ugljika u vodi. Hidrofobna huminska frakcija ima puno veći potencijal za formiranje trihalometana u usporedbi s hidrofilnom nehuminskom frakcijom organskih tvari. Istraživanja su pokazala da ozonizacija utječe na transformaciju otopljenih organskih tvari i smanjenje potencijala za formiranje trihalometana jer reaktivniji hidrofobni DOC prelazi u manje reaktivan hidrofilni DOC (Juretić, 2004.).

Direktno određivanje potencijala nastanka trihalometana je vrlo složen postupak pri čemu priprema uzoraka traje nekoliko dana, ali rezultati pojedinih istraživanja ukazuju da se kao pouzdan posredni pokazatelj potencijala nastanka trihalometana može uzeti omjer valnih duljina A_{254}/A_{203} (Nujić i sur., 2012.).

2.2. POSTUPCI UKLANJANJA PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI IZ VODE

Učinkovito uklanjanje NOM još uvijek predstavlja izazov u modernoj proizvodnji zdravstveno ispravne vode za ljudsku potrošnju. Najčešće se primjenjuju konvencionalne metode za smanjenje sadržaja prirodnih organskih tvari u vodi kao što su: koagulacija i flokulacija, filtracija na jednomedijskim i dvomedijskim filterima, adsorpcija, membranska filtracija, ionska izmjena i filtracija na granuliranom aktivnom ugljenu (Agbaba i sur., 2014., Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Metcalfe i sur., 2015., Santos i sur., 2012.).

Uporaba oksidacijskih sredstava utječe na učinkovitost pojedine tehnologije. Pri tome, uslijed prijenosa elektrona i povećanja broja kisikovih atoma u makromolekulama prirodnih organskih tvari, dolazi do promjene u strukturi organskih tvari, a molekule iz reduciranog prelaze u oksidirani oblik. Daljnje doziranje oksidacijskog sredstva uzrokuje razlaganje kromofornih skupina i aromatskih prstenova makromolekula prirodnih organskih tvari pri čemu su nastali produkti oksidacije prirodnih organskih tvari molekule manjih molarnih masa i jednostavnije strukturne građe (Sillanpää, 2014.). Novonastale manje molekule, elektrostatski nabijene ili neutralne hidrofilne molekule, lakše se vežu u flokule tijekom obrade vode postupkom koagulacije i flokulacije ili na aktivna mjesta ionskog izmjenjivača/adsorpcijskog materijala tijekom obrade vode postupkom ionske izmjene ili adsorpcije. Također je uočeno da su frakcije prirodnih organskih tvari nastale oksidacijom slabo reaktivne i imaju značajno manji potencijal nastanka trihalometana (Bhatnagar i Sillanpää, 2017., Buchanan i sur., 2006., Ghernaout i sur., 2014., Sillanpää, 2014.).

2.2.1. Koagulacija i flokulacija

Postupcima koagulacije i flokulacije iz vode se izdvajaju čestice kad je brzina njihovog taloženja premala da bi se osiguralo učinkovito bistranje. Smatra se da su koagulacija i flokulacija najčešće primjenjivane metode obrade vode za ljudsku potrošnju i ekonomski najisplativije. Koloidne čestice malih dimenzija i njihov negativni naboj, u vodi uzrokuju veliku postojanost koloidne suspenzije. Osnovna funkcija kemijske koagulacije u postupku obrade vode očituje se u destabilizaciji, agregaciji i međusobnom povezivanju koloida u čestice koje će se, u uvjetima odgovarajuće brzine i djelovanju vlastite težine, istaložiti. Da bi do toga došlo, u suspenziju se doziraju dodatna kemijska sredstva. Destabilizacija koloidnih čestica se postiže dodatkom kemijskih reagensa, tzv. koagulanata, koji poništavaju sile otpora ili djeluju na hidrofilnost koloidnih čestica. Destabilizaciju karakterizira neutralizacija električnog naboja koloidnih čestica. Aglomeracija neutralnih čestica je djelovanje privlačnih sila između čestica zbog kojeg čestice postižu veličinu od $0,1 \times 10^{-6}$ m i prelaze u flokule veličine pogodne za proces taloženja. Dodavanjem koagulanata, u vodi započinju kemijske, fizikalno-kemijske, ionske i fizikalne reakcije. Pojava i veličina flokula ovisi o suspendiranim tvarima u vodi i električnim svojstvima koagulantata. Na proces koagulacije utječu i mutnoća, temperatura, alkalitet, pH, tvrdoća te slobodni ugljični dioksid. Zbog visoke učinkovitosti, u praksi se kao koagulant najčešće primjenjuju soli aluminijske (Al₂(SO₄)₃ i NaAlO₂) i željezne (FeCl₃ i FeSO₄) (Gulić, 2003., Kalajdžić, 2012., Kremer, 2005., Ødegaard i sur., 2010., Sillanpää, 2014.).

Obrada vode koagulacijom i flokulacijom se odvija u dvije faze:

- (i) koagulacija – pri čemu dolazi do destabilizacije i neutralizacije koloidnih čestica i koja zahtjeva određenu turbulenciju za uspješnu provedbu te
- (ii) flokulacija – odnosno faza sporog miješanja neutraliziranih čestica, pri čemu nastale flokule aglomeriraju.

Učinkovitost koagulacije se može povećati primjenom oksidacijskih i težinskih sredstava. Klor i ozon su najčešći oksidansi, a od težinskih pomagala koriste se bentonit, aktivni ugljen, silikatna prašina i vapnenac (Gulić, 2003.).

Predoksidacija se koristi da bi poboljšala proces koagulacije. Predklorinacija se uvelike koristila dok se nije otkrilo da u reakciji s klorom nastaju štetni dezinfekcijski produkti. Od tada se započelo s uporabom drugih oksidansa. Ozonacija je postala preferencijalna metoda predoksidacije koja prethodi koagulaciji i koristi se za uklanjanje okusa, mirisa, boje i inaktivaciju mikroorganizama. Utjecaj predozonacije kod koagulacije je usko povezan s karakteristikama NOM i osnovnim svojstvima sirove vode. Primijećeno je da učinkovitost predozonacije značajno ovisi o dozi ozona. Kod nižih doziranja ozona, ozon je proizvodi hidrofobne neutralne i intermedijalne NOM spojeve koji se učinkovito uklanjaju procesom koagulacije. Veće doze ozona, NOM oksidiraju u hidrofilnije spojeve niske molarne mase koji se teže izdvajaju koagulacijom (Matilainen i sur., 2010.).

U mnogim postrojenjima, mijenjanje karakteristika vode zahtjeva prilagodbu doza koagulant u određenim intervalima kako bi se postigla optimalna koagulacija pri čemu se tzv. Jar-test koristi za odabir vrste i količine kemikalija za fizikalno-kemijsku obradu voda. Odabir koagulant nije lak zadatak jer koagulant u određenoj količini može učinkovito ukloniti suspendirane tvari, ali istodobno povećati vodljivost ili povećati količinu nastalog otpadnog mulja. Optimalna doza koagulant je ona koja proizvodi najviše flokula srednje veličine, malo malih čestica i najmanju mutnoću prije taloženja. Prevelike i premale doze koagulant mogu proizvesti koloidnu suspenziju i od samih koagulanata te stoga nisu učinkovite (Aragonés-Beltrána i sur., 2009., Aslam i sur., 2011., Gulić, 2003.).

Jar-test se sastoji od miješalica s lopaticama i pogonskog motora kojim se može regulirati brzina okretaja u minuti. U čaše od 1 L dodaje se uzorak vode i kemijska sredstva (oksidanti, koagulanti, flokulanti) te se ponavljanjem mjerenja s različitim dozama određuje optimalna doza za postizanje najboljih rezultata (Gulić, 2003.).

Jar-test simulira procese koagulacije i flokulacije kojima se uklanjaju suspendirani koloidi i organske tvari, koje uzrokuju замуćenje, miris i okus vode. Jar-test uključuje brzo miješanje i lagano miješanje. U prvoj fazi miješanje vode je brzo kako bi se koagulant potpuno otopio u

vodi. U drugoj fazi voda se miješa dulje i sporije, kako bi se formirale flokule koje su veće i brže se talože (Hayder i Rahim, 2015.).

Postupak koagulacije se najčešće upotrebljava za uklanjanje organskih tvari iz vode. Na učinkovitost postupka utječe vrsta i količina koagulacijskog sredstva, karakteristike u vodi prisutne organske tvari i svojstva sirove vode koja se obrađuje te pH vode (Eikebrokk, 1999., Kalajdžić, 2012.).

U eksperimentalnom djelu ovog rada korišten je Jar-test, Bioblock scientific, Flocculateur 10450, prikazan **Slikom 4**.



Slika 4 Jar-test

Koagulanti

Koagulanti koji se koriste u procesu prerade vode mogu su podijeliti na metalne koagulanate i polielektrolite. Dvije su kategorije najčešće korištenih metalnih koagulanata: koagulanti na bazi aluminija i koagulanti na bazi željeza. Aluminijski koagulanti su aluminijev sulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$, aluminijev klorid, $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, poli aluminijev klorid, $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n} \times \text{H}_2\text{O}]_m$ ($m \leq 10$, $n = 1$ do 5) i natrijev aluminat, NaAlO_3 . U koagulanate na bazi željeza ubrajaju se ferosulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$, željezni sulfat, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ i željezov klorid, FeCl_3 . Ostale kemikalije koje se koriste kao koagulanti su hidratizirano vapno, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i magnezijev karbonat, MgCO_3 (Bratby, 1980.).

Mnoga istraživanja su usporedila učinkovitost pojedinih koagulanata. Prema ispitivanjima, dokazano je da koagulanti na bazi željeza učinkovitije uklanjaju NOM nego koagulanti na bazi aluminija i manje su osjetljivi na niske temperature u pogledu uklanjanja mutnoće (Matilainen i sur., 2010.).

Popularnost aluminijevih i željeznih koagulanata proizlazi ne samo od njihove učinkovitosti kao koagulanata nego i zbog njihove dostupnosti te relativno niskih troškova.

Učinkovitost ovih koagulanata temelji se uglavnom na njihovoj sposobnosti da u otopini tvore višestruko nabijene komplekse s poboljšanim apsorpcijskim svojstvima. Priroda nastalih kompleksa može se kontrolirati s pH vrijednosti otopine (Bratby, 1980.).

Tablica 2 Područje optimalne vrijednosti pH za pojedine koagulanate (Gulić, 2003.)

Koagulant	Područje optimalne pH vrijednosti
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4,0 – 7,0
FeSO_4	8,5 i više
$\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	3,5 – 6,5 i više od 8,5
FeCl_3	3,5 – 6,5 i više od 8,5
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5 – 7,0 i više od 9,0

2.2.2. Ionska izmjena

Ionska izmjena je fizikalni postupak obrade vode pri kojem se ioni iz otopine vežu na kruti ionski izmjenjivač, a koji pri tome otpušta ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja. Tijekom navedenog procesa ne dolazi do trajne izmjene kemijskog sastava ionskog izmjenjivača. U trodimenzionalnoj strukturi ionskog izmjenjivača su fiksirani pozitivni ili negativni električni naboji. To je polupropusni sustav u koji difundiraju ioni. Nepokretni naboji su kompenzirani pokretnim ionima iz otopine suprotnog naboja, tako da je izmjenjivač elektrostatski neutralan. Izmjena iona izmjenjivača i otopine odvija se samo između iona istih naboja, a proces je reverzibilan. Kationi se izmjenjuju s kationima, a anioni s anionima.

Ionski izmjenjivači su kruti oblik kiselina, baza ili soli. Mogu biti kationski ili anionski te anorganskog (prirodni i umjetni alumosilikati) ili organskog podrijetla (na bazi umjetnih masa). Najbolja izmjenjivačka svojstva od prirodnih tvari pokazuju različite vrste zeolita, dok su sintetički ionski izmjenjivači najčešće na bazi stirena i divinil-benzena (Kalajdžić, 2012., Mijatović i Matošić, 2008.).

Smatra se da su anionski izmjenjivači ekonomski konkurentni tradicionalnim postupcima uklanjanja NOM te da su pogodni za manje vodovode koji imaju sirovu vodu s relativno

niskom vrijednosti boje. Glavne prednosti anionskih izmjenjivača su jednostavni rad i relativno niski troškovi instalacije (Hongve i sur., 1999.). Za uklanjanje organskih tvari najčešće se koriste anionski, jako bazni izmjenjivači, makroporozni ili gel ionski izmjenjivači bazirani na stirenu ili akrilu. Stiren zadržava vlagu zbog čega izmjenjivači na bazi stirena imaju manju čvrstoću strukture te veći udio vlage. Navedeno pogoduje velikim molekulama organskih tvari jer imaju više mjesta za kretanje. Ionski izmjenjivači bazirani na stirenu imaju veliku otpornost prema onečišćenju što ih čini pogodnim za obradu vode bogatu prirodnim organskim tvarima. Vrlo su učinkoviti u uklanjanju organskih tvari jer vežu karboksilne grupe huminskih tvari ionskom vezom ili adsorpcijom, a tijekom regeneracije ih lako otpuštaju. Regeneracija gel izmjenjivača je otežana jer ne dolazi lako do otpuštanja. Za regeneraciju se koristi se 10%-tni natrijev klorid uz dodatak određene količine NaOH za uspješniju eluciju organskih tvari. Regeneracija traje tri do šest sati pri čemu je pH vrlo visok ($\text{pH} > 13$). Zagrijavanjem otopine za regeneraciju na temperaturu od 40 – 60 °C može se poboljšati regeneracija. Nakon većeg broja regeneracija i dužeg rada izmjenjivača, učinkovitost se smanjuje što rezultira smanjenom kvalitetom obrađene vode. Najčešći razlog je neadekvatno provođenje regeneracije ili nakupljanje željeza na smoli izmjenjivača. Uz pravilnu regeneraciju sustav može raditi čak i do 15 godina bez izmjene ionskog izmjenjivača. Uporaba ionskih izmjenjivača omogućava uklanjanje 3 – 5 g organskog ugljika po litri (Kalajdžić, 2012., Mijatović i Matošić, 2008.).

2.2.3. Adsorpcijske metode

Adsorpcija je fizikalno-kemijski proces pri kojem se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu. Taj proces uključuje povećanje koncentracije jedne komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbens). Adsorbens je čvrsta tvar koja na svojoj površini može vezati molekule plina ili molekule iz otopine. To su porozne tvari čija je specifična aktivna površina puno veća od geometrijske površine (aktivni ugljen, silika gel, zeoliti). Prednost adsorpcijskih metoda je u relativno jednostavnom vođenju procesa dok je glavni nedostatak cijena adsorbensa i njegovo zbrinjavanje nakon uporabe (Vujević i sur., 2014.).

Adsorpcija je pojava koja nastaje kao posljedica privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini ili plinu, a očituje se oslobađanjem topline za vrijeme procesa. Ovisno o prirodi sila međudjelovanja, adsorpcijski procesi mogu biti fizikalni i kemijski. Kod fizikalne adsorpcije, između čvrstog adsorbensa i molekula adsorbanta djeluju sile vrlo slične van der Waalsovim silama. To je slaba adsorpcijska veza. Proces fizikalne adsorpcije je reverzibilan i odvija se na čitavoj površini adsorbensa, a razvijena topline je uglavnom niska (83,7 kJ/mol). Povezivanje adsorbensa i adsorbata kemijskim vezama je kemisorpcija. Karakterizira ju veliki

potencijal međudjelovanja pri čemu se oslobađaju visoke vrijednosti topline adsorpcije, približne onima pri nastanku kemijske veze. Do kemisorpcije obično dolazi tek pri povišenim temperaturama jer treba savladati energiju aktivacije da bi došlo do reakcije. Kemisorpcija je ireverzibilan proces, a u usporedbi s fizikalnom adsorpcijom, toplina kemisorpcije je uglavnom visoka. Ionska adsorpcija je vezanje do kojeg dolazi djelovanjem elektrostatskog naboja. Za obradu vode koriste se porozni materijali jer je kod njih adsorpcija puno bolja dok neporozni materijali adsorbiraju samo malu količinu tvari zbog ograničene površine. U praksi obrade voda, najčešće se upotrebljava aktivni ugljen te pojedini metalni oksidi (Kalajdžić, 2012., Vukojević, 2007.).

Učinkovitost adsorpcije ovisi o:

- površini i strukturi pora adsorbensa,
- veličini čestica adsorbensa,
- kemiji površine adsorbensa,
- karakteristikama adsorbata,
- prisutnosti anorganskih iona,
- temperaturi (Vukojević, 2007.).

Aktivni ugljen

Aktivni ugljen je širom svijeta najčešće korišten adsorbens u procesu obrade vode za ljudsku potrošnju i otpadnih voda. Drveni ugljen, preteča modernog aktivnog ugljena je prepoznat kao najstariji adsorbens u obradi otpadnih voda. Još davne 2000. g. p. k., ljudi su koristili drveni ugljen za pročišćavanje vode. Lowitz je 1789. – 1790. godine utemeljio korištenje drvenog ugljena za uklanjanje lošeg mirisa i okusa. Za razvoj komercijalnog aktivnog ugljena, zasluge pripadaju znanstveniku Raphaelu von Ostrejko koji je patentirao svoja otkrića 1900. i 1901. godine. Za uklanjanje klorofenola u postrojenjima za obradu vode, prve primjene aktivnog ugljena zabilježene su 1929. godine u SAD i Njemačkoj (Bhatnagar i Minocha, 2006.).

Aktivni ugljen se proizvodi od: koksa, borovine, palminog drveta, piljevine *Pinus caribaea*, antracita, koštica šljive, jezgre *Moringa oleifera*, treseta, bitumena i ljuske kokosa, a postupak proizvodnje započinje dehidratacijom i karbonizacijom, nakon čega slijedi aktivacija. Sirovi materijal se lagano zagrijava i karbonizira, bez prisustva zraka, pri temperaturama ispod 800 °C. Karbonizacija prevodi sirovi materijal u osnovni oblik ugljika, koji je mješavina pepela, smole, amornog ugljika i čvrstog grafita. Aktivacija je esencijalan proces kojim se spaljuju amorfni produkti karbonizacije (smole) i povećavaju se pore u

karboniziranom materijalu. Aktivacija se odvija pri temperaturama od 950 °C i 1000 °C. Elementi poput kisika, vodika i dušika koji se nalaze u materijalu, tijekom procesa karbonizacije većim dijelom ispare zbog pirolitičkog raspadanja materijala. Rezultat je ugljik koji se grupira u oblik nasumice povezanih pločastih nakupina. Zbog nepravilne strukture aktivnog ugljena, dolazi do nastanka šupljina iz kojih se stvaraju pore zbog kojih je aktivni ugljen izvrstan adsorbens. Tijekom faze karbonizacije, pore se pune pougljenim materijalom, a za vrijeme procesa aktivacije se razvijaju pore različitih dimenzija i oblika što uvelike povećava površinu aktivnog ugljena. Aktivni ugljen ima vrlo poroznu strukturu i veliku površinu koja može biti od 600 do 2000 m²/g (Bhatnagar i Minocha, 2006., Marsh i Rodriguez-Reinoso, 2006.).

Proces aktivacije ugljena može biti fizikalni (termalni) i kemijski. Prilikom fizikalne aktivacije pougljenjeni materijal se izlaže djelovanju ugljikovog dioksida ili vode u stanju pare, a mogu se koristiti u kombinaciji ili zasebno. Djelovanjem ovih agensa, atomi ugljika se izdvajaju iz strukture i dolazi do endotermne reakcije. Kemijska aktivacija najčešće se provodi fosfornom kiselinom, cinkovim kloridom, kalijevim hidroksidom ili kalijevim karbonatom koji djeluju na materijal nakon procesa karbonizacije. Ovisno o željenim fizikalnima i kemijskim svojstvima produkta, ove dvije metode mogu se kombinirati (Marsh i Rodriguez-Reinoso, 2006.).

Aktivni ugljen koji se koristi u procesu obrade vode se uglavnom dobiva iz: ljuske kokosa, treseta, piljevine, drvenog ugljena, koksa, lignina i antracita (Bhatnagar i Minocha, 2006.), a s obzirom na tehnologiju proizvodnje može biti u sljedećim oblicima:

- aktivni ugljen u prahu,
- granulirani aktivni ugljen i
- biološki aktivan aktivni ugljen – peletni.

Aktivni ugljen u prahu ima veličinu zrna od 10 do 50 µm i koristi se u postupcima kondicioniranja vode na način da se dozira u vodu zajedno s koagulantom. Ugrađuje se u flokule iz kojih se daljnjom obradom odstranjuje vodom. Prednosti aktivnog ugljen u prahu je cijena, jednostavno doziranje i brza adsorpcije kontaminanata.

Aktivni ugljen u prahu povećava težinu flokula te time pospješuje taloženje. Regeneracija je komplicirana i skupa, što je nedostatak, kao i činjenica da je za potpuno uklanjanje zagađenja potrebna dodatna količina aktivnog ugljena.

Granulirani aktivni ugljen se koristi kao filtarsko tijelo u postupcima adsorpcije pri čemu sirova voda jednosmjerno protječe kroz sloj aktivnog ugljena (odozgo prema dolje) koji

apsorbira nečistoće. Učinkovitost aktivnog ugljena određuje struktura pora i specifična površina te koncentracija onečišćujućih tvari.

Biološki aktivan aktivni ugljen – peletni je zbog svog oblika pogodan za gradnju reaktora u kojima se uklanjaju organske tvari, pesticidi, smanjuje biološki rast i drugi mikrozagađivači, a učinkovit je i za mekšanje vode. Učinkovitost biološki aktivnog ugljena ovisi o prisutnosti mikroorganizama na vanjskoj površini i u makroporama aktivnog ugljena (Gulić, 2003., Seredyńska-Sobecka i sur., 2006.).



Slika 5 Aktivni ugljen u praškastom (a), granuliranom (b) i peletnom obliku (c)

(www.indiamart.com.)

Aktivni ugljen je učinkovit adsorbens koji ima široku primjenu u obradi vode za ljudsku potrošnju i otpadne vode. Mikropolutanti, kao što su pesticidi, industrijska zagađivala, spojevi koji vodi daju okus ili miris te toksini algi učinkovito uklanjaju postupkom filtracije s aktivnim ugljenom. Prirodne organske tvari prisutne u svim prirodnim vodama također se adsorbiraju aktivnim ugljenom u određenoj mjeri, ovisno količini otopljenog organskog ugljika, ionskoj jakosti i pH vrijednosti vode. NOM se natječu za adsorpcijska mjesta aktivnog ugljena, smanjujući time uklanjanje ostalih onečišćujućih tvari. Za razliku od većine mikropolutanata, NOM se adsorbiraju na površini aktivnog ugljena i time mijenjaju njegova površinska svojstva što rezultira smanjenjem vijeka trajanja filtera. Učinkovitost koagulacije povećava se dodatkom granuliranog ili praškastog aktivnog ugljena da bi se uklonila još veća količina NOM, a nastanak DNP sveo na minimum (Mamba i sur., 2009., Newcombe, 1999.).

Strukturu i adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena je vrlo teško potpuno opisati. Strukturna svojstva (ukupna površina, veličina, oblik i volumen pora) i kemijska svojstva (naboj, vrsta i broj površinskih skupina, nečistoće) površine aktivnog ugljena utječu na adsorpcijsko

ponašanje svake tvari otopljene u vodi. Svi nabrojani čimbenici se razlikuju ovisno o vrsti baznog materijala aktivnog ugljena, uvjetima aktivacije, a ponekad i o šarži aktivnog ugljena (Newcombe, 1999.).

Aktivni ugljen može biti i obrađen heterotrofnom biomasom pri čemu nastaje biološki aktivni ugljen kojim se iz vode mogu ukloniti biorazgradivi elementi. U većini slučajeva udio NOM s manjom molarnom masom nije moguće ukloniti filtracijom s aktivnim ugljenom. Dokazano je da koagulacija uz primjenu aktivnog ugljena smanjuje potrebnu količinu koagulanta, a povećava učinkovitost procesa obrade vode (Areerachakul, 2012., Matilainen i sur., 2010.).

2.2.4. Membranski postupci

Membranski procesi se posljednjih desetljeća sve češće primjenjuju u procesima obrade vode pri čemu membranska filtracija zbog svojih tehnoloških karakteristika sve više zamjenjuje do sada dominantnu tehnologiju koagulacije i flokulacije te ionske izmjene. Broj membranskih postrojenja je u stalnom porastu zbog jednostavnosti postupka, kvalitete obrađene vode, učinkovite obrade različitih tipova vode, smanjene uporabe kemikalija i smanjenja dimenzija postrojenja.

Pri membranskim filtracijama vodeni medij se razdvaja na dva dijela:

- permeat – dio koji je prošao kroz membranu i
- koncentrat (retentat) – dio vode u kojem zaostaju koncentrirane otopljene tvari.

U tehnologiji vode korisni dio je permeat koji predstavlja profiltriranu vodu, ali membranski procesi se prema cilju separacije mogu podijeliti na procese koji služe za:

- pročišćavanje – uklanjanje nepoželjnih soli ili organskih tvari iz vode,
- koncentriranje – kada je željena komponenta u smjesi prisutna u niskoj koncentraciji pa treba ukloniti otapalo i koncentrirati željenu komponentu (npr. koncentriranje arome voćnih sokova),
- odjeljivanje – kada smjesu treba razdvojiti u dva ili više željenih dijelova (npr. razdvajanje komponenti sirutke u tehnologiji mlijeka),
- posredovanje pri reakciji – provođenje kemijske ili biokemijske reakcije s kontinuiranim odvođenjem produkta kroz membranu da bi se povećala brzina reakcije (npr. membranski bioreaktor za obradu otpadnih voda) (Mijatović i Matošić, 2008.).

Membranski postupci se razlikuju prema: pokretačkoj sili, mehanizmu zadržavanja, membranskoj strukturi i fazama u kontaktu. Najčešću praktičnu primjenu imaju tlačni

membranski postupci koji se prema veličini pora membrana dijele se na mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Osnovna razlika među navedenim postupcima je veličina pora na membrani i tlak koji se primjenjuje kako bi se komponente uspješno razdvojile (Dolar, 2009., Matilainen i sur., 2010.).

Membrane se razlikuju prema baznom materijalu, veličini pora i površini filtracije te se pri usporedbi brzine i produktivnosti filtracije upotrebljava parametar fluks permeata koja se naziva i specifični protok, a definiran je volumnim protokom medija kroz jedinicu površine membrane (Mijatović i Matošić, 2008.).

Veličina pora, raspon transmembranskih tlakova i flukseva za različite membranske procese prikazan je u **Tablici 3**.

Tablica 3 Veličine pora, transmembranskih tlakova i flukseva za različite membranske procese (Mijatović i Matošić, 2008.).

Proces	Veličina pora [nm]	Tlak [bar]	Fluks [$L\ m^{-2}\ h^{-1}$]
MF	>100	0,1 – 2	>50
UF	5 – 20	1 – 5	10 – 50
NF	1 – 5	5 – 20	1,4 – 12
RO	<1	10 – 100	0,05 – 1,4

Membranski procesi i huminske tvari

Glavni problem povezan s membranskim procesima je začepljenje membrana i pad protoka vode kroz membranu. Istraživanja su pokazala da začepljene membrana uzrokuju prirodne organske tvari, posebno hidrofobne frakcije NOM i spojevi s velikom molarnom masom. Predtretman s koagulacijom je učinkovita metoda za smanjenje navedenih neželjenih učinaka. Kombinacijom koagulacije i membranske filtracije smanjuje se količina koagulanta potrebna za smanjenje mutnoće i količine otopljenog organskog ugljika u vodi. Na uklanjanje NOM značajno utječe vrsta koagulanta, uvjeti koagulacije, vrsta membrane, uvjeti filtriranja i karakteristike vode koja se prerađuje (Matilainen i sur., 2010.).

Meyn i Leiknes (2010.) navode da je koagulacija s flokulacijom, u kombinaciji s mikrofiltracijom učinkovita u obradi vode niske mutnoće s visokim sadržajem NOM. Ovisno o

uvjetima flokulacije, u vodi se može ukloniti do 70% NOM i 90% boje. Međutim, ako postupak flokulacije nije optimiziran, može doći do začepjenja membrana i povišenih koncentracija metala u vodi nakon obrade, ovisno o primijenjenom koagulantu. Uklanjanje NOM je vrlo složen postupak koji najviše ovisi o dozi primijenjenog koagulanta (Meyn i Leiknes, 2010.).

U nedavnim istraživanjima, znanstvenici su uspoređivali učinkovitost titanijeva sulfata u procesu koagulacije i ultrafiltracije, s koagulantima na bazi aluminijske i željezne soli u uklanjanju NOM. Glavni cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj različitih koagulanata na proces ultrafiltracije i začepljenje membrana, s obzirom na veličinu i strukturu flokula te promijenu pH. Rezultati su pokazali da je postupak učinkovitiji primjenom titanijeva sulfata nego s uspoređenim koagulantima jer su membrane bile najmanje začepjene (Sillanpää i sur., 2018.).

Osim ultrafiltracije, znanstvenici su istraživali i kombinaciju koagulacije i nanofiltracije. Ispitali su učinkovitost integriranog sustava s dvije vrste nano-membrana i dvije vrste koagulanata (aluminijev i željezni sulfat) za uklanjanje huminske kiseline, bromidnih i bromatnih aniona uz mjerenje specifičnog protoka. Rezultati ovog istraživanja su potvrdili da je procesa integriranog koagulacijskog filtriranja učinkovitiji za uklanjanje huminske kiseline i smanjenje bromata, kada se koristi željezni sulfat, zadržavajući i čak poboljšavajući protok permeata. Ipak, nijedan od primijenjenih procesa (integrirani ili pojedinačni) nije bio učinkovit u uklanjanju bromida (Sillanpää i sur., 2018.).

U postupcima prerade vode s visokim sadržajem NOM, prije membranskih procesa voda treba proći proces predobrade. Predobradom vode se smanjuje začepljenje membrana i troškovi održavanja, a učinkovitost uklanjanja NOM se povećava. Mnoga istraživanja su pokazala da huminske tvari mogu znatno smanjiti učinkovitost membranskih postupaka u uklanjanju NOM iz vode (Sillanpää i sur., 2018.).

2.3. OKSIDACIJSKI POSTUPCI U PROCESU PRIREME VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU

Kemijska oksidacija podrazumijeva postupak obrade vode pri čemu se u vodu dozira određena kemijski aktivna tvar (oksidans), koja u određenim uvjetima i koncentraciji reagira s tvarima prisutnim u vodi. Dodatkom oksidansa, nepoželjne tvari u vodi se lakše izdvajaju u procesu prerade vode. Kemijski oksidansi se doziraju na početku procesa prerade vode za ljudsku potrošnju ili nakon taloženja, a prije filtracije vode. Oksidacijski postupci u obradi vode za ljudsku potrošnju primjenjuju se za uklanjanje anorganskih tvari u vodi (željezo, mangan, amonijak, sumporovodik, arsen), uklanjanje boje i spojeva koji uzrokuju neugodan

2. Teorijski dio

miris i okus vode te u cilju postizanja veće učinkovitosti procesa koagulacije i flokulacije. Najčešće korišteni oksidansi u procesu obrade vode su: kalijev permanganat, klor, klordioksid i ozon (Juretić, 2004., Habuda-Stanić i sur., 2017.).

Tablica 4 Polureakcije i redoks potencijali oksidansa koji se primjenjuju u obradi voda (Habuda-Stanić i sur., 2017.)

Oksidacijsko sredstvo	Polureakcije (redukcije)	E0red (V)
Ozon	$\frac{1}{2} \text{O}_3 (\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2,08
Hidroksilni radikal	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,85
Vodikov peroksid	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,78
Permanganat	$\frac{1}{3} \text{MnO}_4^- + \frac{3}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{3} \text{MnO}_2 (\text{s}) + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	1,68
Klorni dioksid	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
Hipokloritna kiselina	$\frac{1}{2} \text{HOCl} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,48
Hipokloritni ion	$\frac{1}{2} \text{OCl}^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,64
Hipobromasta kiselina	$\frac{1}{2} \text{HOBr} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Br}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,33
Monokloramin	$\frac{1}{2} \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{NH}_4^+$	1,40
Dikloramin	$\frac{1}{4} \text{NHCl}_2 + \frac{3}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{4} \text{NH}_4^+$	1,34
Kisik	$\frac{1}{4} \text{O}_2 (\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,23

Kalijev permanganat i ozon su jaki oksidanti koji se u procesu pripreme vode za ljudsku potrošnju koriste i za kontrolu nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata. Doziranje kalijeva permanganata na početku procesa prerade vode postiže se oksidacija prekursora dezinfekcijskih nusprodukata i time umanjuje nastanak nusprodukata pri naknadnoj dezinfekciji vode klorom ili preparatima na bazi klora. Učinak predozonizacije u oksidaciji prekursora dezinfekcijskih nusprodukata vrlo je nepredvidljiv i ovisi o lokaciji uzimanja uzoraka vode. Struktura prirodnih organskih tvari, alkalitet i pH vrijednost vode ključni su parametri koji određuju utjecaj ozona na kontrolu nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata. Ozon je vrlo učinkovit pri oksidaciji prekursora NOM pri nižim pH vrijednostima. Istraživanja

su pokazala da se učinkovitost smanjuje kod kritične pH vrijednosti koja za većinu huminskih tvari iznosi 7,5 nakon koje učinkovitost opada (Juretić, 2004.).

2.3.1. Kalijev permanganat

Kalijev permanganat se tradicionalno već desetljećima primjenjuje u procesima obrade vode kao kemijski oksidans. Na tržištu je dostupan u krutom kristalnom obliku. U postupak obrade vode dozira se u krutom obliku ili u obliku koncentrirane otopine koja se priprema na mjestu uporabe. Prilikom doziranja kalijeva permanganata u vodu, permanganat se reducira do manganova dioksida koji je netopljiv te može doći do njegova taloženja u cijevima vodoopskrbnog sustava u obliku crnog taloga. Stoga je mangan nužno preradom učinkovito ukloniti iz vode jer osim tog negativnog estetskog aspekta, manganov dioksid potiče stvaranje biofilma u cijevima te može uzrokovati povećanje koncentracije mangana u vodi u vodoopskrbnoj mreži.

Učinkovitost oksidacije kalijevim permanganatom ovisi o pH vrijednost vode. Oksidacija je brža što je pH vrijednost viša. Iz tog razloga često se prije filtracije u proces dozira lužina. Za učinkovito uklanjanje organskih tvari i smanjenje potencijala nastanka trihalometana, može se primijeniti i manganov dioksid u vidu filtarske kolone pri čemu dolazi do adsorpcije organskih tvari na površinu manganova dioksida (Habuda-Stanić i sur., 2017.).

2.3.2. Ozon

Ozon je alotropska modifikacija kisika čija molekula se sastoji od tri atoma kisika, kemijske formule O_3 . To je plin plavičaste boje i jakog mirisa koji se osjeti u zraku već pri vrlo niskim koncentracijama. Ozon ima sposobnost oksidacije organske tvari i sprječavanja rasta mikroorganizama u vodi. Baktericidno djelovanje ozona u vodi postiže se pri dozi 2 – 4 mg/L i kontaktnom vremenu od 4 do 10 minuta. Nedostatak kod dezinfekcije vode ozonom je što rezidualni ozon ne djeluje dezinfekcijski u vodoopskrbnom sustavu te što je pri uporabi tri puta skuplji od klora (Gulić, 2003.).

Ozon se upotrebljava u procesima obrade vode za piće, procesima pročišćavanja industrijskih otpadnih voda te pri pripremi vode za hlađenje. Ozon je jak oksidans koji se primjenjuje u obradi vode za piće, a naročito pri obradi površinskih i podzemnih voda s visokim sadržajem prirodnih organskih tvari. Ozon se prvotno koristio isključivo za dezinfekciju vode za piće. Kasnije je ustanovljeno da se njegovom primjenom, uz dezinfekciju, ostvaruje i niz drugih pozitivnih učinaka uslijed oksidacije organskih i anorganskih tvari prisutnih u vodi čime se poboljšavaju organoleptička svojstva vode jer

uklanja tvari koje vodi daju boju, miris i okus te ujedno dolazi i do smanjenja mutnoće. Ozon oksidira željezo, mangan i sulfite. Ubraja se u najučinkovitija dezinfekcijska sredstva i zahtjeva kratko vrijeme kontakta u procesu prerade vode. Učinkovitiji je u inaktivaciji određenih virusa od odnosa na klor, klorni dioksid i kloramin. Nedostatak je nastanak bromiranih dezinfekcijskih nusprodukata ukoliko se ozon primjenjuje za obradu vode s visokim udjelima bromida i bromata te jaka korozivnost i toksičnost te visoka cijena generiranja ozona koje zahtjeva potrošnju velikih količina energije (Nikolić i Antonijević, 2006.).

Ozon se proizvodi ozon generatorom pri čemu se struja suhog zraka ili kisika propušta između dvije elektrode pod visokim naponom od 14 – 19 kV i pri frekvenciji od 50 – 60 Hz. Elektrode su u praksi dvije koncentrične cijevi, odijeljene dielektričnim staklom i međuprostorom od oko 2 cm kroz koji prolazi zrak za ionizaciju. Vanjska elektroda je cijev od nehrđajućeg čelika, a unutrašnja elektroda je staklena dielektrična cijev unutar nje, čija unutrašnjost je presvučena metalnom oblogom. Zrak ili kisik koji se koristi za proizvodnju ozona mora biti potpuno suh, bez ulja i prašine, hlađen u dovodu na temperaturu nižu od 25 °C. Ozonizatori mogu biti pločasti ili cijevni, horizontalni ili vertikalni (Gulić, 2003.).

Ozon u vodenim otopinama s oksidira prisutne tvari na dva načina:

- direktnom oksidacijom u reakciji s molekulom ozona (O_3)
- indirektnom oksidacijom u reakciji s hidroksilnim radikalom ($\cdot OH$) koji nastaje raspadanjem ozona.

Direktna oksidacija molekulom ozona je spora i selektivna pri čemu ozon uglavnom djeluje na aromatske i dvostruke veze, dok je oksidacija tvari hidroksilnim radikalima brza i neselektivna. Oba tipa oksidacije javljaju se tijekom obrade vode, a dominantni proces ovisi o uvjetima i karakteristikama sirove vode. Ozonacija uzrokuje značajne promjene u strukturi huminskih tvari. Djelovanjem ozona smanjuje se boja i vrijednost UV apsorbancije zbog gubitka aromatičnosti i depolimerizacije. Vrijednost ukupnog organskog ugljika se smanjuje za 10% pri 1 mg ozona/mg ugljika. Smanjuje se udio frakcija visoke molekularne mase, a povećava se udio manjih frakcija. Značajno se povećava broj hidroksilnih grupa i nastaju ozonizacijski nusprodukti koji su uglavnom aldehidi (formaldehid, acetaldehid, glioksal, metilglioksal) i karboksilne kiseline (mravlja, octena, glioksilna, piruvinske i ketomonalne kiseline) (Graham, 1999., Habuda-Stanić i sur., 2017., Juretić, 2004., Ødegaard i sur., 2010., Seredyńska-Sobecka i sur., 2006., Sillanpää i sur., 2018.).

Primjena ozona na početku procesa obrade vode, predozonizacija, doprinosi boljem učinku biološke filtracije i uklanjanja NOM jer oksidacijom NOM-a smanjuju se veličine molekula

čime one postaju lakše biološki iskoristive. Učinkovitost uklanjanja ukupnog organskog ugljika (TOC) proporcionalno se povećava s povećanjem doze ozona iako učinci uvelike ovise o karakteristikama NOM. Prirodne organske tvari koje u svom sastavu imaju veći postotak molekula visoke molekulske mase imaju najveće povećanje biorazgradivosti doziranjem ozona. Tijekom biološke filtracije, polutanti prisutni u vodi se uklanjaju u dva paralelna procesa: adsorpcijom na aktivnom ugljenu i biorazgradnjom. Osim pozitivnog učinka na uklanjanje NOM, ozon inaktivira i *Cryptosporidium* zbog kojeg je 1993. godine u gradu Milwaukee (Wisconsin, SAD) pomoć liječnika zbog proljeva i probavnih tegoba uzrokovanih kontaminiranom vodom zatražilo čak 400 000 građana, a zabilježeno je i stotinu smrtnih slučajeva. Osim što ozon reagira u vodi s huminskim tvarima i poboljšava senzorska svojstva vode, istraživanja su potvrdila da je i postupak koagulacije učinkovitiji nakon predobrade vode s ozonom. Ozon se, također, može koristiti za uklanjanje metalnih iona te mikropolutanta. Ipak, u većini slučajeva, glavni razlog za odabir i primjenu ozona pri obradi vode za ljudsku potrošnju je smanjeno nastajanje halogeniranih DBP što upućuje da će se primjena ozona u budućnosti još više povećati (Hozalski i sur., 1999., Melin i Ødegaard 1999., Seredyńska-Sobecka i sur., 2006.).

Primjena, odnosno doziranje ozona u praksi se najčešće provodi na dva načina: kod malih uređaja, ozon se dodaje u vodu ejektorom priključenim na spremnike s vodom, a kontaktno vrijeme vode i ozona je 2 – 10 minuta, dok se od većih postrojenja, ozon se dovodi na dno posebnih, kontaktnih komora u kojima se miješa s vodom. Kontaktne komore se grade kao dvodijelne ili trodijelne, spojene u seriju. Vrijeme kontakta traje od 45 sekundi do 2 minute. Količina ozona poslije kontakta s vodom ovisi o sadržaju organskih tvari, a trebala bi iznositi 0,1 – 0,2 mg/L ozona (Gulić, 2003.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada je bio ispitati utjecaj oksidacije na učinak uklanjanja prekursora (prirodnih organskih tvari) trihalometana iz vode metodom koagulacije i flokulacije. Učinkovitost oksidacije prekursora trihalometana ispitala se i usporedila u ovisnosti o:

- vrsti i koncentraciji oksidacijskog sredstva,
- vremenu kontakta oksidansa i prekursora,
- pH vrijednosti vode,
- početnoj koncentraciji i vrsti izvora prekursora,
- koncentraciji i vrsti sredstva za koagulaciju,
- naknadnom doziranju praškastog ili granuliranog aktivnog ugljena.

Oksidacija prekursora povela se pomoću dva oksidacijska sredstva:

- otopinom kalijeva permanganata i
- ozonom.

Kao izvori prekursora trihalometana koristili su se sljedeći uzorci:

- modelne otopine huminske kiseline različitih koncentracija,
- prirodne površinske vode jezera Petnja i rijeke Drave te
- podzemne vode grada Slavenskog Broda i Osijeka.

Učinkovitost uklanjanja prekursora ispitala se i u ovisnosti o vrsti i koncentraciji sredstva za koagulaciju (FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) te u ovisnosti o naknadnom doziranju praškastog ili granuliranog aktivnog ugljena.

Sva ispitivanja provedena su pomoću uređaja jar-test, a količina prekursora nastanka trihalometana, kao i potencijal nastanka trihalometana, pratio se preko UV-apsorbancije što je pružilo uvid u uvjete za postizanje najboljih rezultata uklanjanja prekursora nastanka kancerogenih trihalometana tijekom procesa pripreme vode za ljudsku potrošnju.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Otopine i kemikalije

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- huminska kiselina (Aldrich, Njemačka)
- kalijev permanganat p.a. (Kemika, Hrvatska)
- kisik za proizvodnju ozona, stupanj čistoće 5,0 (Istrabenz plini, Hrvatska)

- željezo(III) klorid heksahidrat p.a., $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker, SAD)
- željezo(II) sulfat heptahidrat p.a., $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Njemačka)
- željezo(III) sulfat heptahidrat p.a., $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (Kemika, Hrvatska)
- klorovodična kiselina, HCl, konc., 36,2% (Kemika, Hrvatska)
- natrijev hidroksid, NaOH p.a. (Kemika, Hrvatska)
- kalijev jodid, p.a. (Kemika, Hrvatska)
- pufer otopina pH 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska)
- pufer otopina pH 4,01 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska)
- aktivni ugljen Norit W 35 (Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, SAD)
- aktivni ugljen Norit GAC 1240 (Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, SAD)
- membranski filter 0,45 μm (Pall, Njemačka)

3.2.2. Instrumenti i aparatura

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći instrumenti:

- Laboratorijska vaga, AW 220 M, Shimadzu,
- Magnetska termostatska miješalica, SLR, Shott,
- Magnetna termostatska miješalica sa šest mjesta, Thermo Scientific Variomag Telesystem,
- Laboratorijski pH metar, SevenEasy, Mettler Toledo,
- Laboratorijski pH metar, S220 SevenCompact, Mettler Toledo,
- Jar-test Biblock Scientific Flocculateur 10405,
- Ozon generator, Fischer technology 500M,
- Spektrofotometar UV/VIS Spectrophotometer Specord 200 Analytik Jena AG,
- Spektrofotometar UV/VIS Hewlett Packard 8453 (G1103A) Diode-Array Spectrophotometer,
- Spektrofotometar Hach DR 4000,
- TOC analizator, TOC-V_{CHP}, Shimadzu
- Aparatura za vakuumsku filtraciju, Sartorius filtration unit, 0,45 μm .

3.2.3. Priprava modelnih otopina huminske kiseline

Otapanjem 0,01 g huminske kiseline u (Aldrich, Njemačka) u 1 L demineralizirane vode pripravljena je modelna otopina koncentracije 10 mg/L. Razrjeđivanjem dobivene otopine, pripravljena je modelna otopina koncentracije 1 mg/L.

Ostale modelne otopine huminske kiseline pripravljene su otapanjem 0,005 g, 0,01 g, i 0,02 g huminske kiseline (Aldrich, Njemačka) u 1 L demineralizirane vode kako bi dobili željene koncentracije od 5, 10 i 20 mg/L. Sve otopine su pripremane netom prije mjerenja. Prije procesa oksidacije, svim modelnim otopinama podešen je pH na točno određenu vrijednost (4,5; 5,5; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5). pH vrijednost modelnih otopina podešavana je pomoću otopina HCl koncentracije 0,01 mol/L i 0,1 mol/L te NaOH koncentracije 0,01 mol/L i 0,1 mol/L.

Koncentracija prirodnih organskih tvari u površinskim vodama se najčešće kreće u rasponu od 1 do 20 mg/L, a većinom ih čine huminske tvari. Huminska kiselina je odabrana je za pripravu modelnih otopina jer je po strukturi i karakteristikama najbliža karakteristikama prirodnih organskih tvari u vodi (Mamba i sur., 2009., Rodrigues i sur., 2009.). Istraživanja su pokazala da huminska kiselina proizvođača Aldrich, Njemačka ima tendenciju taloženja pri pH vrijednostima < 3, ali pri višem pH do taloženja ne dolazi i otopina je stabilna (Banik i sur., 2005.).

Podešavanje pH vrijednosti praćeno je pomoću pH-metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska) s mjernim rasponom od 0 do 14 i mogućnošću određivanja 0,01 pH jedinice. Za kalibraciju su korišteni puferi 4,01 i 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska).

3.2.4. Priprava otopina koagulanata

U ispitivanjima su korištena tri koagulantna na bazi željeza. Otopine koagulanata $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ pripravljane su otapanjem po 5 g u 500 ml demineralizirane vode da bi se dobila 1% otopina koja se dodavala u modelne otopine huminske kiseline i realne uzorke vode u različitim volumenima.

3.2.5. Priprava otopina KMnO_4

Otopina KMnO_4 pripravljena je otapanjem 0,5 g, 0,75 g i 1 g kristalnog KMnO_4 u 50 ml demineralizirane vode da bi dobili 1%, 1,5% i 2% otopinu.

3.2.6. Priprava ozona

Ozon je proizveden ozon generatorom iz struje čistog suhog kisika, protoka 6 L/h i predtlakom od 0,2 bara. Dobivena mješavina ozona i kisika otopljena je u ultračistoj vodi (18,2 M Ω cm pri 25 °C, < 5 ppb TOC). Boca s ultračistom vodom u kojoj se otapao ozon je bila uronjena u ledenu kupku (temperature od 1 do 3 °C) kako bi se povećala topljivost ozona. Mjerna linija za generiranje ozona sastojala se od ozon generatora i tri Schott-

Duranove boce povezane u seriju. U prvoj boci nalazila se 1 L ultračiste vode u kojoj se otapao ozon, dok su ostale dvije boce bile ispunjene sa 200 mL 2%-tne otopine kalijevog jodida (KI) radi redukcije viška ozona koji se nije otopio u ultračistoj vodi. Neotopljeni ozon oksidira jodid u molekularni jod (I_2). Zbog jodida u suvišku nastaje trijodidni anion (I_3^-) koji daje otopinu žute boje.

3.2.7. Priprava otopina kalijevog jodida

Otopina kalijevog jodida pripravljena je otapanjem 4 g kristalnog kalijevog jodida u 200 ml ultračiste vode (2%-tna otopina). Neotopljeni ozon oksidira jodid u molekularni jod (I_2) i zbog jodida u suvišku nastaje trijodidni anion (I_3^-) koji otopini daje žutu boju. Taj je proces nužan radi neugodnog mirisa ozona i zaštite zdravlja djelatnika u laboratoriju.

3.2.8. Podzemna voda grada Slavenskog Broda

Glavni izvor vode za piće za stanovnike grada Slavenskog Broda je podzemna voda. Podzemna voda se crpi na vodocrpilištu "Jelas" te se prerađuje i distribuira potrošačima vodoopskrbnim sustavom grada Slavonki Brod (uključujući gradska naselja Podvinje i Brodsko Vinogorje) te naselja Kindrovo, Glogovica, Podcrkavlje, Rastušje, Tomica, Bukovlje, Sibirj, Brodski Varoš, Vranovci, Bartolovci, Gornji Andrijevc, Gromačnik, Brodski Stupnik, Stari Slatinik, Slobodnica, Radovanje, Stupnički Kut, Kaniža, Bebrina, Banovci, Zbjeg, Šumeće i Dubočac.

Vodocrpilište „Jelas” crpi podzemnu vodu iz šest zdenaca (pet se koristi kontinuirano, šesti po potrebi), dubine 75 m. Sustav za crpljenje dovodi podzemnu vodu na uređaj za obradu vode, odakle se, nakon procesa obrade vode, vodoopskrbnom mrežom opskrbljuju potrošači (Blažević i sur., 2007.). Karakteristike podzemne vode Slavenskog Broda određene su geološkim sastavom tla i prikazane su **Tablicom 5**.

Tablica 5 Prosječne vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara sirove podzemne vode Slavenskog Broda

Kemijski parametri	Mjerna jedinica	Srednja vrijednost
Temperatura vode	°C	13,6
Mutnoća	NTU	2,7
Miris	bez	
Elektrovodljivost	μS/cm/20°C	720
pH	pH jedinica	7,13
Amonijak	mg/L NH ₄ ⁺	1,465
Nitrati	mg/L NO ₃ ⁻	0,33
Utrošak KMnO ₄	mg/L O ₂	2,5
Željezo	μg/L Fe	3740
Mangan	μg/L Mn	128
Kloridi	mg/L Cl ⁻	10

Analize pokazuju da je sirova voda grada Slavenskog Broda opterećena s povišenim koncentracijama mangana, željeza, amonijaka, sumporovodika, a prisutno je i organsko opterećenje sirove vode huminskim tvarima. Ovakav sastav sirove vode zahtijeva visoki stupanj tehnološke obrade, a proces se provodi na uređaju za kondicioniranje sirove vode pri čemu se oksidacija prisutnih organskih tvari provodi s ozonom proizvedenim iz tekućeg kisika.

Tehnološka obrada podzemne vode u pogonu za preradu vode za piće grada Slavenskog Broda se provodi kroz sljedeće faze:

1. Crpljenje vode i dovođenje na uređaj za kondicioniranje
2. Faza predozonizacije
3. Filtracija kroz dvoslojne filtere (pijesak + antracit; tzv. DMF-filtracija)
4. Faza glavne ozonizacije
5. Filtracija kroz aktivni ugljen (tzv. ACF- filtracija)
6. Dezinfekcija prerađene vode s klor dioksidom
7. Kontrola kakvoće vode po fazama prerade u internom laboratoriju vodovoda (www.vodovod-sb.hr).

3.2.9. Podzemna voda grada Osijeka

Na centralnoj lokaciji Vodovoda Osijek d.o.o. "Nebo pustara" smješten je kompleks pogona za proizvodnju vode. U proteklih dvadesetak godina, pogon je postupno dograđivan i osuvremenjen. Sirova voda cjevovodom dužine 8 kilometara dolazi do pogona za proizvodnju, a crpi se iz 18 zdenaca s dubine oko 150 metara. Zbog dubine zdenaca, voda je bakteriološki ispravna, ali sadrži povišenu koncentraciju željeza, mangana, amonijaka, arsena, organskih tvari, boju i mutnoću, što je i karakteristično za podzemne vode istočne Hrvatske. Kako bi se ispunili zahtjevi za postizanje zdravstvene ispravnosti vode za piće, sirova se voda prerađuje. Samo crpilište nalazi se u vodozaštitnom pojasu gdje se poštuju mjere za sprječavanje onečišćenja, a dodatna nadzor kakvoće vode prati se i analizom vode iz pijezometara na širem prostoru oko zdenaca.

Bunarska, neprerađena voda koja se nakon prerade distribuira potrošačima putem vodoopskrbnog sustava grada Osijeka, ne zadovoljava standarde zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju te se prerađuje tehnološkim postupkom koji se sastoji od sljedećih faza:

1. Aeriranje
2. Predoksidacija
3. Koagulacija
4. Flokulacija
5. Taloženje
6. Filtriranje i nitrifikacija
7. Dezinfekcija
8. Crpljenje u vodoopskrbnu mrežu

Voda s crpilišta prvo dolazi u bazen aeracije, gdje se obogaćuje kisikom iz zraka. Iz bunarske vode uklanjaju se željezo i mangan te plinovi koji su otopljeni u vodi. Uz pomoć dozirne stanice aerirana voda priprema se za taloženje. Na dva kompleksa za taloženje dovršava se proces oksidacije. U ovom dijelu proizvodnje voda postaje bistrija, smanjuje se zamućenost, a sav talog u obliku mulja ostaje u taložnicima. Po izlasku iz taložnika voda se obrađuje filtriranjem. Potom se prerađena voda za ljudsku potrošnju pohranjuje u četiri vodospreme, ukupnog kapaciteta 10 000 m³ što osigurava šestosatnu opskrbu stanovništva pitkom vodom. Suvremena crpna stanica i sustav cjevovoda (dužine 550 km) dovode vodu do potrošača (vodovod.com).

Karakteristike osječke podzemne vode prikazane su **Tablicom 6**.

Tablica 6 Prosječne vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara aerirane sirove vode Osijek

Kemijski parametri	Mjerna jedinica	Sirova aerirana voda
Temperatura	°C	15,1
Miris		na sumporovodik
Mutnoća	NTU	5,73
Boja	Pt Co skala	50
Elektrovodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}/20^\circ\text{C}$	849
pH	pH jedinica	7,6
Amonijak	$\text{mg}/\text{L NH}_4^+$	2,482
Nitriti	$\text{mg}/\text{L NO}_2^-$	<0,033
Nitrati	$\text{mg}/\text{L NO}_3^-$	0,762
TOC	mg/L	3,60
Isparni ostatak	mg/L	518
Ukupna tvrdoća	$\text{mg CaCO}_3/\text{L}$	310
Alkalitet	$\text{mg CaCO}_3/\text{L}$	500,4
Slobodni CO_2	$\text{mg CO}_2/\text{L}$	18,0
Fluoridi	$\mu\text{g F}/\text{L}$	0,056
Fosfati	$\mu\text{g P}/\text{L}$	<14,706
Otopljeni O_2	$\text{mg O}_2/\text{L}$	7,58
Arsen	$\mu\text{g}/\text{L As}$	203,14
Željezo	$\mu\text{g}/\text{L Fe}$	1287,0
Mangan	$\mu\text{g}/\text{L Mn}$	89,0
Kalcij	$\text{mg Ca}/\text{L}$	84,98
Magnezij	$\text{mg Mg}/\text{L}$	23,82
Bromidi	$\mu\text{g Br}/\text{L}$	72,0
Sulfati	$\text{mg SO}_4/\text{L}$	2,336
Kloridi	$\text{mg}/\text{L Cl}^-$	9,6
Kalcijeva tvrdoća	°dH	11,87
Magnezijeva tvrdoća	°dH	5,49

3.2.10. Površinska voda jezera Petnja

Na južnoj strani Dilj gore, sedam kilometara zapadno od Slavenskog Broda u neposrednoj blizini sela Sibinj, nalazi se umjetno jezero Petnja. Nastalo je izgradnjom vodne brane 1968. godine, a prvotna namjena mu je bila navodnjavanje rižinih polja u Jelas polju koja nije zaživjela. Voda u jezeru dolazi od petnaestak diljskih izvora, a glavina iz potoka Petnja koji izvire iz Vidovog brda. Sliv Petnje je izduženog oblika, a potok Petnja do ulaska u akumulacijsko jezero teče generalno od sjevera prema jugu i 80% je obrastao šumom. Površina jezera je 0,26 – 0,28 km, prosječne dubine 8 – 10 m. U slojevima dna jezera mogu se pronaći okamenjeni kosturi morskih riba i ljušture školjaka, praostaci Panonskog mora. Brana je zemljana, nasuta. Zbog svoje okoline obrasle šumom, jezero Petnja je popularno mjesto za rekreaciju, kupanje, odmor i ribolov. Sjeverno od jezera, nalazi se nekoliko manjih špilja, među kojima je kanjon Pljuskara koji, uz špilju, obuhvaća i tri slapa na potoku (Žugaj, 1998., www.academi.bike/geo/jezero-petnja.hr).

Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara vode akumulacijskog jezera Petnja prikazuje **Tablica 7.**

Tablica 7 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara vode akumulacijskog jezera Petnja

Kemijski parametri	Mjerna jedinica	Akumulacijsko jezero Petnja
pH	pH jedinica	7,7
Mutnoća	NTU	2,17
Elektrovodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}/20^\circ\text{C}$	373
Tvrdoća	mg CaCO_3/L	205,6
Alkalitet	mg CaCO_3/L	179,5
Amonijak	mg/L NH_4^+	0,097
Nitrati	mg/L NO_3^-	0,52
Nitriti	mg/L NO_2^-	<0,003
Utrošak KMnO_4	mg/L O_2	4,48
Željezo	$\mu\text{g}/\text{L}$ Fe	39,26
Mangan	$\mu\text{g}/\text{L}$ Mn	150,59
Kloridi	mg/L Cl^-	6,1

3.2.11. Površinska voda rijeke Drave

Rijeka Drava, jedna od najbolje očuvanih i najljepših rijeka u Europi, izvire u Alpama i svojom duljinom od 749 km prolazi kroz pet država: Italiju, Austriju, Sloveniju, Hrvatsku (305 km) i Mađarsku. Izvor rijeke Drave nalazi se u planinskom lancu Dolomiti di Sesto, u blizini jezera Dobbiaco (Toblach) u Italiji, na 1450 metara nadmorske visine. Teče u pravcu sjeverozapad-jugoistok do Dunava, u koji se ulijeva u blizini grada Osijeka. Prosječne dubine rijeke Drave kreću se između 4 i 7 m. Drava je jedna od najvećih pritoka Dunava, a s Murom zajedno čine veliko europsko riječno područje. Ovo područje i njegova okolica sadrže najveći rezervoar slatke vode u Hrvatskoj. Rijeka Drava se koristi kao rezervno crpilište vode za grad Osijek. Dosadašnja istraživanja, potvrdila su iznimno bogatstvo prirodnih vrijednosti koje odlikuju ovu rijeku. Iako je rijeka Drava, kao i većina velikih europskih rijeka, tijekom prošlog stoljeća regulirana i pregrađivana branama, srednji dijelovi njezina toka još uvijek su zadržali prirodan oblik. Zato su tamošnji pješčani i šljunkoviti sprudovi te neutvrđene obale iznimna europska rijetkost. Različita staništa uz rijeku Dravu omogućuju veliku biološku raznolikost i brojnost vrsta. Drava je pluvio-glacijalna rijeka koja se počela razvijati u neogenu uz oblikovanje početnog tektonskog rova. Sedimentacijski procesi, u kombinaciji s tektonskim kretanjima i kasnijom riječnom erozijom, oblikovali su dvije važne riječne terase, kao i manje depresije. To je bila osnova za aluvijalne procese koji su stvorili brojna i raznolika staništa s velikim poplavnim područjima, močvarama, rukavcima i strmim obalama (Hajdú, 2011., Purger, 2007.)

Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara vode rijeke Drave prikazuje **Tablica 8**.

Tablica 8 Vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara vode rijeke Drave

Kemijski parametri	Mjerna jedinica	Rijeka Drava
pH	pH jedinica	7,5- 8,6
Mutnoća	NTU	3,7 -40
Elektrovodljivost	$\mu\text{S}/\text{cm}/20^\circ\text{C}$	280- 360
Tvrdoća	mg CaCO_3/L	170- 210
Alkalitet	mg CaCO_3/L	150- 200
Amonijak	mg/L NH_4^+	0,07- 0,35
Nitrati	mg/L NO_3^-	4,5- 8,7
Nitriti	mg/L NO_2^-	<0,003
Utrošak KMnO_4	mg/L O_2	1,46- 4,2
Željezo	$\mu\text{g}/\text{L}$ Fe	70- 220
Mangan	$\mu\text{g}/\text{L}$ Mn	30- 58
Kloridi	mg/L Cl^-	7- 25

3.2.12. Aktivni ugljen

U ispitivanju učinkovitosti uklanjanja prekursora nastanka trihalometana koagulacijom i flokulacijom korištena su dva komercijalno dostupna aktivna ugljena koja se međusobno razlikuju prema granulaciji, adsorpcijskim karakteristikama i vrsti baznog materijala (Joseph i sur., 2012., Kristiana i sur., 2011.). Korišteni su Norit W 35 i Norit GAC 1240.

Norit W 35 je aktivni ugljen u prahu proizveden parnom aktivacijom biljnih sirovina. Ima visoki adsorpcijski kapacitet za uklanjanje otopljenog organskog materijala, kako niske tako i velike molekularne težine, u obradi vode za ljudsku potrošnju.

Norit GAC 1240 je granulirani aktivni ugljen visoke čistoće, ispran kiselinom, proizveden parnom aktivacijom od ljuski kokosovih oraha koji osigurava izvrsnu adsorpciju nečistoća iz kemikalija, hrane i vode.

Proizvođač oba navedena aktivna ugljena je Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, Sjedinjene Američke Države (www.cabotcorp.com).

Proizvođač oba navedena aktivna ugljena je Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, USA (www.cabotcorp.com).

3.2.13. Proces oksidacije prekursora trihalometana

Modelne otopine

Ispitivanje utjecaja vremena na oksidaciju huminske kiseline provedeno je modelnim otopinama huminske kiseline (1; 5; 10 i 20 mg/L) uz dodavanje otopina KMnO_4 (1%; 1,5% i 2%) pri različitim pH vrijednostima (4,5; 5,5; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 i 8,5). Ispitivanja su provedena uz korištenje magnetska termostatske miješalice (SLR, Shott), pri 150 okretaja/minuti i na sobnoj temperaturi (oko 25°C). Apsorbancija je mjerena pri valnim duljinama od 203, 250, 254 i 365 nm, prije dodavanja otopine KMnO_4 (1%; 1,5% i 2%) te nakon 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta.

Realni uzorci

Ispitan je utjecaj vremena na brzinu oksidaciju prirodnih organskih tvari primjenom kalijeva permanganata i ozona.

Brzina oksidacije prirodnih organskih tvari kalijevim permanganatom ispitana je pomoću realnih uzoraka vode i to (i) površinskih voda: uzoraka vode akumulacijskog jezera Petnja i uzoraka vode rijeke Drave te (ii) podzemnih voda: uzoraka vode vodocrpilišta Jelas (Slavonski Brod) i uzoraka vode vodocrpilišta Vinogradi (Osijek).

Utjecaj vremena na brzinu oksidacije prirodnih organskih tvari ispitano doziranjem 1%; 1,5% i 2%-tne otopine KMnO_4 pri različitim pH vrijednostima uzoraka vode (6,5; 7,5 i 8,5). Ispitivanja su provedena uz korištenje magnetska termostatske miješalice (150 okretaja/minuti) i na sobnoj temperaturi (oko 25°C). Apsorbancija je mjerena pri valnim duljinama od 203, 250, 254 i 365 nm, prije dodavanja otopine KMnO_4 (1%; 1,5% i 2%) te nakon 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta.

Utjecaj vremena na brzinu oksidacije prirodnih organskih tvari ozonom ispitano doziranjem različitih koncentracija ozona u uzorke vode akumulacijskog jezera Petnja i rijeke Drave te uzorke podzemnih voda vodocrpilišta Slavonskog Broda i Osijeka. Ozon je doziran u koncentracijama 0,3 mg O_3 /mg DOC; 0,4 mg O_3 /mg DOC i 0,5 mg O_3 /mg DOC pri različitim pH vrijednostima (6,5; 7,5; i 8,5) uz kontinuirano miješanje (termostatska miješalica Thermo Scientific Variomag Telesystem), pri 150 okretaja/minuti i sobnoj temperaturi (25°C). Nakon 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta mjerena je apsorbancija pri valnim duljinama od 203, 250, 254 i

3. Eksperimentalni dio

365 nm, prije dodavanja ozona (0,3 mg O₃/mg DOC; 0,4 mg O₃/mg DOC i 0,5 mg O₃/mg DOC) te nakon 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta.

Povezanost koncentracije otopine ozona i UV apsorpcije definirana je Beer-Lambert-ovim zakonom i prikazana jednadžbom (3):

$$A_{260\text{ nm}} = \varepsilon \cdot c \cdot b \quad (3)$$

gdje je:

$A_{260\text{ nm}}$ - apsorpcija [cm^{-1}] na valnoj duljini od 260 nm

ε - molarni apsorpcijski koeficijent, [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

c - molarna koncentracija, [mol L^{-1}]

l - duljina puta svjetlosti kroz kvarcnu kivetu, [cm] (Sonntag i Gunten, 2012.)

Prema Sonntag i Gunten, (2012.) molarni apsorpcijski koeficijent pri 260 nm, iznosi $3200 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, a duljina puta svjetlosti kroz kvarcnu kivetu iznosi 1 cm.

Masena koncentracija otopljenog ozona ($M(\text{O}_3) = 48 \text{ g mol}^{-1}$) iznosi:

$$\gamma(\text{O}_3) = \frac{A_{260\text{ nm}}}{\varepsilon \cdot l} \cdot M(\text{O}_3) \quad [\text{g L}^{-1}]$$

Koncentracije ozona po koncentraciji DOC-a izračunate su na sljedeći način (npr. doza ozona 0,3 mg O₃/mg DOC u 100 mL uzorka):

$$\gamma_2 = 0,3 \left[\frac{\text{mgO}_3}{\text{mgDOC}} \right] \cdot \text{DOC} \left[\frac{\text{mgDOC}}{\text{L}} \right], \quad [\text{mgO}_3 \text{ L}^{-1}]$$

$$\gamma(\text{O}_3) \cdot V_{\text{O}_3} = \gamma_2 \cdot (V_{\text{O}_3} + V_{\text{uzorak}}) \Rightarrow V_{\text{O}_3} = \frac{\gamma_2 \cdot V_{\text{uzorak}}}{\gamma(\text{O}_3) - \gamma_2}, \quad [\text{L}]$$

3.2.14. Proces koagulacije s flokulacijom

Koagulacija s flokulacijom čest je postupak obrade vode u praksi i provodi se u cilju uklanjanja organskih tvari iz vode. U redosljedu postupaka obrade vode, koagulacija s flokulacijom se primjenjuje nakon doziranja oksidacijskog sredstva.

Ispitivanje učinka koagulacije s flokulacijom nakon oksidacije huminske kiseline provedeno je pomoću jar-test aparature (Biblock Scientific Flocculateur 10405) u dvije faze:

- (i) prva faza - miješanje pri većoj brzini miješanja (90 okretaja/minuti) u vremenu od 3 minute
- (ii) druga faza - sporije miješanje (45 okretaja/minuti) u trajanju 10 minuta.

Učinak uklanjanja prekursora nastanka trihalometana je praćen u ovisnosti o na proces u ovisnosti o:

- koncentraciji dozirane otopine kalijeva permanganata
- koncentraciji i vrsti koagulantata
- pH vrijednosti vode te
- dodatku i vrsti aktivnog ugljena.

Modelne otopine huminske kiseline

Ispitivanja su provedena u četiri serije.

Seriya 1: U uzorke modelne otopine huminske kiseline volumena 1 L i koncentracija 5, 10 i 20 mg/L dozirane su otopine ispitivanih koagulanata FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ u koncentracijama 1%; 2%; 3%; 4% i 5%. Prije dodavanja koagulantata, podešene su pH vrijednosti na 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Nakon dodavanja koagulantata otopine su miješane na jar-testu u 2 faze – (1) 3 minute uz 90 okretaja/minuti te (2) 10 minuta uz miješanje od 45 okretaja/minuti. Nakon završenog miješanja, uzorci su ostavljeni stajati 10 minuta te su profiltrirani (Sartorius filtration unit, 0,45 μm). Učinkovitost oksidacije te smanjenje potencijala nastanka trihalometana određena je mjerenjem UV-apsorbancije na spektrofotometru pri valnim duljinama 203, 250, 254 i 365 nm.

Seriya 2: U uzorke modelne otopine huminske kiseline volumena 1 L i koncentracija 5, 10 i 20 mg/L dozirana je otopina KMnO_4 (1,5%) te su uzorci miješani na jar-testu 90 okretaja/minuti. Nakon 5 minuta oksidacije, u uzorke su dozirane otopine FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ do koncentracija 1%; 2%; 3%; 4% i 5%. Prije dodavanja KMnO_4 , podešene su pH vrijednosti na 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Nakon dodavanja koagulantata nastavljeno je miješanje na jar-testu kroz prethodno navedene 2 faze (3 minute 90 okretaja/minuti te 10 minuta 45 okretaja/minuti). Nakon završenog miješanja, uzorci su ostavljeni stajati 10 minuta te su

profiltrirani (Sartorius filtration unit, 0,45 μm). Učinkovitost oksidacije i smanjenje potencijala nastanka trihalometana određene su mjerenjem UV-apsorbance na spektrofotometru pri valnim duljinama 203, 250, 254 i 365 nm.

Serijska 3: U uzorke modelne otopine huminske kiseline volumena 1 L i koncentracija 5, 10 i 20 mg/L dozirana je otopina KMnO_4 (1,5%) uz miješanje na jar-testu 90 okretaja/minuti. Nakon 5 minuta, dodane su otopine FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ do koncentracije 1%; 2%; 3%; 4% i 5%. Prije dodavanja KMnO_4 , podešene su pH vrijednosti na 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Nakon dodavanja koagulanta nastavljeno je miješanje na jar-testu 3 minute uz 90 okretaja/minuti, a potom je u uzorke je dodano po 1 g praškastog aktivnog ugljena. Nakon doziranja aktivnog ugljena miješanje je nastavljeno 10 minuta uz 45 okretaja/minuti. Nakon završenog miješanja, uzorci su ostavljeni stajati 10 minuta te su profiltrirani (Sartorius filtration unit, 0,45 μm). Učinkovitost oksidacije i smanjenje potencijala nastanka trihalometana određeno je mjerenjem UV-apsorbance na spektrofotometru pri valnim duljinama 203, 250, 254 i 365 nm.

Serijska 4: U uzorke modelne otopine huminske kiseline volumena 1 L i koncentracija 5, 10 i 20 mg/L dozirana je otopina KMnO_4 (1,5%) uz miješanje na jar-testu 90 okretaja/minuti. Nakon 5 minuta, dodane su otopine FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ do koncentracije 1%; 2%; 3%; 4% i 5%. Prije dodavanja KMnO_4 , podešene su pH vrijednosti na 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Nakon dodavanja koagulanta nastavljeno je miješanje na jar-testu 3 minute uz 90 okretaja/minuti, a potom je u uzorke je dodano po 1 g granuliranog aktivnog ugljena. Nakon doziranja aktivnog ugljena miješanje je nastavljeno 10 minuta uz 45 okretaja/minuti. Nakon završenog miješanja, uzorci su ostavljeni stajati 10 minuta te su profiltrirani (Sartorius filtration unit, 0,45 μm). Učinkovitost oksidacije i smanjenje potencijala nastanka trihalometana određeno je mjerenjem UV-apsorbance na spektrofotometru pri valnim duljinama 203, 250, 254 i 365 nm.

3.2.15. Analitičke metode određivanja prirodnih organskih tvari

Određivanje otopljenog organskog ugljika (DOC)

Za mjerenje otopljenog organskog ugljika korišten je TOC analizator, Shimadzu, model TOC-V_{CHP}. Analiza je izvršena po principu NPOC metode pri čemu se rezultat NPOC-a uzima za rezultat organskog otopljenog ugljika jer uzorci ne sadrže suspendirani organski ugljik. Mjerenje je provedeno u staklenim kivetama s čepom.

Spektrofotometrijsko određivanje prirodnih organskih tvari

Za spektrofotometrijsko određivanje prirodnih organskih tvari korišteni su spektrofotometri UV/VIS Spectrophotometer Specord 200 Analytik Jena AG, spektrofotometar Hach DR 4000 i spektrofotometar Hewlett Packard 8453. Mjerenje apsorbancije provedeno je u kivetama od kvarcnog stala veličine 1 cm pri valnim duljinama od 203, 250, 254 i 365 nm. Apsorbancije su određene prije i nakon provedenih postupaka obrade uzoraka opisanih u poglavlju 3.2.12. te su izračunati omjeri apsorbancija A_{254}/A_{203} nm i A_{250}/A_{365} nm.

Usljed složene strukture prirodnih organskih tvari smatra se da niti jedna analitička metoda u cijelosti točno funkcionalno i strukturalno ne definira njihovu koncentraciju u vodi, no određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) i spektrofotometrijsko određivanje apsorbancije UV pri 254 nm najčešće se koriste kao posredni pokazatelji za određivanje koncentracije huminskih tvari (Rodrigues i sur., 2009.). Znanstvenim istraživanjima je dokazano da se spektrofotometrija može primijeniti za praćenje strukturnih promjena huminskih tvari do kojih dolazi oksidacijskim postupcima. Spektrofotometrija koristi kapacitet huminskih tvari da apsorbiraju ultraljubičasto svjetlo na 254 nm, a koja se povećava s njihovim sadržajem aromatičnih prstenova, odnosno aromatskih i alifatskih ugljikovodika, ukupnim sadržajem ugljika u vodi i molekularnom masom huminskih tvari. S obzirom na stabilne apsorpcijske karakteristike, UV apsorbancija na specifičnoj valnoj duljini je proporcionalna koncentraciji huminskih tvari prema Beer-ovom zakonu (Rodrigues i sur., 2009.).

Potencijal nastanka trihalometana određen je kao omjer apsorbancija na 254 nm i 203 nm (A_{254}/A_{203}). Navedeni omjer ukazuje na prisustvo aktivnih aromatskih prstenova u prirodnim organskim tvarima i korelira s tendencijom NOM za reakciju s klorom, odnosno potencijalom nastanka trihalometana. Omjer apsorbancija A_{250}/A_{365} ukazuje na korelaciju molekularne veličine i aromatičnosti te se može koristiti kao pokazatelj degradacije otopljenih huminskih tvari pri čemu veća vrijednost ovog omjera ukazuje na smanjenje molekulske mase. Postotak smanjenja izračunat je prema formuli (4) (Kalajdžić, 2012., Kim i Yu, 2005.).

$$\% \text{ smanjenja} = \left(1 - \frac{\frac{A_{254}}{A_{203}} (1\%; 2\% \dots)}{\frac{A_{254}}{A_{203}} (0; \text{početno})} \right) \times 100$$

(4)

Za kinetičku probu, korišten je spektrofotometar UV/VIS Hewlett Packard 8453. Izmjerena je kinetika otapanja ozona da bi se utvrdila maksimalna količina ozona koja se može otopiti. Ispitivanje je provedeno svakih 5 sekundi u vremenskom periodu od 11 minuta (657 s).

3.2.16. Statistička analiza i međudjelovanje varijabli iskazano koeficijentom korelacije

Za provedbu svih statističkih analiza korištena je računalna podrška programskog sustava Statistica 12, Statsoft Inc. Tulsa, Oklahoma, USA. Statistička analiza podataka izvedena je pri razini značajnosti $p \leq 0,05$. Tablice s podacima su organizirane kao dvodimenzionalna matrica. Podatci su razvrstani u redove i stupce. Nazivi varijabli navedeni su u prvom retku, a pripadajuće vrijednosti su upisane u redovima. Element tablica (matrice podataka) ima dva indeksa, od kojih prvi indeks pripada rednom broju mjenog podatka, a drugi nazivu mjerene varijable.

Za opis pouzdanosti dobivenih rezultata poslužila je prethodno određena razina značajnosti rezultata, p . Vrijednost razine signifikantnosti p predstavlja mjeru za pouzdanost rezultata, i što je ona veća, manja je vjerojatnost da je opažena korelacija između varijabli u uzorku pouzdani pokazatelj njihove korelacije u stvarnom sustavu (ukupnoj populaciji). Odabrana razina signifikantnosti u svim provedenim statističkim analizama jest $p \leq 0,05$, što se inače smatra graničnom vrijednošću za pouzdanost rezultata. To zapravo znači da postoji 5% vjerojatnosti pogreške da je nađeni odnos između varijabli uistinu takav i u stvarnom sustavu.

Programskim sustavom Statistika 12 dobivena je matrica korelacija s pripadajućim korelacijskim koeficijentima (Pearsonovi koeficijenti). *Korelacija* predstavlja stupanj povezanosti između varijabli, a nastoji odrediti u kojoj mjeri linearna ili druga jednadžba opisuje ili objašnjava njihovu vezu. Dakle, ona implicira samo postojanje zajedničkog trenda između varijabli, ali ne i funkcionalnu zavisnost, što ne znači da je funkcionalnost isključena. Ovisno o broju promatranih varijabli razlikujemo: *jednostavnu korelaciju* (dvije varijable) i *višestruku korelaciju* (tri ili više varijabli). Njihovi fundamentalni principi su analogni (Spiegel, 1961.).

Koeficijent korelacije r , je bezdimenzionalna veličina čija se vrijednost može kretati u intervalu od -1 do 1, a odražava trend i stupanj međuzavisnosti varijabli.

Pojedinačni koeficijenti korelacije između zavisne varijable y i pojedine nezavisne varijable x_j definirani su formulom **(5)** (Kurtanjek, 2002.):

$$r_j = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (y_i - \bar{y}) \cdot (x_{i,j} - \bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=N} (y_i - \bar{y})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{i=N} (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}} \quad (5)$$

Ukoliko postoji savršena linearna zavisnost s pozitivnim nagibom pravca, koeficijent korelacije jednak je 1, tj. u slučaju pozitivne korelacije visoku (nisku) vrijednost jedne varijable prati visoka (niska) vrijednost druge varijable. Ako između varijabli postoji savršena linearna zavisnost s negativnim nagibom pravca, tada koeficijent korelacije iznosi -1. Naime, kod negativne korelacije, ako jedna varijabla ima visoku (nisku) vrijednost, druga će imati nisku (visoku) vrijednost. Koeficijent korelacije jednak nuli ukazuje na nepostojanje linearne međuzavisnosti varijabli. U svim preostalim slučajevima, veća vrijednost koeficijenta korelacije upućuje na veću razinu međuzavisnosti varijabli, a njegov predznak na trend korelacije.

4. REZULTATI

4.1. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U MODELNIM OTOPINAMA HUMINSKE KISELINE

4.1.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 1 mg/L

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom prekursora trihalometana kalijevim permanganatom ispitan je modelnim otopinama huminske kiseline 1 mg/L pripremljenim postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine kalijevog permanganata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.5., a proces oksidacije huminske kiseline proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja potencijala nastanka trihalometana izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su **Tablicama 9 – 14.**

Tablica 9 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 4,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,0490	0,0330	0,0320	0,0150	2,2000	0,6531	
	5	0,0540	0,0260	0,0250	0,0140	1,8571	0,4630	29,1088
	10	0,0860	0,0300	0,0290	0,0150	2,0000	0,3372	48,3648
	15	0,0860	0,0340	0,0330	0,0170	2,0000	0,3837	41,2427
	20	0,0790	0,0290	0,0280	0,0140	2,0714	0,3544	45,7278
	25	0,0690	0,0300	0,0280	0,0150	2,0000	0,4058	37,8623
	30	0,1020	0,0360	0,0330	0,0190	1,8947	0,3235	50,4596
1,5%	0	0,0180	0,0220	0,0220	0,0100	2,2000	1,2222	
	5	0,0740	0,0320	0,0300	0,0210	1,5238	0,4054	66,8305
	10	0,0760	0,0370	0,0350	0,0270	1,3704	0,4605	62,3206
	15	0,0710	0,0390	0,0380	0,0310	1,2581	0,5352	56,2100
	20	0,0760	0,0430	0,0420	0,0390	1,1026	0,5526	54,7847
	25	0,0740	0,0450	0,0430	0,0410	1,0976	0,5811	52,4570
	30	0,0760	0,0460	0,0440	0,0430	1,0698	0,5789	52,6316
2%	0	0,0320	0,0280	0,0280	0,0130	2,1538	0,8750	
	5	0,0950	0,0380	0,0350	0,0230	1,6522	0,3684	57,8947
	10	0,0970	0,0440	0,0410	0,0320	1,3750	0,4227	51,6937
	15	0,1010	0,0500	0,0470	0,0400	1,2500	0,4653	46,8175
	20	0,1040	0,0530	0,0510	0,0450	1,1778	0,4904	43,9560
	25	0,1050	0,0540	0,0520	0,0470	1,1489	0,4952	43,4014
	30	0,1040	0,0550	0,0530	0,0500	1,1000	0,5096	41,7582

4. Rezultati

Tablica 10 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 5,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,0200	0,0210	0,0210	0,0090	2,3333	1,0500	
	5	0,0550	0,0260	0,0250	0,0150	1,7333	0,4545	56,7100
	10	0,0480	0,0270	0,0260	0,0170	1,5882	0,5417	48,4127
	15	0,0530	0,0310	0,0300	0,0210	1,4762	0,5660	46,0916
	20	0,0550	0,0350	0,0340	0,0270	1,2963	0,6182	41,1255
	25	0,0560	0,0370	0,0360	0,0300	1,2333	0,6429	38,7755
	30	0,0630	0,0380	0,0370	0,0290	1,3103	0,5873	44,0665
1,5%	0	0,0560	0,0320	0,0310	0,0140	2,2857	0,5536	
	5	0,1010	0,0390	0,0370	0,0230	1,6957	0,3663	33,8231
	10	0,1000	0,0410	0,0390	0,0260	1,5769	0,3900	29,5484
	15	0,1080	0,0470	0,0450	0,0310	1,5161	0,4167	24,7312
	20	0,1070	0,0490	0,0470	0,0340	1,4412	0,4393	20,6512
	25	0,1050	0,0490	0,0470	0,0370	1,3243	0,4476	19,1398
	30	0,1060	0,0490	0,0480	0,0360	1,3611	0,4528	18,1984
2%	0	0,0430	0,0280	0,0280	0,0130	2,1538	0,6512	
	5	0,1190	0,0440	0,0410	0,0280	1,5714	0,3445	47,0888
	10	0,1230	0,0490	0,0460	0,0370	1,3243	0,3740	42,5668
	15	0,1240	0,0500	0,0470	0,0400	1,2500	0,3790	41,7915
	20	0,1210	0,0490	0,0470	0,0380	1,2895	0,3884	40,3483
	25	0,1220	0,0500	0,0480	0,0400	1,2500	0,3934	39,5785
	30	0,1200	0,0500	0,0480	0,0420	1,1905	0,4000	38,5714

Tablica 11 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,0340	0,0230	0,0220	0,0110	2,0909	0,6471	
	5	0,0700	0,0310	0,0300	0,0190	1,6316	0,4286	33,7662
	10	0,0750	0,0330	0,0320	0,0200	1,6500	0,4267	34,0606
	15	0,0700	0,0330	0,0320	0,0230	1,4348	0,4571	29,3506
	20	0,0720	0,0340	0,0330	0,0220	1,5455	0,4583	29,1667
	25	0,0720	0,0350	0,0340	0,0240	1,4583	0,4722	27,0202
	30	0,0700	0,0350	0,0330	0,0240	1,4583	0,4714	27,1429
1,5%	0	0,0730	0,0290	0,0290	0,0140	2,0714	0,3973	
	5	0,1350	0,0450	0,0430	0,0300	1,5000	0,3185	19,8212
	10	0,1410	0,0470	0,0450	0,0340	1,3824	0,3191	19,6625
	15	0,1410	0,0480	0,0460	0,0340	1,4118	0,3262	17,8772
	20	0,1380	0,0460	0,0440	0,0340	1,3529	0,3188	19,7401
	25	0,1370	0,0470	0,0450	0,0340	1,3824	0,3285	17,3169
	30	0,1370	0,0470	0,0460	0,0340	1,3824	0,3358	15,4795
2%	0	0,0950	0,0290	0,0280	0,0130	2,2308	0,2947	
	5	0,1750	0,0460	0,0430	0,0330	1,3939	0,2457	16,6327
	10	0,1750	0,0470	0,0450	0,0370	1,2703	0,2571	12,7551
	15	0,1770	0,0490	0,0460	0,0380	1,2895	0,2599	11,8241
	20	0,1780	0,0490	0,0470	0,0380	1,2895	0,2640	10,4133
	25	0,1780	0,0490	0,0460	0,0400	1,2250	0,2584	12,3194
	30	0,1780	0,0500	0,0480	0,0410	1,2195	0,2697	8,5072

4. Rezultati

Tablica 12 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,0430	0,0230	0,0230	0,0100	2,3000	0,5349	
	5	0,0740	0,0320	0,0310	0,0200	1,6000	0,4189	21,6804
	10	0,0870	0,0370	0,0350	0,0220	1,6818	0,4023	24,7876
	15	0,0760	0,0330	0,0320	0,0240	1,3750	0,4211	21,2815
	20	0,0780	0,0340	0,0330	0,0260	1,3077	0,4231	20,9030
	25	0,0860	0,0370	0,0360	0,0260	1,4231	0,4186	21,7391
	30	0,0950	0,0410	0,0390	0,0270	1,5185	0,4105	23,2494
1,5%	0	0,0860	0,0300	0,0300	0,0120	2,5000	0,3488	
	5	0,1430	0,0430	0,0420	0,0280	1,5357	0,2937	15,8042
	10	0,1440	0,0440	0,0420	0,0290	1,5172	0,2917	16,3889
	15	0,1460	0,0450	0,0430	0,0290	1,5517	0,2945	15,5708
	20	0,1490	0,0460	0,0440	0,0320	1,4375	0,2953	15,3468
	25	0,1450	0,0460	0,0450	0,0320	1,4375	0,3103	11,0345
	30	0,1450	0,0460	0,0440	0,0320	1,4375	0,3034	13,0115
2%	0	0,1080	0,0270	0,0260	0,0130	2,0769	0,2407	
	5	0,1880	0,0450	0,0430	0,0330	1,3636	0,2287	4,9918
	10	0,1870	0,0450	0,0420	0,0320	1,4063	0,2246	6,7051
	15	0,1960	0,0470	0,0450	0,0350	1,3429	0,2296	4,6311
	20	0,1960	0,0470	0,0450	0,0330	1,4242	0,2296	4,6311
	25	0,1910	0,0470	0,0440	0,0360	1,3056	0,2304	4,3093
	30	0,1880	0,0460	0,0440	0,0350	1,3143	0,2340	2,7823

Tablica 13 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,0190	0,0220	0,0220	0,0110	2,0000	1,1579	
	5	0,0600	0,0310	0,0300	0,0220	1,4091	0,5000	56,8182
	10	0,0590	0,0310	0,0300	0,0220	1,4091	0,5085	56,0863
	15	0,0590	0,0330	0,0310	0,0240	1,3750	0,5254	54,6225
	20	0,0590	0,0340	0,0330	0,0250	1,3600	0,5593	51,6949
	25	0,0580	0,0330	0,0320	0,0250	1,3200	0,5517	52,3511
	30	0,0590	0,0340	0,0330	0,0260	1,3077	0,5593	51,6949
1,5%	0	0,0960	0,0300	0,0290	0,0140	2,1429	0,3021	
	5	0,1470	0,0420	0,0410	0,0270	1,5556	0,2789	7,6707
	10	0,1480	0,0450	0,0430	0,0310	1,4516	0,2905	3,8211
	15	0,1450	0,0430	0,0420	0,0290	1,4828	0,2897	4,1141
	20	0,1450	0,0430	0,0420	0,0260	1,6538	0,2897	4,1141
	25	0,1430	0,0430	0,0420	0,0290	1,4828	0,2937	2,7731
	30	0,1460	0,0450	0,0440	0,0310	1,4516	0,3014	0,2362
2%	0	0,1060	0,0290	0,0280	0,0130	2,2308	0,2642	
	5	0,1930	0,0460	0,0440	0,0300	1,5333	0,2280	13,6936
	10	0,1960	0,0480	0,0460	0,0320	1,5000	0,2347	11,1516
	15	0,2070	0,0530	0,0500	0,0350	1,5143	0,2415	8,5576
	20	0,2000	0,0500	0,0470	0,0350	1,4286	0,2350	11,0357
	25	0,1980	0,0500	0,0480	0,0330	1,5152	0,2424	8,2251
	30	0,1960	0,0510	0,0480	0,0360	1,4167	0,2449	7,2886

Tablica 14 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,0300	0,0220	0,0220	0,0090	2,4444	0,7333	
	5	0,0650	0,0320	0,0310	0,0200	1,6000	0,4769	34,9650
	10	0,0660	0,0330	0,0320	0,0220	1,5000	0,4848	33,8843
	15	0,0640	0,0340	0,0330	0,0240	1,4167	0,5156	29,6875
	20	0,0640	0,0350	0,0340	0,0250	1,4000	0,5313	27,5568
	25	0,0680	0,0360	0,0350	0,0260	1,3846	0,5147	29,8128
	30	0,0690	0,0370	0,0360	0,0260	1,4231	0,5217	28,8538
1,5%	0	0,0950	0,0310	0,0310	0,0140	2,2143	0,3263	
	5	0,1450	0,0420	0,0400	0,0260	1,6154	0,2759	15,4616
	10	0,1520	0,0450	0,0430	0,0260	1,7308	0,2829	13,3065
	15	0,1570	0,0460	0,0440	0,0260	1,7692	0,2803	14,1155
	20	0,1560	0,0460	0,0440	0,0270	1,7037	0,2821	13,5649
	25	0,1540	0,0470	0,0450	0,0310	1,5161	0,2922	10,4525
	30	0,1560	0,0470	0,0450	0,0290	1,6207	0,2885	11,6005
2%	0	0,1370	0,0280	0,0270	0,0160	1,7500	0,1971	
	5	0,2190	0,0460	0,0440	0,0290	1,5862	0,2009	0
	10	0,2100	0,0440	0,0410	0,0280	1,5714	0,1952	0,9347
	15	0,2100	0,0470	0,0450	0,0300	1,5667	0,2143	0
	20	0,2070	0,0440	0,0420	0,0290	1,5172	0,2029	0
	25	0,2130	0,0470	0,0450	0,0310	1,5161	0,2113	0
	30	0,2130	0,0470	0,0450	0,0310	1,5161	0,2113	0

4.1.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom prekursora trihalometana kalijevim permanganatom ispitan je modelnim otopinama huminske kiseline 5 mg/L. Modelne otopine huminske kiseline pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine kalijevog permanganata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.5., a proces oksidacije huminske kiseline proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja potencijala nastanka trihalometana izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 15 – 20**.

Tablica 15 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 4,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,1570	0,1260	0,1230	0,0460	2,7391	0,7834	
	5	0,1420	0,1130	0,1110	0,0380	2,9737	0,7817	0,2233
	10	0,1330	0,1100	0,1080	0,0370	2,9730	0,8120	0
	15	0,1260	0,1080	0,1050	0,0340	3,1765	0,8333	0
	20	0,1820	0,1290	0,1260	0,0440	2,9318	0,6923	11,6323
	25	0,1680	0,1210	0,1180	0,0370	3,2703	0,7024	10,3465
	30	0,1370	0,1110	0,1090	0,0370	3,0000	0,7956	0
1,5%	0	0,1760	0,1310	0,1290	0,0490	2,6735	0,7330	
	5	0,1810	0,1230	0,1200	0,0430	2,8605	0,6630	9,5464
	10	0,1990	0,1370	0,1340	0,0520	2,6346	0,6734	8,1298
	15	0,1700	0,1290	0,1260	0,0550	2,3455	0,7412	0
	20	0,2050	0,1460	0,1430	0,0580	2,5172	0,6976	4,8289
	25	0,1880	0,1380	0,1360	0,0600	2,3000	0,7234	1,3030
	30	0,1760	0,1360	0,1330	0,0610	2,2295	0,7557	0
2%	0	0,1680	0,1260	0,1240	0,0490	2,5714	0,7381	
	5	0,2240	0,1370	0,1330	0,0600	2,2833	0,5938	19,5565
	10	0,2320	0,1520	0,1490	0,0800	1,9000	0,6422	12,9867
	15	0,2410	0,1710	0,1670	0,1040	1,6442	0,6929	6,1170
	20	0,2420	0,1820	0,1790	0,1190	1,5294	0,7397	0
	25	0,2480	0,1920	0,1890	0,1350	1,4222	0,7621	0
	30	0,2530	0,1990	0,1970	0,1440	1,3819	0,7787	0

Tablica 16 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 5,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,1650	0,1250	0,1220	0,0450	2,7778	0,7394	
	5	0,1800	0,1270	0,1240	0,0500	2,5400	0,6889	6,8306
	10	0,1790	0,1330	0,1300	0,0620	2,1452	0,7263	1,7767
	15	0,1820	0,1430	0,1400	0,0750	1,9067	0,7692	0
	20	0,1940	0,1520	0,1500	0,0870	1,7471	0,7732	0
	25	0,1910	0,1530	0,1510	0,0870	1,7586	0,7906	0
	30	0,1950	0,1560	0,1540	0,0900	1,7333	0,7897	0
1,5%	0	0,1740	0,1320	0,1300	0,0500	2,6400	0,7471	
	5	0,2450	0,1610	0,1570	0,0760	2,1184	0,6408	14,2292
	10	0,3030	0,2130	0,2070	0,1130	1,8850	0,6832	8,5605
	15	0,2240	0,1730	0,1700	0,1070	1,6168	0,7589	0
	20	0,2700	0,1940	0,1910	0,1190	1,6303	0,7074	5,3162
	25	0,2960	0,2100	0,2050	0,1230	1,7073	0,6926	7,3025
	30	0,2240	0,1770	0,1750	0,1160	1,5259	0,7813	0
2%	0	0,1770	0,1280	0,1250	0,0500	2,5600	0,7062	
	5	0,2410	0,1570	0,1540	0,0900	1,7444	0,6390	9,5170
	10	0,2530	0,1760	0,1730	0,1200	1,4667	0,6838	3,1747
	15	0,2490	0,1800	0,1770	0,1290	1,3953	0,7108	0
	20	0,2500	0,1840	0,1810	0,1370	1,3431	0,7240	0
	25	0,2570	0,1900	0,1870	0,1430	1,3287	0,7276	0
	30	0,2550	0,1900	0,1870	0,1430	1,3287	0,7333	0

4. Rezultati

Tablica 17 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,1660	0,1250	0,1220	0,0490	2,5510	0,7349	
	5	0,2070	0,1480	0,1450	0,0790	1,8734	0,7005	4,6884
	10	0,2060	0,1520	0,1490	0,0880	1,7273	0,7233	1,5836
	15	0,2070	0,1550	0,1530	0,0910	1,7033	0,7391	0
	20	0,2070	0,1580	0,1560	0,0940	1,6809	0,7536	0
	25	0,2090	0,1600	0,1570	0,0970	1,6495	0,7512	0
	30	0,2080	0,1600	0,1580	0,1010	1,5842	0,7596	0
1,5%	0	0,1750	0,1310	0,1280	0,0550	2,3818	0,7314	
	5	0,2320	0,1630	0,1590	0,0880	1,8523	0,6853	6,3005
	10	0,2250	0,1630	0,1590	0,0920	1,7717	0,7067	3,3854
	15	0,2740	0,1830	0,1790	0,0990	1,8485	0,6533	10,6837
	20	0,3420	0,2330	0,2240	0,1090	2,1376	0,6550	10,4532
	25	0,2270	0,1680	0,1650	0,0990	1,6970	0,7269	0,6229
	30	0,2510	0,1790	0,1760	0,1040	1,7212	0,7012	4,1335
2%	0	0,1650	0,1250	0,1220	0,0490	2,5510	0,7394	
	5	0,2490	0,1570	0,1530	0,0900	1,7444	0,6145	16,8971
	10	0,2600	0,1650	0,1610	0,0980	1,6837	0,6192	16,2516
	15	0,2630	0,1700	0,1660	0,1060	1,6038	0,6312	14,6357
	20	0,2570	0,1710	0,1680	0,1120	1,5268	0,6537	11,5902
	25	0,2560	0,1730	0,1700	0,1150	1,5043	0,6641	10,1883
	30	0,2560	0,1760	0,1730	0,1200	1,4667	0,6758	8,6034

Tablica 18 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,1610	0,1240	0,1220	0,0500	2,4800	0,7578	
	5	0,2070	0,1500	0,1470	0,0840	1,7857	0,7101	6,2842
	10	0,2100	0,1550	0,1520	0,0900	1,7222	0,7238	4,4809
	15	0,2170	0,1590	0,1560	0,0950	1,6737	0,7189	5,1296
	20	0,2230	0,1640	0,1620	0,1010	1,6238	0,7265	4,1314
	25	0,2200	0,1630	0,1610	0,1030	1,5825	0,7318	3,4240
	30	0,2150	0,1650	0,1630	0,1050	1,5714	0,7581	0
1,5%	0	0,1850	0,1350	0,1330	0,0540	2,5000	0,7189	
	5	0,2570	0,1610	0,1570	0,0820	1,9634	0,6109	15,0259
	10	0,2570	0,1690	0,1650	0,0890	1,8989	0,6420	10,6960
	15	0,2250	0,1570	0,1540	0,0880	1,7841	0,6844	4,7953
	20	0,2400	0,1640	0,1610	0,0950	1,7263	0,6708	6,6886
	25	0,2770	0,1820	0,1790	0,1050	1,7333	0,6462	10,1137
	30	0,2230	0,1620	0,1590	0,0960	1,6875	0,7130	0,8227
2%	0	0,1630	0,1270	0,1240	0,0520	2,4423	0,7607	
	5	0,2330	0,1570	0,1540	0,0900	1,7444	0,6609	13,1178
	10	0,2350	0,1620	0,1590	0,0980	1,6531	0,6766	11,0604
	15	0,2360	0,1660	0,1630	0,1040	1,5962	0,6907	9,2093
	20	0,2350	0,1690	0,1660	0,1100	1,5364	0,7064	7,1448
	25	0,2370	0,1720	0,1690	0,1130	1,5221	0,7131	6,2645
	30	0,2460	0,1750	0,1720	0,1190	1,4706	0,6992	8,0907

4. Rezultati

Tablica 19 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,2080	0,1440	0,1400	0,0580	2,4828	0,6731	
	5	0,2250	0,1560	0,1530	0,0810	1,9259	0,6800	0
	10	0,1960	0,1490	0,1460	0,0810	1,8395	0,7449	0
	15	0,2230	0,1580	0,1550	0,0880	1,7955	0,6951	0
	20	0,1999	0,1540	0,1520	0,0860	1,7907	0,7604	0
	25	0,1950	0,1530	0,1510	0,0890	1,7191	0,7744	0
	30	0,1870	0,1510	0,1480	0,0900	1,6778	0,7914	0
1,5%	0	0,1140	0,1270	0,1250	0,0490	2,5918	1,0965	
	5	0,1570	0,1500	0,1470	0,0790	1,8987	0,9363	14,6089
	10	0,1590	0,1530	0,1500	0,0850	1,8000	0,9434	13,9623
	15	0,1840	0,1650	0,1610	0,0900	1,8333	0,8750	20,2000
	20	0,1520	0,1530	0,1510	0,0890	1,7191	0,9934	9,4000
	25	0,2040	0,1770	0,1730	0,1020	1,7353	0,8480	22,6588
	30	0,1550	0,1560	0,1540	0,0950	1,6421	0,9935	9,3884
2%	0	0,1690	0,1240	0,1220	0,0500	2,4800	0,7219	
	5	0,2610	0,1610	0,1580	0,0910	1,7692	0,6054	16,1422
	10	0,2550	0,1650	0,1620	0,0990	1,6667	0,6353	11,9961
	15	0,2500	0,1670	0,1640	0,1010	1,6535	0,6560	9,1279
	20	0,2600	0,1730	0,1700	0,1100	1,5727	0,6538	9,4262
	25	0,2610	0,1770	0,1740	0,1150	1,5391	0,6667	7,6503
	30	0,2650	0,1790	0,1760	0,1180	1,5169	0,6642	7,9988

Tablica 20 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,2150	0,1450	0,1420	0,0540	2,6852	0,6605	
	5	0,1950	0,1440	0,1410	0,0710	2,0282	0,7231	0
	10	0,1920	0,1460	0,1430	0,0760	1,9211	0,7448	0
	15	0,2060	0,1530	0,1500	0,0810	1,8889	0,7282	0
	20	0,2200	0,1560	0,1530	0,0860	1,8140	0,6955	0
	25	0,2170	0,1610	0,1580	0,0880	1,8295	0,7281	0
	30	0,1940	0,1510	0,1480	0,0860	1,7558	0,7629	0
1,5%	0	0,1690	0,1260	0,1250	0,0500	2,5200	0,7396	
	5	0,2550	0,1570	0,1530	0,0800	1,9625	0,6000	18,8800
	10	0,2700	0,1650	0,1610	0,0870	1,8966	0,5963	19,3807
	15	0,2470	0,1560	0,1530	0,0900	1,7333	0,6194	16,2526
	20	0,2410	0,1570	0,1530	0,0920	1,7065	0,6349	14,1676
	25	0,3180	0,1950	0,1900	0,1040	1,8750	0,5975	19,2201
	30	0,2440	0,1620	0,1580	0,0980	1,6531	0,6475	12,4525
2%	0	0,1740	0,1260	0,1240	0,0510	2,4706	0,7126	
	5	0,2580	0,1590	0,1550	0,0830	1,9157	0,6008	15,6977
	10	0,2720	0,1690	0,1650	0,0920	1,8370	0,6066	14,8778
	15	0,2620	0,1690	0,1660	0,0970	1,7423	0,6336	11,0933
	20	0,2680	0,1740	0,1710	0,1020	1,7059	0,6381	10,4658
	25	0,2600	0,1740	0,1710	0,1040	1,6731	0,6577	7,7109
	30	0,2650	0,1780	0,1750	0,1080	1,6481	0,6604	7,3341

4.1.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom prekursora trihalometana kalijevim permanganatom ispitan je modelnim otopinama huminske kiseline 10 mg/L. Modelne otopine huminske kiseline pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine kalijevog permanganata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.5., a proces oksidacije huminske kiseline proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja potencijala nastanka trihalometana izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 21 – 26**.

Tablica 21 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 4,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,3490	0,2520	0,2460	0,0890	2,8315	0,7049	
	5	0,3070	0,2430	0,2380	0,0810	3,0000	0,7752	0
	10	0,3350	0,2560	0,2510	0,0870	2,9425	0,7493	0
	15	0,3270	0,2450	0,2400	0,0850	2,8824	0,7339	0
	20	0,3270	0,2490	0,2440	0,0850	2,9294	0,7462	0
	25	0,3440	0,2530	0,2480	0,0880	2,8750	0,7209	0
	30	0,3650	0,2650	0,2590	0,0940	2,8191	0,7096	0
1,5%	0	0,3140	0,2580	0,2540	0,0930	2,7742	0,8089	
	5	0,2470	0,2220	0,2170	0,0720	3,0833	0,8785	0
	10	0,2570	0,2270	0,2230	0,0720	3,1528	0,8677	0
	15	0,2650	0,2300	0,2260	0,0730	3,1507	0,8528	0
	20	0,2340	0,2180	0,2140	0,0710	3,0704	0,9145	0
	25	0,2510	0,2230	0,2190	0,0690	3,2319	0,8725	0
	30	0,2330	0,2150	0,2110	0,0690	3,1159	0,9056	0
2%	0	0,3140	0,2480	0,2440	0,0890	2,7865	0,7771	
	5	0,3450	0,2500	0,2450	0,0840	2,9762	0,7101	8,6125
	10	0,3140	0,2440	0,2390	0,0900	2,7111	0,7611	2,0492
	15	0,3430	0,2620	0,2560	0,1000	2,6200	0,7464	3,9526
	20	0,3130	0,2500	0,2450	0,0990	2,5253	0,7827	0
	25	0,3700	0,2720	0,2670	0,1050	2,5905	0,7216	7,1356
	30	0,3130	0,2490	0,2440	0,0940	2,6489	0,7796	0

4. Rezultati

Tablica 22 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 5,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,3180	0,2430	0,2380	0,0900	2,7000	0,7484	
	5	0,2760	0,2370	0,2340	0,0870	2,7241	0,8478	0
	10	0,2680	0,2350	0,2300	0,0880	2,6705	0,8582	0
	15	0,2890	0,2400	0,2350	0,0870	2,7586	0,8131	0
	20	0,3060	0,2420	0,2370	0,0890	2,7191	0,7745	0
	25	0,3080	0,2360	0,2320	0,0860	2,7442	0,7532	0
	30	0,2620	0,2300	0,2270	0,0850	2,7059	0,8664	0
1,5%	0	0,3810	0,2610	0,2560	0,0930	2,8065	0,6719	
	5	0,3550	0,2620	0,2590	0,1100	2,3818	0,7296	0
	10	0,3670	0,2820	0,2770	0,1320	2,1364	0,7548	0
	15	0,3370	0,2720	0,2670	0,1310	2,0763	0,7923	0
	20	0,3950	0,2940	0,2880	0,1370	2,1460	0,7291	0
	25	0,3560	0,2790	0,2740	0,1330	2,0977	0,7697	0
	30	0,3520	0,2750	0,2700	0,1290	2,1318	0,7670	0
2%	0	0,3820	0,2700	0,2650	0,0930	2,9032	0,6937	
	5	0,3800	0,2890	0,2840	0,1360	2,1250	0,7474	0
	10	0,3900	0,3150	0,3100	0,1710	1,8421	0,7949	0
	15	0,4000	0,3240	0,3200	0,1770	1,8305	0,8000	0
	20	0,4270	0,3360	0,3310	0,1830	1,8361	0,7752	0
	25	0,4150	0,3270	0,3230	0,1810	1,8066	0,7783	0
	30	0,3990	0,3220	0,3180	0,1800	1,7889	0,7970	0

Tablica 23 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,3270	0,2520	0,2480	0,0950	2,6526	0,7584	
	5	0,3610	0,2890	0,2820	0,1440	2,0069	0,7812	0
	10	0,3550	0,2860	0,2820	0,1460	1,9589	0,7944	0
	15	0,3900	0,2980	0,2930	0,1510	1,9735	0,7513	0,9398
	20	0,3940	0,3040	0,2990	0,1510	2,0132	0,7589	0
	25	0,3580	0,2880	0,2840	0,1480	1,9459	0,7933	0
	30	0,3960	0,3040	0,2980	0,1510	2,0132	0,7525	0,7759
1,5%	0	0,3800	0,2740	0,2680	0,1000	2,7400	0,7053	
	5	0,3790	0,2870	0,2820	0,1440	1,9931	0,7441	0
	10	0,4030	0,2980	0,2920	0,1530	1,9477	0,7246	0
	15	0,3710	0,2900	0,2860	0,1540	1,8831	0,7709	0
	20	0,4040	0,2990	0,2940	0,1610	1,8571	0,7277	0
	25	0,4040	0,3020	0,2970	0,1630	1,8528	0,7351	0
	30	0,3840	0,2980	0,2930	0,1640	1,8171	0,7630	0
2%	0	0,3220	0,2480	0,2440	0,0960	2,5833	0,7578	
	5	0,4510	0,3100	0,3040	0,1610	1,9255	0,6741	11,0465
	10	0,3800	0,2920	0,2870	0,1620	1,8025	0,7553	0,3300
	15	0,3840	0,2960	0,2920	0,1670	1,7725	0,7604	0
	20	0,4310	0,3180	0,3130	0,1800	1,7667	0,7262	4,1630
	25	0,4010	0,3070	0,3020	0,1790	1,7151	0,7531	0,6132
	30	0,3830	0,3040	0,3010	0,1820	1,6703	0,7859	0

4. Rezultati

Tablica 24 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,3180	0,2460	0,2420	0,0940	2,6170	0,7610	
	5	0,3850	0,2830	0,2790	0,1370	2,0657	0,7247	4,7741
	10	0,3440	0,2760	0,2720	0,1400	1,9714	0,7907	0
	15	0,3440	0,2780	0,2740	0,1410	1,9716	0,7965	0
	20	0,3940	0,3000	0,2950	0,1510	1,9868	0,7487	1,6130
	25	0,3500	0,2850	0,2820	0,1490	1,9128	0,8057	0
	30	0,3390	0,2780	0,2750	0,1460	1,9041	0,8112	0
1,5%	0	0,4060	0,2880	0,2790	0,1050	2,7429	0,6872	
	5	0,3830	0,2800	0,2750	0,1340	2,0896	0,7180	0
	10	0,4080	0,2970	0,2910	0,1440	2,0625	0,7132	0
	15	0,4370	0,3110	0,3040	0,1550	2,0065	0,6957	0
	20	0,3850	0,2900	0,2850	0,1500	1,9333	0,7403	0
	25	0,3770	0,2900	0,2850	0,1540	1,8831	0,7560	0
	30	0,3840	0,2930	0,2830	0,1550	1,8903	0,7370	0
2%	0	0,3680	0,2680	0,2630	0,0980	2,7347	0,7147	
	5	0,4080	0,2870	0,2810	0,1400	2,0500	0,6887	3,6308
	10	0,4020	0,2920	0,2860	0,1490	1,9597	0,7114	0,4521
	15	0,4720	0,3230	0,3160	0,1660	1,9458	0,6695	6,3221
	20	0,4160	0,3040	0,2980	0,1660	1,8313	0,7163	0
	25	0,4130	0,3020	0,3010	0,1710	1,7661	0,7288	0
	30	0,4190	0,3110	0,3060	0,1750	1,7771	0,7303	0

Tablica 25 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,3570	0,2620	0,2570	0,0970	2,7010	0,7199	
	5	0,4290	0,3020	0,2970	0,1370	2,2044	0,6923	3,8312
	10	0,4090	0,2960	0,2900	0,1400	2,1143	0,7090	1,5060
	15	0,4330	0,3100	0,3050	0,1460	2,1233	0,7044	2,1531
	20	0,3820	0,2920	0,2870	0,1450	2,0138	0,7513	0
	25	0,3770	0,2910	0,2870	0,1460	1,9932	0,7613	0
	30	0,4340	0,3110	0,3050	0,1550	2,0065	0,7028	2,3786
1,5%	0	0,2750	0,2400	0,2370	0,0910	2,6374	0,8618	
	5	0,2560	0,2220	0,2180	0,0740	3,0000	0,8516	1,1900
	10	0,2390	0,2170	0,2140	0,0700	3,1000	0,8954	0
	15	0,2440	0,2180	0,2150	0,0730	2,9863	0,8811	0
	20	0,2600	0,2230	0,2200	0,0740	3,0135	0,8462	1,8176
	25	0,2480	0,2200	0,2160	0,0710	3,0986	0,8710	0
	30	0,2470	0,2200	0,2160	0,0720	3,0556	0,8745	0
2%	0	0,3300	0,2560	0,2510	0,0980	2,6122	0,7606	
	5	0,4370	0,2970	0,2910	0,1420	2,0915	0,6659	12,4509
	10	0,4030	0,2900	0,2850	0,1500	1,9333	0,7072	7,0220
	15	0,4050	0,2950	0,2900	0,1570	1,8790	0,7160	5,8580
	20	0,4350	0,3120	0,3060	0,1670	1,8683	0,7034	7,5148
	25	0,4050	0,3010	0,2960	0,1660	1,8133	0,7309	3,9103
	30	0,4270	0,3120	0,3070	0,1750	1,7829	0,7190	5,4741

Tablica 26 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,3070	0,2440	0,2400	0,0960	2,5417	0,7818	
	5	0,3510	0,2710	0,2670	0,1300	2,0846	0,7607	2,6959
	10	0,3660	0,2790	0,2740	0,1350	2,0667	0,7486	4,2372
	15	0,3510	0,2770	0,2730	0,1390	1,9928	0,7778	0,5093
	20	0,3990	0,2980	0,2930	0,1490	2,0000	0,7343	6,0662
	25	0,3440	0,2780	0,2740	0,1430	1,9441	0,7965	0
	30	0,3410	0,2780	0,2740	0,1450	1,9172	0,8035	0
1,5%	0	0,2780	0,2350	0,2320	0,0880	2,6705	0,8345	
	5	0,3150	0,2560	0,2520	0,1250	2,0480	0,8000	4,1379
	10	0,3360	0,2710	0,2660	0,1330	2,0376	0,7917	5,1365
	15	0,3150	0,2640	0,2600	0,1390	1,8993	0,8254	1,0947
	20	0,3320	0,2720	0,2680	0,1430	1,9021	0,8072	3,2717
	25	0,3180	0,2700	0,2670	0,1460	1,8493	0,8396	0
	30	0,3250	0,2740	0,2700	0,1500	1,8267	0,8308	0,4509
2%	0	0,3320	0,2560	0,2510	0,0990	2,5859	0,7560	
	5	0,4220	0,2890	0,2830	0,1440	2,0069	0,6706	11,2970
	10	0,4560	0,3090	0,3020	0,1550	1,9935	0,6623	12,3995
	15	0,4410	0,3080	0,3030	0,1590	1,9371	0,6871	9,1200
	20	0,4080	0,2980	0,2930	0,1640	1,8171	0,7181	5,0113
	25	0,4090	0,3020	0,2960	0,1670	1,8084	0,7237	4,2734
	30	0,4120	0,3030	0,2980	0,1670	1,8144	0,7233	4,3283

4.1.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 20 mg/L

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom prekursora trihalometana kalijevim permanganatom ispitan je modelnim otopinama huminske kiseline 20 mg/L. Modelne otopine huminske kiseline pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine kalijevog permanganata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.5., a proces oksidacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja potencijala nastanka trihalometana izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 27 – 32**.

Tablica 27 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 4,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,6020	0,4980	0,4890	0,1750	2,8457	0,8123	
	5	0,5620	0,4810	0,4730	0,1650	2,9152	0,8416	0
	10	0,5570	0,4800	0,4710	0,1670	2,8743	0,8456	0
	15	0,5460	0,4720	0,4630	0,1610	2,9317	0,8480	0
	20	0,5500	0,4740	0,4660	0,1610	2,9441	0,8473	0
	25	0,5520	0,4750	0,4660	0,1620	2,9321	0,8442	0
	30	0,5480	0,4710	0,4630	0,1600	2,9438	0,8449	0
1,5%	0	0,5350	0,4640	0,4560	0,1630	2,8466	0,8523	
	5	0,5220	0,4520	0,4440	0,1530	2,9542	0,8506	0,2067
	10	0,5520	0,4600	0,4510	0,1550	2,9677	0,8170	4,1424
	15	0,5270	0,4530	0,4460	0,1540	2,9416	0,8463	0,7082
	20	0,5290	0,4530	0,4440	0,1520	2,9803	0,8393	1,5272
	25	0,5220	0,4520	0,4440	0,1530	2,9542	0,8506	0,2067
	30	0,5130	0,4470	0,4390	0,1520	2,9408	0,8558	0
2%	0	0,7320	0,5360	0,5250	0,1880	2,8511	0,7172	
	5	0,6440	0,4920	0,4830	0,1650	2,9818	0,7500	0
	10	0,7400	0,5230	0,5110	0,1710	3,0585	0,6905	3,7189
	15	0,6350	0,4890	0,4790	0,1650	2,9636	0,7543	0
	20	0,6460	0,4940	0,4840	0,1670	2,9581	0,7492	0
	25	0,6770	0,5080	0,4960	0,1720	2,9535	0,7326	0
	30	0,6510	0,4960	0,4860	0,1660	2,9880	0,7465	0

4. Rezultati

Tablica 28 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 5,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,6590	0,5300	0,5210	0,1890	2,8042	0,7906	
	5	0,6160	0,5050	0,4970	0,1780	2,8371	0,8068	0
	10	0,6030	0,5010	0,4920	0,1760	2,8466	0,8159	0
	15	0,6070	0,5000	0,4920	0,1750	2,8571	0,8105	0
	20	0,5800	0,4910	0,4830	0,1750	2,8057	0,8328	0
	25	0,5820	0,4920	0,4820	0,1750	2,8114	0,8282	0
	30	0,5720	0,4880	0,4800	0,1730	2,8208	0,8392	0
1,5%	0	0,6950	0,5280	0,5170	0,1900	2,7789	0,7439	
	5	0,6670	0,5090	0,4990	0,1810	2,8122	0,7481	0
	10	0,6760	0,5110	0,5010	0,1840	2,7772	0,7411	0,3711
	15	0,6520	0,5020	0,4930	0,1800	2,7889	0,7561	0
	20	0,6560	0,5050	0,4950	0,1810	2,7901	0,7546	0
	25	0,6530	0,5040	0,4940	0,1810	2,7845	0,7565	0
	30	0,6580	0,5060	0,4950	0,1780	2,8427	0,7523	0
2%	0	0,6870	0,5260	0,5160	0,1910	2,7539	0,7511	
	5	0,6800	0,5290	0,5190	0,2010	2,6318	0,7632	0
	10	0,6900	0,5310	0,5200	0,2050	2,5902	0,7536	0
	15	0,6750	0,5240	0,5150	0,1990	2,6332	0,7630	0
	20	0,6820	0,5240	0,5140	0,1980	2,6465	0,7537	0
	25	0,7660	0,5500	0,5390	0,2030	2,7094	0,7037	6,3157
	30	0,7210	0,5370	0,5270	0,2000	2,6850	0,7309	2,6844

Tablica 29 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,7130	0,5320	0,5210	0,1960	2,7143	0,7307	
	5	0,6490	0,5010	0,4930	0,1890	2,6508	0,7596	0
	10	0,6550	0,5040	0,4950	0,1890	2,6667	0,7557	0
	15	0,6450	0,4990	0,4890	0,1880	2,6543	0,7581	0
	20	0,7060	0,5280	0,5170	0,1980	2,6667	0,7323	0
	25	0,6490	0,4990	0,4910	0,1870	2,6684	0,7565	0
	30	0,7130	0,5280	0,5150	0,1960	2,6939	0,7223	1,1516
1,5%	0	0,7020	0,5280	0,5180	0,1920	2,7500	0,7379	
	5	0,6810	0,5240	0,5150	0,2010	2,6070	0,7562	0
	10	0,6820	0,5230	0,5130	0,2000	2,6150	0,7522	0
	15	0,7610	0,5470	0,5360	0,2030	2,6946	0,7043	4,5475
	20	0,6810	0,5210	0,5120	0,1990	2,6181	0,7518	0
	25	0,6680	0,5140	0,5040	0,1950	2,6359	0,7545	0
	30	0,7010	0,5250	0,5160	0,1960	2,6786	0,7361	0,2440
2%	0	0,7000	0,5230	0,5140	0,1950	2,6821	0,7343	
	5	0,7490	0,5690	0,5600	0,2720	2,0919	0,7477	0
	10	0,7150	0,5640	0,5550	0,2800	2,0143	0,7762	0
	15	0,7240	0,5680	0,5590	0,2820	2,0142	0,7721	0
	20	0,7130	0,5680	0,5590	0,2830	2,0071	0,7840	0
	25	0,7480	0,5830	0,5740	0,2940	1,9830	0,7674	0
	30	0,7140	0,5670	0,5580	0,2870	1,9756	0,7815	0

4. Rezultati

Tablica 30 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,5570	0,5320	0,5220	0,1980	2,6869	0,9372	
	5	0,5030	0,5570	0,5480	0,2260	2,4646	1,0895	0
	10	0,4630	0,5460	0,5380	0,2210	2,4706	1,1620	0
	15	0,4880	0,5560	0,5480	0,2290	2,4279	1,1230	0
	20	0,4150	0,5300	0,5230	0,2140	2,4766	1,2602	0
	25	0,4520	0,5490	0,5410	0,2220	2,4730	1,1969	0
	30	0,5110	0,5700	0,5610	0,2360	2,4153	1,0978	0
1,5%	0	0,6810	0,5200	0,5110	0,1940	2,6804	0,7504	
	5	0,7260	0,5610	0,5520	0,2580	2,1744	0,7603	0
	10	0,7270	0,5690	0,5590	0,2670	2,1311	0,7689	0
	15	0,7650	0,5870	0,5780	0,2760	2,1268	0,7556	0
	20	0,7510	0,5830	0,5740	0,2770	2,1047	0,7643	0
	25	0,8120	0,5990	0,5890	0,2790	2,1470	0,7254	3,3314
	30	0,7410	0,5770	0,5680	0,2740	2,1058	0,7665	0
2%	0	0,7250	0,5410	0,5310	0,2030	2,6650	0,7324	
	5	0,7490	0,5660	0,5570	0,2670	2,1199	0,7437	0
	10	0,7560	0,5790	0,5690	0,2800	2,0679	0,7526	0
	15	0,7580	0,5850	0,5760	0,2880	2,0313	0,7599	0
	20	0,7450	0,5830	0,5730	0,2900	2,0103	0,7691	0
	25	0,7660	0,5940	0,5850	0,3030	1,9604	0,7637	0
	30	0,7450	0,5890	0,5800	0,3010	1,9568	0,7785	0

Tablica 31 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,7790	0,5600	0,5500	0,2090	2,6794	0,7060	
	5	0,7330	0,5670	0,5580	0,2450	2,3143	0,7613	0
	10	0,7300	0,5670	0,5580	0,2500	2,2680	0,7644	0
	15	0,7310	0,5690	0,5590	0,2460	2,3130	0,7647	0
	20	0,7380	0,5740	0,5650	0,2490	2,3052	0,7656	0
	25	0,7310	0,5670	0,5580	0,2430	2,3333	0,7633	0
	30	0,7980	0,5960	0,5860	0,2550	2,3373	0,7343	0
1,5%	0	0,6480	0,5000	0,4920	0,1930	2,5907	0,7593	
	5	0,7590	0,5660	0,5550	0,2530	2,2372	0,7312	3,6923
	10	0,7020	0,5470	0,5390	0,2580	2,1202	0,7678	0
	15	0,6930	0,5450	0,5360	0,2620	2,0802	0,7734	0
	20	0,7150	0,5550	0,5460	0,2680	2,0709	0,7636	0
	25	0,6980	0,5520	0,5440	0,2670	2,0674	0,7794	0
	30	0,7460	0,5740	0,5660	0,2770	2,0722	0,7587	0,0719
2%	0	0,6700	0,5140	0,5060	0,1960	2,6224	0,7552	
	5	0,8230	0,5830	0,5720	0,2680	2,1754	0,6950	7,9719
	10	0,7420	0,5660	0,5570	0,2750	2,0582	0,7507	0,6025
	15	0,7850	0,5880	0,5780	0,2860	2,0559	0,7363	2,5050
	20	0,7430	0,5760	0,5670	0,2900	1,9862	0,7631	0
	25	0,7350	0,5740	0,5650	0,2920	1,9658	0,7687	0
	30	0,7760	0,5960	0,5860	0,3010	1,9801	0,7552	0,0092

Tablica 32 Utjecaj vremena smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,0** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,4560	0,5520	0,5440	0,2120	2,6038	1,1930	
	5	0,4320	0,5550	0,5490	0,2450	2,2653	1,2708	0
	10	0,4920	0,5790	0,5700	0,2540	2,2795	1,1585	0
	15	0,4440	0,5660	0,5570	0,2520	2,2460	1,2545	0
	20	0,4470	0,5640	0,5570	0,2520	2,2381	1,2461	0
	25	0,4210	0,5560	0,5490	0,2480	2,2419	1,3040	0
	30	0,4100	0,5510	0,5450	0,2460	2,2398	1,3293	0
1,5%	0	0,7190	0,5370	0,5280	0,2060	2,6068	0,7344	
	5	0,7340	0,5580	0,5480	0,2540	2,1969	0,7466	0
	10	0,7710	0,5800	0,5700	0,2680	2,1642	0,7393	0
	15	0,7440	0,5720	0,5630	0,2710	2,1107	0,7567	0
	20	0,7700	0,5880	0,5780	0,2810	2,0925	0,7506	0
	25	0,7340	0,5740	0,5670	0,2790	2,0573	0,7725	0
	30	0,7300	0,5730	0,5640	0,2770	2,0686	0,7726	0
2%	0	0,6820	0,5110	0,5020	0,1930	2,6477	0,7361	
	5	0,7150	0,5430	0,5340	0,2500	2,1720	0,7469	0
	10	0,7190	0,5530	0,5440	0,2590	2,1351	0,7566	0
	15	0,8030	0,5810	0,5720	0,2740	2,1204	0,7123	3,2255
	20	0,7290	0,5630	0,5540	0,2700	2,0852	0,7599	0
	25	0,7430	0,5720	0,5620	0,2760	2,0725	0,7564	0
	30	0,7350	0,5680	0,5590	0,2810	2,0214	0,7605	0

4.2. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U REALNIM UZORCIMA

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom prekursora trihalometana kalijevim permanganatom ispitan je na četiri realna uzorka: (i) podzemnoj vodi grada Slavenskog Broda (sirova voda prije prerade), (ii) podzemnoj vodi grada Osijeka (sirova voda prije prerade) te u površinskim vodama, (iii) vodi jezera Petnja i (iv) vodi rijeke Drave. Ispitivanja su provedena pri tri pH vrijednosti: 6,5; 7,5 i 8,5. Otopine kalijevog permanganata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.5., a proces oksidacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja potencijala nastanka trihalometana izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su **Tablicama 33 – 44.**

4.2.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Slavenskog Broda

Tablica 33 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Slavenskog Broda različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,345	0,199	0,196	0,125	1,5920	0,5681	
	5	0,382	0,233	0,230	0,172	1,3547	0,6021	0
	10	0,389	0,237	0,234	0,175	1,3543	0,6015	0
	15	0,376	0,231	0,228	0,172	1,3430	0,6064	0
	20	0,370	0,226	0,223	0,166	1,3614	0,6027	0
	25	0,363	0,219	0,215	0,158	1,3861	0,5923	0
	30	0,367	0,222	0,219	0,163	1,3620	0,5967	0
1,5%	0	0,343	0,200	0,197	0,127	1,5748	0,5743	
	5	0,395	0,238	0,234	0,175	1,3600	0,5924	0
	10	0,395	0,244	0,241	0,178	1,3708	0,6101	0
	15	0,390	0,239	0,235	0,178	1,3427	0,6026	0
	20	0,378	0,226	0,223	0,167	1,3533	0,5899	0
	25	0,379	0,231	0,227	0,172	1,3430	0,5989	0
	30	0,376	0,228	0,225	0,170	1,3412	0,5984	0
2%	0	0,338	0,212	0,209	0,136	1,5588	0,6183	
	5	0,430	0,249	0,245	0,189	1,3175	0,5698	7,8558
	10	0,425	0,250	0,245	0,191	1,3089	0,5765	6,7717
	15	0,421	0,250	0,246	0,193	1,2953	0,5843	5,5018
	20	0,420	0,249	0,245	0,193	1,2902	0,5833	5,6619
	25	0,416	0,249	0,245	0,196	1,2704	0,5889	4,7548
	30	0,410	0,246	0,242	0,192	1,2813	0,5902	4,5443

4. Rezultati

Tablica 34 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Slavonskog Broda različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,388	0,208	0,204	0,138	1,5072	0,5258	
	5	0,423	0,239	0,235	0,164	1,4573	0,5556	0
	10	0,419	0,236	0,233	0,166	1,4217	0,5561	0
	15	0,431	0,242	0,239	0,169	1,4320	0,5545	0
	20	0,422	0,241	0,238	0,171	1,4094	0,5640	0
	25	0,431	0,247	0,244	0,177	1,3955	0,5661	0
	30	0,426	0,243	0,241	0,174	1,3966	0,5657	0
1,5%	0	0,394	0,220	0,217	0,152	1,4474	0,5508	
	5	0,442	0,250	0,247	0,175	1,4286	0,5588	0
	10	0,436	0,243	0,239	0,169	1,4379	0,5482	0,4714
	15	0,442	0,250	0,246	0,178	1,4045	0,5566	0
	20	0,430	0,242	0,239	0,173	1,3988	0,5558	0
	25	0,427	0,243	0,240	0,173	1,4046	0,5621	0
	30	0,427	0,243	0,239	0,175	1,3886	0,5597	0
2%	0	0,393	0,210	0,207	0,133	1,5789	0,5267	
	5	0,464	0,248	0,244	0,172	1,4419	0,5259	0,1624
	10	0,467	0,254	0,250	0,177	1,4350	0,5353	0
	15	0,455	0,249	0,245	0,174	1,4310	0,5385	0
	20	0,454	0,249	0,245	0,177	1,4068	0,5396	0
	25	0,454	0,253	0,250	0,182	1,3901	0,5507	0
	30	0,451	0,252	0,249	0,184	1,3696	0,5521	0

Tablica 35 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Slavonskog Broda različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,327	0,194	0,191	0,145	1,3379	0,5841	
	5	0,380	0,202	0,199	0,151	1,3377	0,5237	10,3431
	10	0,371	0,201	0,198	0,153	1,3137	0,5337	8,6296
	15	0,358	0,189	0,186	0,140	1,3500	0,5196	11,0503
	20	0,364	0,193	0,190	0,148	1,3041	0,5220	10,6352
	25	0,365	0,191	0,189	0,144	1,3264	0,5178	11,3491
	30	0,352	0,184	0,181	0,135	1,3630	0,5142	11,9660
1,5%	0	0,375	0,217	0,214	0,168	1,2917	0,5707	
	5	0,382	0,198	0,195	0,148	1,3378	0,5105	10,5483
	10	0,411	0,225	0,222	0,173	1,3006	0,5401	5,3483
	15	0,382	0,207	0,203	0,158	1,3101	0,5314	6,8785
	20	0,380	0,207	0,203	0,158	1,3101	0,5342	6,3883
	25	0,367	0,196	0,193	0,148	1,3243	0,5259	7,8472
	30	0,363	0,196	0,194	0,151	1,2980	0,5344	6,3490
2%	0	0,360	0,195	0,193	0,147	1,3265	0,5361	
	5	0,403	0,204	0,200	0,152	1,3421	0,4963	7,4300
	10	0,398	0,206	0,203	0,157	1,3121	0,5101	4,8611
	15	0,382	0,200	0,196	0,154	1,2987	0,5131	4,2943
	20	0,372	0,192	0,189	0,147	1,3061	0,5081	5,2315
	25	0,367	0,191	0,188	0,145	1,3172	0,5123	4,4486
	30	0,364	0,189	0,186	0,143	1,3217	0,5110	4,6860

4.2.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Osijeka

Tablica 36 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Osijeka različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,525	0,282	0,275	0,101	2,7921	0,5238	
	5	0,535	0,306	0,300	0,139	2,2014	0,5607	0
	10	0,521	0,299	0,293	0,133	2,2481	0,5624	0
	15	0,515	0,295	0,289	0,132	2,2348	0,5612	0
	20	0,522	0,297	0,291	0,134	2,2164	0,5575	0
	25	0,517	0,296	0,289	0,130	2,2769	0,5590	0
	30	0,504	0,284	0,278	0,126	2,2540	0,5516	0
1,5%	0	0,516	0,279	0,272	0,097	2,8763	0,5271	
	5	0,496	0,315	0,310	0,157	2,0064	0,6250	0
	10	0,520	0,308	0,302	0,157	1,9618	0,5808	0
	15	0,515	0,305	0,299	0,154	1,9805	0,5806	0
	20	0,504	0,295	0,289	0,148	1,9932	0,5734	0
	25	0,503	0,294	0,288	0,147	2,0000	0,5726	0
	30	0,500	0,293	0,287	0,146	2,0068	0,5740	0
2%	0	0,525	0,279	0,272	0,097	2,8763	0,5181	
	5	0,561	0,325	0,319	0,174	1,8678	0,5686	0
	10	0,557	0,326	0,320	0,181	1,8011	0,5745	0
	15	0,556	0,325	0,319	0,184	1,7663	0,5737	0
	20	0,547	0,320	0,315	0,180	1,7778	0,5759	0
	25	0,530	0,308	0,303	0,174	1,7701	0,5717	0
	30	0,535	0,317	0,311	0,179	1,7709	0,5813	0

4. Rezultati

Tablica 37 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Osijeka različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,571	0,287	0,280	0,101	2,8416	0,4904	
	5	0,601	0,322	0,316	0,139	2,3165	0,5258	0
	10	0,601	0,324	0,317	0,143	2,2657	0,5275	0
	15	0,612	0,320	0,311	0,139	2,3022	0,5082	0
	20	0,642	0,319	0,310	0,137	2,3285	0,4829	1,5298
	25	0,581	0,310	0,303	0,134	2,3134	0,5215	0
	30	0,572	0,300	0,293	0,130	2,3077	0,5122	0
1,5%	0	0,571	0,288	0,280	0,101	2,8515	0,4904	
	5	0,616	0,334	0,327	0,152	2,1974	0,5308	0
	10	0,610	0,337	0,331	0,160	2,1063	0,5426	0
	15	0,602	0,331	0,326	0,157	2,1083	0,5415	0
	20	0,594	0,328	0,322	0,159	2,0629	0,5421	0
	25	0,588	0,323	0,317	0,157	2,0573	0,5391	0
	30	0,592	0,326	0,320	0,158	2,0633	0,5405	0
2%	0	0,564	0,284	0,277	0,101	2,8119	0,4911	
	5	0,692	0,338	0,331	0,156	2,1667	0,4783	2,6085
	10	0,617	0,338	0,332	0,164	2,0610	0,5381	0
	15	0,605	0,333	0,328	0,167	1,9940	0,5421	0
	20	0,609	0,335	0,329	0,171	1,9591	0,5402	0
	25	0,610	0,338	0,333	0,174	1,9425	0,5459	0
	30	0,606	0,338	0,333	0,176	1,9205	0,5495	0

Tablica 38 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Osijeka različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,696	0,288	0,280	0,103	2,7961	0,4023	
	5	0,724	0,329	0,323	0,137	2,4015	0,4461	0
	10	0,706	0,332	0,325	0,141	2,3546	0,4603	0
	15	0,685	0,331	0,325	0,148	2,2365	0,4745	0
	20	0,672	0,338	0,331	0,153	2,2092	0,4926	0
	25	0,638	0,323	0,316	0,146	2,2123	0,4953	0
	30	0,625	0,318	0,312	0,143	2,2238	0,4992	0
1,5%	0	0,711	0,288	0,280	0,100	2,8800	0,3938	
	5	0,759	0,341	0,334	0,145	2,3517	0,4401	0
	10	0,743	0,344	0,337	0,153	2,2484	0,4536	0
	15	0,722	0,342	0,336	0,156	2,1923	0,4654	0
	20	0,692	0,337	0,331	0,154	2,1883	0,4783	0
	25	0,662	0,326	0,320	0,153	2,1307	0,4834	0
	30	0,635	0,317	0,311	0,147	2,1565	0,4898	0
2%	0	0,719	0,291	0,283	0,106	2,7453	0,3936	
	5	0,775	0,352	0,345	0,158	2,2278	0,4452	0
	10	0,760	0,353	0,347	0,162	2,1790	0,4566	0
	15	0,746	0,354	0,348	0,165	2,1455	0,4665	0
	20	0,736	0,353	0,347	0,167	2,1138	0,4715	0
	25	0,719	0,350	0,344	0,170	2,0588	0,4784	0
	30	0,792	0,360	0,345	0,167	2,1557	0,4356	0

4.2.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi jezera Petnja

Tablica 39 Utjecaj vremena smanjenje potencijala nastanka trihalometana u površinskoj vodi jezera Petnja različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,234	0,109	0,106	0,041	2,6585	0,4530	
	5	0,262	0,119	0,116	0,053	2,2453	0,4427	2,2613
	10	0,265	0,126	0,123	0,064	1,9688	0,4642	0
	15	0,261	0,125	0,122	0,067	1,8657	0,4674	0
	20	0,262	0,127	0,124	0,068	1,8676	0,4733	0
	25	0,259	0,128	0,125	0,070	1,8286	0,4826	0
	30	0,263	0,130	0,128	0,075	1,7333	0,4867	0
1,5%	0	0,219	0,110	0,107	0,040	2,7500	0,4886	
	5	0,278	0,130	0,126	0,066	1,9697	0,4532	7,2346
	10	0,278	0,132	0,129	0,073	1,8082	0,4640	5,0259
	15	0,271	0,132	0,129	0,077	1,7143	0,4760	2,5727
	20	0,270	0,134	0,131	0,081	1,6543	0,4852	0,6957
	25	0,270	0,135	0,132	0,083	1,6265	0,4889	0
	30	0,268	0,136	0,133	0,088	1,5455	0,4963	0
2%	0	0,216	0,108	0,105	0,042	2,5714	0,4861	
	5	0,284	0,128	0,125	0,069	1,8551	0,4401	9,4567
	10	0,283	0,132	0,129	0,076	1,7368	0,4558	6,2292
	15	0,285	0,136	0,133	0,083	1,6386	0,4667	4,0000
	20	0,304	0,145	0,141	0,089	1,6292	0,4638	4,5865
	25	0,285	0,140	0,136	0,089	1,5730	0,4772	1,8346
	30	0,283	0,141	0,138	0,093	1,5161	0,4876	0

4. Rezultati

Tablica 40 Utjecaj vremena smanjenje potencijala nastanka trihalometana u površinskoj vodi jezera Petnja različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,215	0,115	0,113	0,050	2,3000	0,5256	
	5	0,250	0,125	0,122	0,060	2,0833	0,4880	7,1504
	10	0,249	0,128	0,125	0,066	1,9394	0,5020	4,4852
	15	0,252	0,131	0,125	0,068	1,9265	0,4960	5,6223
	20	0,252	0,131	0,129	0,070	1,8714	0,5119	2,6022
	25	0,251	0,133	0,130	0,071	1,8732	0,5179	1,4561
	30	0,264	0,145	0,142	0,087	1,6667	0,5379	0
1,5%	0	0,211	0,112	0,110	0,048	2,3333	0,5213	
	5	0,262	0,129	0,125	0,065	1,9846	0,4771	8,4837
	10	0,264	0,132	0,129	0,068	1,9412	0,4886	6,2707
	15	0,266	0,135	0,132	0,073	1,8493	0,4962	4,8120
	20	0,266	0,136	0,133	0,073	1,8630	0,5000	4,0909
	25	0,265	0,138	0,135	0,079	1,7468	0,5094	2,2813
	30	0,269	0,141	0,138	0,083	1,6988	0,5130	1,5951
2%	0	0,228	0,108	0,106	0,043	2,5116	0,4649	
	5	0,304	0,131	0,126	0,065	2,0154	0,4145	10,8491
	10	0,306	0,135	0,131	0,070	1,9286	0,4281	7,9171
	15	0,310	0,138	0,135	0,073	1,8904	0,4355	6,3299
	20	0,326	0,147	0,143	0,077	1,9091	0,4387	5,6488
	25	0,310	0,143	0,139	0,080	1,7875	0,4484	3,5545
	30	0,307	0,144	0,141	0,083	1,7349	0,4593	1,2107

Tablica 41 Utjecaj vremena smanjenje potencijala nastanka trihalometana u površinskoj vodi jezera Petnja različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,258	0,120	0,117	0,053	2,2642	0,4535	
	5	0,286	0,135	0,132	0,066	2,0455	0,4615	0
	10	0,274	0,135	0,132	0,068	1,9853	0,4818	0
	15	0,280	0,142	0,139	0,075	1,8933	0,4964	0
	20	0,271	0,141	0,138	0,073	1,9315	0,5092	0
	25	0,269	0,142	0,139	0,076	1,8684	0,5167	0
	30	0,268	0,143	0,140	0,077	1,8571	0,5224	0
1,5%	0	0,269	0,120	0,117	0,052	2,3077	0,4349	
	5	0,312	0,141	0,137	0,074	1,9054	0,4391	0
	10	0,307	0,145	0,141	0,076	1,9079	0,4593	0
	15	0,302	0,147	0,144	0,080	1,8375	0,4768	0
	20	0,297	0,148	0,145	0,082	1,8049	0,4882	0
	25	0,295	0,149	0,146	0,081	1,8395	0,4949	0
	30	0,289	0,149	0,146	0,081	1,8395	0,5052	0
2%	0	0,241	0,123	0,120	0,058	2,1207	0,4979	
	5	0,292	0,137	0,133	0,074	1,8514	0,4555	8,5245
	10	0,289	0,141	0,137	0,078	1,8077	0,4740	4,7953
	15	0,286	0,142	0,138	0,077	1,8442	0,4825	3,0944
	20	0,284	0,144	0,141	0,080	1,8000	0,4965	0,2905
	25	0,282	0,145	0,142	0,081	1,7901	0,5035	0
	30	0,283	0,147	0,144	0,083	1,7711	0,5088	0

4.2.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi rijeke Drave

Tablica 42 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u površinskoj vodi – rijeci Dravi različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 6,5** ($V_{\text{uz}} = 1\text{L}$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,740	0,107	0,104	0,061	1,7541	0,1405	
	5	0,766	0,115	0,112	0,070	1,6429	0,1462	0
	10	0,767	0,119	0,116	0,079	1,5063	0,1512	0
	15	0,767	0,121	0,118	0,085	1,4235	0,1538	0
	20	0,768	0,122	0,119	0,085	1,4353	0,1549	0
	25	0,768	0,124	0,121	0,087	1,4253	0,1576	0
	30	0,764	0,123	0,120	0,090	1,3667	0,1571	0
1,5%	0	0,738	0,106	0,103	0,059	1,7966	0,1396	
	5	0,784	0,120	0,117	0,080	1,5000	0,1492	0
	10	0,786	0,124	0,120	0,085	1,4588	0,1527	0
	15	0,782	0,124	0,121	0,086	1,4419	0,1547	0
	20	0,784	0,126	0,123	0,090	1,4000	0,1569	0
	25	0,781	0,126	0,123	0,093	1,3548	0,1575	0
	30	0,780	0,127	0,124	0,093	1,3656	0,1590	0
2%	0	0,742	0,107	0,105	0,060	1,7833	0,1415	
	5	0,804	0,126	0,122	0,087	1,4483	0,1517	0
	10	0,804	0,129	0,125	0,091	1,4176	0,1555	0
	15	0,807	0,131	0,128	0,093	1,4086	0,1586	0
	20	0,802	0,131	0,128	0,097	1,3505	0,1596	0
	25	0,801	0,133	0,129	0,099	1,3434	0,1610	0
	30	0,805	0,136	0,133	0,104	1,3077	0,1652	0

4. Rezultati

Tablica 43 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u površinskoj vodi – rijeci Dravi različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,746	0,108	0,106	0,063	1,7143	0,1421	
	5	0,773	0,117	0,114	0,071	1,6479	0,1475	0
	10	0,773	0,119	0,116	0,074	1,6081	0,1501	0
	15	0,771	0,120	0,118	0,076	1,5789	0,1530	0
	20	0,770	0,121	0,118	0,080	1,5125	0,1532	0
	25	0,770	0,121	0,118	0,078	1,5513	0,1532	0
	30	0,763	0,118	0,116	0,078	1,5128	0,1520	0
1,5%	0	0,747	0,109	0,107	0,064	1,7031	0,1432	
	5	0,790	0,123	0,119	0,078	1,5769	0,1506	0
	10	0,790	0,126	0,122	0,082	1,5366	0,1544	0
	15	0,784	0,125	0,122	0,081	1,5432	0,1556	0
	20	0,783	0,125	0,122	0,083	1,5060	0,1558	0
	25	0,790	0,126	0,123	0,084	1,5000	0,1557	0
	30	0,779	0,125	0,123	0,084	1,4881	0,1579	0
2%	0	0,750	0,109	0,107	0,064	1,7031	0,1427	
	5	0,817	0,128	0,124	0,083	1,5422	0,1518	0
	10	0,818	0,132	0,128	0,085	1,5529	0,1565	0
	15	0,820	0,135	0,131	0,089	1,5169	0,1598	0
	20	0,819	0,137	0,134	0,091	1,5055	0,1636	0
	25	0,817	0,137	0,134	0,094	1,4574	0,1640	0
	30	0,815	0,137	0,134	0,095	1,4421	0,1644	0

Tablica 44 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u površinskoj vodi – rijeci Dravi različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 1L$, rpm = 150/min)

KMnO ₄ [konc.]	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
1%	0	0,775	0,120	0,117	0,069	1,7391	0,1510	
	5	0,862	0,136	0,130	0,081	1,6790	0,1508	0,1031
	10	0,841	0,137	0,133	0,082	1,6707	0,1581	0
	15	0,823	0,135	0,132	0,086	1,5698	0,1604	0
	20	0,822	0,136	0,133	0,085	1,6000	0,1618	0
	25	0,824	0,138	0,135	0,087	1,5862	0,1638	0
	30	0,818	0,136	0,133	0,085	1,6000	0,1626	0
1,5%	0	0,786	0,112	0,109	0,063	1,7778	0,1387	
	5	0,824	0,126	0,123	0,079	1,5949	0,1493	0
	10	0,827	0,130	0,127	0,079	1,6456	0,1536	0
	15	0,825	0,132	0,129	0,082	1,6098	0,1564	0
	20	0,825	0,135	0,132	0,085	1,5882	0,1600	0
	25	0,827	0,136	0,133	0,087	1,5632	0,1608	0
	30	0,826	0,137	0,134	0,089	1,5393	0,1622	0
2%	0	0,824	0,124	0,121	0,073	1,6986	0,1468	
	5	0,867	0,133	0,129	0,081	1,6420	0,1488	0
	10	0,868	0,138	0,133	0,086	1,6047	0,1532	0
	15	0,859	0,135	0,131	0,083	1,6265	0,1525	0
	20	0,858	0,137	0,133	0,084	1,6310	0,1550	0
	25	0,862	0,139	0,135	0,088	1,5795	0,1566	0
	30	0,856	0,140	0,136	0,090	1,5556	0,1589	0

4.3. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM OZONOM U REALNIM UZORCIMA

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana ozonom ispitan je na četiri realna uzorka: podzemnoj vodi grada Slavenskog Broda (sirova voda prije prerade), podzemnoj vodi grada Osijeka (sirova voda prije prerade) te u površinskim vodama, uzorcima vode jezera Petnja i vode rijeke Drave. Ispitivanja su provedena pri tri pH vrijednosti: 6,5; 7,5 i 8,5. Priprema otopine ozona dobivena je postupkom opisanim u 3.2.6., a otopina kalijevog jodida u 3.2.7. Proces određivanja DOC u realnim uzorcima opisan je u 3.2.13., a rezultati su prikazani u **Tablici 45**. Proces oksidacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja potencijala nastanka trihalometana izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 46 – 57**.

Tablica 45 Sadržaj otopljenog organskog ugljika u realnim uzorcima vode

Uzorak	DOC [mg/L]
Sirova voda - Slavonski Brod	3,045
Sirova voda - Osijek	3,265
jezero Petnja	4,177
rijeka Drava	2,792

4.3.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana ozonom u podzemnoj vodi grada Slavonskog Broda

Tablica 46 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode grada Slavonskog Broda različitim dozama ozona pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	1,5198	0,7268	0,6502	0,0470	15,4496	0,4278	
	5	1,3729	0,6395	0,5754	0,0473	13,5149	0,4191	2,0462
	10	1,3600	0,5960	0,5355	0,0380	15,6935	0,3938	17,8375
	15	1,3607	0,6229	0,5612	0,0464	13,4113	0,4124	15,9756
	20	1,3727	0,6279	0,5657	0,0406	15,4566	0,4121	16,0018
	25	1,3629	0,6211	0,5600	0,0376	16,5174	0,4109	3,9634
	30	1,3588	0,5798	0,5218	0,0352	16,4623	0,3840	10,2513
0,4	0	1,5198	0,7268	0,6502	0,0470	15,4496	0,4278	
	5	1,2929	0,5823	0,5237	0,0432	13,4755	0,4051	5,3225
	10	1,3051	0,6127	0,5524	0,0485	12,6324	0,4232	1,0748
	15	1,2881	0,5689	0,5119	0,0377	15,0862	0,3974	7,1072
	20	1,2847	0,5584	0,5021	0,0328	17,0409	0,3908	8,6497
	25	1,2910	0,5554	0,5006	0,0349	15,9089	0,3878	9,3671
	30	1,3022	0,5910	0,5340	0,0480	12,3135	0,4101	4,1463
0,5	0	1,5198	0,7268	0,6502	0,0470	15,4496	0,4278	
	5	1,2348	0,5869	0,5293	0,0400	14,6746	0,4287	0
	10	1,2296	0,5441	0,4902	0,0377	14,4455	0,3987	6,8182
	15	1,2401	0,5737	0,5184	0,0431	13,3165	0,4180	2,2959
	20	1,2264	0,5664	0,5119	0,0366	15,4771	0,4174	2,4375
	25	1,2327	0,5606	0,5064	0,0399	14,0337	0,4108	3,9809
	30	1,2235	0,5217	0,4708	0,0328	15,9194	0,3848	10,0616

Tablica 47 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode Slavonskog Broda različitim dozama ozona pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	1,0110	0,1203	0,1167	0,0534	2,2534	0,1155	
	5	0,6791	0,1121	0,1092	0,0663	1,6910	0,1607	0
	10	0,6294	0,1035	0,1007	0,0605	1,7115	0,1600	0
	15	0,6279	0,0957	0,0931	0,0561	1,7054	0,1482	0
	20	0,6323	0,0989	0,0956	0,0472	2,0956	0,1512	0
	25	0,6184	0,0599	0,0593	0,0451	1,3297	0,0959	16,9360
	30	0,6224	0,0590	0,0585	0,0446	1,3213	0,0941	18,5389
0,4	0	1,0110	0,1203	0,1167	0,0534	2,2534	0,1155	
	5	0,3050	0,0625	0,0621	0,0500	1,2506	0,2037	0
	10	0,3101	0,0620	0,0613	0,0480	1,2935	0,1978	0
	15	0,3038	0,0580	0,0577	0,0456	1,2713	0,1900	0
	20	0,3059	0,0569	0,0566	0,0451	1,2610	0,1850	0
	25	0,2988	0,0783	0,0755	0,0477	1,6417	0,2526	0

4. Rezultati

	30	0,2990	0,0834	0,0809	0,0426	1,9607	0,2707	0
0,5	0	1,0110	0,1203	0,1167	0,0534	2,2534	0,1155	
	5	0,3337	0,0880	0,0854	0,0536	1,6412	0,2559	0
	10	0,3033	0,0839	0,0814	0,0514	1,6317	0,2685	0
	15	0,3062	0,0767	0,0743	0,0475	1,6151	0,2425	0
	20	0,3185	0,0836	0,0807	0,0413	2,0220	0,2533	0
	25	0,3037	0,0427	0,0427	0,0367	1,1633	0,1405	0
	30	0,3078	0,0435	0,0434	0,0378	1,1524	0,1410	0

Tablica 48 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode Slavenskog Broda različitim dozama ozona pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	0,3861	0,0812	0,0804	0,0514	1,5792	0,2082	
	5	0,5503	0,0743	0,0733	0,0529	1,4051	0,1331	36,0490
	10	0,5597	0,0774	0,0761	0,0542	1,4290	0,1359	34,7007
	15	0,6032	0,0705	0,0695	0,0509	1,3833	0,1153	44,6241
	20	0,5992	0,1092	0,1076	0,0739	1,4771	0,1796	13,7145
	25	0,5355	0,1029	0,1003	0,0676	1,5222	0,1872	10,0675
	30	0,5364	0,1208	0,1182	0,0890	1,3569	0,2204	0
0,4	0	0,3861	0,0812	0,0804	0,0514	1,5792	0,2082	
	5	0,5896	0,1043	0,1012	0,0623	1,6731	0,1716	17,5593
	10	0,5842	0,0983	0,0955	0,0584	1,6839	0,1634	21,4974
	15	0,6008	0,0963	0,0932	0,0585	1,6455	0,1552	25,4609
	20	0,5908	0,0939	0,0914	0,0602	1,5600	0,1547	25,6903
	25	0,5835	0,0739	0,0736	0,0643	1,1486	0,1261	39,4408
0,5	0	0,3861	0,0812	0,0804	0,0514	1,5792	0,2082	
	5	0,5517	0,0635	0,0629	0,0513	1,2373	0,1140	45,2459
	10	0,5568	0,0576	0,0568	0,0465	1,2377	0,1020	51,0010
	15	0,5699	0,0603	0,0596	0,0490	1,2295	0,1045	49,7780
	20	0,5505	0,0893	0,0868	0,0480	1,8597	0,1577	24,2678
	25	0,5542	0,0848	0,0821	0,0559	1,5173	0,1481	28,8702
	30	0,5556	0,0850	0,0824	0,0580	1,4641	0,1482	28,7966

4.3.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana ozonom u podzemnoj vodi grada Osijeka

Tablica 49 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode grada Osijeka različitim dozama ozona pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	2,2687	1,1846	1,0647	0,0843	14,0447	0,4693	
	5	2,1374	1,0205	0,9192	0,0786	12,9849	0,4301	8,3583
	10	2,0909	1,0440	0,9419	0,0843	12,3813	0,4505	4,0100
	15	2,0927	1,0087	0,9078	0,0774	13,0397	0,4338	7,5657
	20	2,0810	0,9981	0,8996	0,0750	13,2998	0,4323	7,8877
	25	2,0855	0,9924	0,8942	0,0732	13,5523	0,4288	8,6362
	30	2,0869	1,0195	0,9228	0,0813	12,5374	0,4422	5,7793
0,4	0	2,2687	1,1846	1,0647	0,0843	14,0447	0,4693	
	5	2,0277	1,0213	0,9224	0,0766	13,3296	0,4549	3,0694
	10	2,0439	0,9867	0,8906	0,0784	12,5841	0,4358	7,1478
	15	2,0338	1,0061	0,9099	0,0842	11,9448	0,4474	4,6709
	20	2,0193	0,9964	0,9003	0,0752	13,2563	0,4458	5,0004
	25	2,0277	0,9941	0,8991	0,0780	12,7468	0,4434	5,5201
	30	2,0204	0,9478	0,8581	0,0725	13,0760	0,4247	9,5017
0,5	0	2,2687	1,1846	1,0647	0,0843	14,0447	0,4693	
	5	2,0023	0,9578	0,8649	0,0760	12,5951	0,4319	7,9590
	10	2,0075	0,9843	0,8903	0,0828	11,8889	0,4435	5,5003
	15	1,9594	0,9443	0,8525	0,0771	12,2545	0,4351	7,2944
	20	1,9569	0,9308	0,8409	0,0743	12,5218	0,4297	8,4413
	25	1,9526	0,9300	0,8396	0,0738	12,5941	0,4300	8,3782
	30	1,9657	0,9593	0,8686	0,0829	11,5738	0,4419	5,8474

Tablica 50 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode grada Osijeka različitim dozama ozona pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	0,4882	0,2224	0,2165	0,0844	2,6345	0,4435	
	5	0,5361	0,2008	0,1948	0,0788	2,5491	0,3633	18,0675
	10	0,5025	0,1564	0,1533	0,0740	2,1142	0,3050	31,2133
	15	0,4910	0,1798	0,1747	0,0771	2,3312	0,3557	19,7819
	20	0,5017	0,1821	0,1768	0,0798	2,2836	0,3524	20,5431
	25	0,4767	0,1756	0,1703	0,0694	2,5291	0,3573	19,4400
	30	0,4793	0,1388	0,1362	0,0694	1,9999	0,2842	35,9172
0,4	0	0,4882	0,2224	0,2165	0,0844	2,6345	0,4435	
	5	0,4838	0,1438	0,1410	0,0690	2,0824	0,2914	34,2926
	10	0,4748	0,1707	0,1657	0,0667	2,5591	0,3490	21,3126
	15	0,5018	0,1457	0,1425	0,0709	2,0536	0,2840	35,9538
	20	0,4732	0,1349	0,1321	0,0669	2,0164	0,2793	37,0307
	25	0,4776	0,1332	0,1303	0,0652	2,0442	0,2729	38,4651
	30	0,4695	0,1591	0,1545	0,0692	2,2986	0,3290	25,8103
0,5	0	0,4882	0,2224	0,2165	0,0844	2,6345	0,4435	

4. Rezultati

	5	0,4374	0,1684	0,1632	0,0731	2,3037	0,3732	15,8348
	10	0,4500	0,1412	0,1382	0,0702	2,0110	0,3071	30,7586
	15	0,4353	0,1612	0,1561	0,0695	2,3177	0,3586	19,1267
	20	0,4455	0,1686	0,1636	0,0750	2,2487	0,3673	17,1789
	25	0,4244	0,1570	0,1523	0,0703	2,2332	0,3588	19,0876
	30	0,4258	0,1226	0,1206	0,0627	1,9567	0,2832	36,1427

Tablica 51 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode grada Osijeka različitim dozama ozona pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	0,5732	0,2261	0,2205	0,0859	2,6315	0,3847	
	5	0,5587	0,1689	0,1655	0,0798	2,1166	0,2962	22,9988
	10	0,5524	0,2016	0,1958	0,0774	2,6032	0,3545	7,8618
	15	0,5457	0,1632	0,1601	0,0769	2,1227	0,2933	23,7458
	20	0,5484	0,1643	0,1611	0,0789	2,0818	0,2938	23,6410
	25	0,5433	0,1638	0,1609	0,0806	2,0321	0,2961	23,0267
	30	0,5362	0,1888	0,1837	0,0842	2,2426	0,3426	10,9520
0,4	0	0,5732	0,2261	0,2205	0,0859	2,6315	0,3847	
	5	0,5221	0,1888	0,1834	0,0811	2,3268	0,3514	8,6649
	10	0,5225	0,1544	0,1512	0,0738	2,0934	0,2894	24,7835
	15	0,5314	0,1893	0,1839	0,0818	2,3151	0,3461	10,0432
	20	0,5190	0,1825	0,1775	0,0810	2,2533	0,3420	11,1029
	25	0,5138	0,1827	0,1776	0,0798	2,2886	0,3457	10,1410
	30	0,5199	0,1514	0,1485	0,0741	2,0424	0,2856	25,7615
0,5	0	0,5732	0,2261	0,2205	0,0859	2,6315	0,3847	
	5	0,5695	0,1508	0,1477	0,0736	2,0481	0,2593	32,5888
	10	0,5657	0,1792	0,1739	0,0797	2,2477	0,3073	20,1064
	15	0,5605	0,1451	0,1420	0,0718	2,0196	0,2534	34,1210
	20	0,5501	0,1379	0,1350	0,0689	2,0008	0,2454	36,2082
	25	0,5482	0,1375	0,1350	0,0717	1,9182	0,2463	35,9835
	30	0,5423	0,1681	0,1632	0,0752	2,2352	0,3010	21,7611

4.3.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode jezera Petnja

Tablica 52 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima površinske vode jezera Petnja različitim dozama ozona pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	1,0917	0,4785	0,4279	0,0020	233,9216	0,3920	
	5	1,0165	0,3772	0,3379	0,0048	79,3103	0,3324	15,1980
	10	1,0391	0,3873	0,3479	0,0119	32,6357	0,3348	14,5823
	15	0,9869	0,3952	0,3545	-0,0021	-185,9940	0,3591	8,3748
	20	1,0143	0,3682	0,3304	0,0041	90,6979	0,3257	16,9056
	25	1,0096	0,3960	0,3562	0,0077	51,2123	0,3528	9,9890
	30	1,0380	0,3704	0,3322	0,0074	49,7168	0,3200	18,3579
0,4	0	1,0917	0,4785	0,4279	0,0020	233,9216	0,3920	
	5	0,9301	0,3817	0,3430	0,0054	71,3426	0,3687	5,9298
	10	0,9313	0,3818	0,3431	-0,0013	-294,7803	0,3684	6,0222
	15	0,9530	0,3513	0,3152	0,0039	90,7649	0,3308	15,6102
	20	0,9305	0,3709	0,3334	0,0052	71,0569	0,3584	8,5755
	25	0,9664	0,3504	0,3155	0,0060	58,2965	0,3265	16,6950
	30	0,9288	0,3659	0,3293	-0,0016	-222,4857	0,3545	9,5477
0,5	0	1,0917	0,4785	0,4279	0,0020	233,9216	0,3920	
	5	0,9147	0,3442	0,3096	0,0064	53,9035	0,3384	13,6552
	10	0,9203	0,3428	0,3086	0,0052	66,2377	0,3353	14,4597
	15	0,8812	0,3565	0,3207	0,0042	84,8762	0,3640	7,1398
	20	0,9134	0,3342	0,3007	0,0054	61,4028	0,3292	16,0034
	25	0,8829	0,3501	0,3155	0,0039	90,6262	0,3573	8,8326
	30	0,9164	0,3274	0,2948	0,0047	69,3141	0,3217	17,9338

Tablica 53 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima površinske vode jezera Petnja različitim dozama ozona pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	0,3860	0,1092	0,1015	0,0044	25,0493	0,2630	
	5	0,3022	0,0204	0,0202	-0,0040	-5,1441	0,0669	74,5504
	10	0,2957	0,0173	0,0174	-0,0047	-3,6897	0,0589	77,5943
	15	0,2846	0,0480	0,0458	-0,0074	-6,5081	0,1608	38,8558
	20	0,2812	0,0458	0,0438	-0,0077	-5,9463	0,1557	40,7761
	25	0,2843	0,0438	0,0420	-0,0012	-35,9436	0,1478	43,7981
	30	0,2926	0,0458	0,0439	-0,0004	-106,4239	0,1501	42,9393
0,4	0	0,3860	0,1092	0,1015	0,0044	25,0493	0,2630	
	5	0,2759	0,0384	0,0360	-0,0092	-4,1792	0,1306	50,3381
	10	0,2551	0,0314	0,0297	-0,0041	-7,6925	0,1164	55,7437
	15	0,2706	0,0042	0,0046	-0,0072	-0,5894	0,0171	93,4881
	20	0,2704	0,0036	0,0041	-0,0068	-0,5358	0,0152	94,2253
	25	0,2850	0,0082	0,0085	-0,0056	-1,4500	0,0297	88,6965

4. Rezultati

	30	0,2703	0,0024	0,0030	-0,0075	-0,3160	0,0109	95,8405
0,5	0	0,3860	0,1092	0,1015	0,0044	25,0493	0,2630	
	5	0,2638	-0,0039	-0,0036	-0,0083	0,4702	-0,0135	100,0000
	10	0,2573	-0,0050	-0,0044	-0,0084	0,5949	-0,0172	100,0000
	15	0,2434	0,0247	0,0229	-0,0112	-2,2104	0,0943	64,1480
	20	0,2447	0,0248	0,0230	-0,0115	-2,1612	0,0940	64,2427
	25	0,2474	0,0224	0,0207	-0,0051	-4,3784	0,0838	68,1267
	30	0,2458	0,0220	0,0208	-0,0046	-4,8059	0,0846	67,8334

Tablica 54 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima površinske vode jezera Petnja različitim dozama ozona pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	0,2987	0,0574	0,0558	0,0048	11,8420	0,1870	
	5	0,2639	0,0266	0,0247	-0,0033	-8,1045	0,0937	49,9089
	10	0,2625	0,0261	0,0242	-0,0035	-7,5021	0,0922	50,6682
	15	0,2733	-0,0023	-0,0019	-0,0066	0,3500	-0,0068	100,0000
	20	0,2720	-0,0027	-0,0022	-0,0072	0,3706	-0,0082	100,0000
	25	0,2763	-0,0014	-0,0011	-0,0064	0,2183	-0,0039	100,0000
	30	0,2706	-0,0024	-0,0017	-0,0073	0,3239	-0,0062	100,0000
0,4	0	0,2987	0,0574	0,0558	0,0048	11,8420	0,1870	
	5	0,2611	-0,0071	-0,0068	-0,0086	0,8292	-0,0259	100,0000
	10	0,2685	-0,0065	-0,0059	-0,0081	0,7996	-0,0220	100,0000
	15	0,2566	0,0229	0,0211	-0,0111	-2,0652	0,0824	55,9410
	20	0,2546	0,0208	0,0191	-0,0048	-4,3358	0,0751	59,8056
	25	0,2561	0,0195	0,0180	-0,0050	-3,9323	0,0701	62,4817
0,5	0	0,2987	0,0574	0,0558	0,0048	11,8420	0,1870	
	5	0,2414	0,0150	0,0136	-0,0056	-2,6647	0,0564	69,8262
	10	0,2379	0,0144	0,0130	-0,0063	-2,2968	0,0547	70,7485
	15	0,2488	-0,0142	-0,0135	-0,0104	1,3612	-0,0541	100,0000
	20	0,2483	-0,0138	-0,0131	-0,0102	1,3590	-0,0528	100,0000
	25	0,2489	-0,0146	-0,0137	-0,0106	1,3755	-0,0551	100,0000
30	0,2466	-0,0133	-0,0121	-0,0101	1,3170	-0,0491	100,0000	

4.3.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode rijeke Drave

Tablica 55 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima površinske vode rijeke Drave različitim dozama ozona pri **pH 6,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	1,9763	0,4718	0,4237	0,0239	19,7811	0,2144	
	5	1,8135	0,3857	0,3471	0,0120	32,0232	0,1914	10,7214
	10	1,8079	0,3788	0,3409	0,0179	21,1673	0,1885	12,0472
	15	1,8306	0,3524	0,3165	0,0165	21,2981	0,1729	19,3454
	20	1,8066	0,3750	0,3372	0,0111	33,8993	0,1866	12,9393
	25	1,8328	0,3486	0,3138	0,0182	19,1855	0,1712	20,1421
	30	1,8460	0,3569	0,3221	0,0218	16,3412	0,1745	18,6132
0,4	0	1,9763	0,4718	0,4237	0,0239	19,7811	0,2144	
	5	1,7906	0,3413	0,3074	0,0175	19,5196	0,1717	19,9143
	10	1,8080	0,3460	0,3123	0,0198	17,5005	0,1727	19,4182
	15	1,7803	0,3637	0,3285	0,0251	14,5095	0,1845	13,9301
	20	1,7867	0,3335	0,3009	0,0175	19,0643	0,1684	21,4366
	25	1,7852	0,3612	0,3265	0,0208	17,3777	0,1829	14,6811
	30	1,7754	0,3549	0,3204	0,0123	28,8246	0,1805	15,8130
0,5	0	1,9763	0,4718	0,4237	0,0239	19,7811	0,2144	
	5	1,7060	0,3485	0,3146	0,0116	30,1358	0,1844	13,9742
	10	1,7171	0,3453	0,3118	0,0188	18,3773	0,1816	15,2855
	15	1,7359	0,3187	0,2881	0,0185	17,2516	0,1660	22,5718
	20	1,7072	0,3355	0,3032	0,0173	19,3617	0,1776	17,1496
	25	1,7710	0,3352	0,3046	0,0290	11,5663	0,1720	19,7708
	30	1,7449	0,3137	0,2845	0,0199	15,7525	0,1630	23,9496

Tablica 56 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima površinske vode rijeke Drave različitim dozama ozona pri **pH 7,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	1,5978	0,2288	0,2094	0,0242	9,4414	0,1310	
	5	1,4667	0,1644	0,1528	0,0201	8,1824	0,1042	20,5128
	10	1,4476	0,1621	0,1507	0,0202	8,0121	0,1041	20,5290
	15	1,4542	0,1624	0,1513	0,0209	7,7730	0,1040	20,5958
	20	1,4631	0,1308	0,1219	0,0155	8,4217	0,0833	36,4353
	25	1,4494	0,1574	0,1468	0,0190	8,2741	0,1013	22,7128
	30	1,4598	0,1589	0,1483	0,0204	7,7738	0,1016	22,4845
0,4	0	1,5978	0,2288	0,2094	0,0242	9,4414	0,1310	
	5	1,4288	0,1256	0,1175	0,0173	7,2435	0,0823	37,2276
	10	1,4110	0,1202	0,1124	0,0159	7,5409	0,0796	39,2158
	15	1,4084	0,1166	0,1094	0,0149	7,8019	0,0777	40,7346
	20	1,4042	0,1498	0,1404	0,0136	10,9790	0,1000	23,7034
	25	1,4676	0,1305	0,1218	0,0159	8,1946	0,0830	36,6874
	30	1,4156	0,1165	0,1100	0,0159	7,3404	0,0777	40,7072

4. Rezultati

0,5	0	1,5978	0,2288	0,2094	0,0242	9,4414	0,1310	
	5	1,3503	0,1401	0,1314	0,0185	7,5548	0,0973	25,7390
	10	1,3569	0,1397	0,1312	0,0199	7,0161	0,0967	26,1902
	15	1,3481	0,1336	0,1257	0,0187	7,1626	0,0932	28,8390
	20	1,3558	0,1032	0,0975	0,0147	7,0215	0,0719	45,1108
	25	1,3498	0,1329	0,1252	0,0112	11,9043	0,0928	29,2057
	30	1,3535	0,1315	0,1240	0,0190	6,9210	0,0916	30,0984

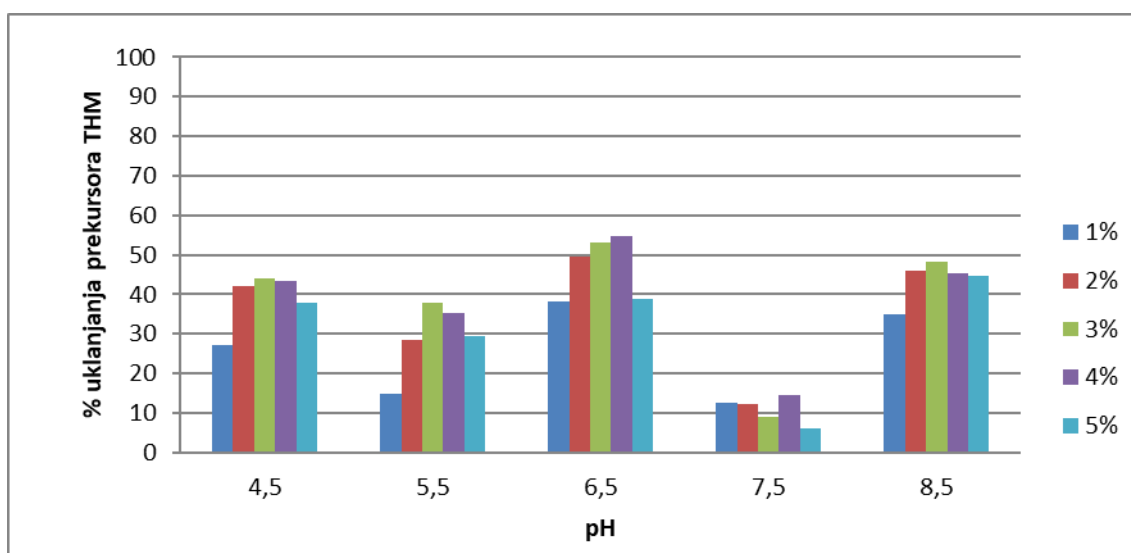
Tablica 57 Utjecaj vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima površinske vode rijeke Drave različitim dozama ozona pri **pH 8,5** ($V_{uz} = 100$ ml, rpm = 150/min)

mg OZONA/ mg DOC	Vrijeme [min]	A203	A250	A254	A365	A250/A365	A254/A203	Smanjenje [%]
0,3	0	1,3582	0,1070	0,1026	0,0287	3,7238	0,0755	
	5	1,2984	0,0389	0,0377	0,0147	2,6386	0,0290	61,5365
	10	1,2898	0,0346	0,0336	0,0111	3,1325	0,0261	65,4954
	15	1,2856	0,0303	0,0294	0,0074	4,0814	0,0229	69,7211
	20	1,2497	0,0568	0,0537	0,0026	21,9321	0,0430	43,1181
	25	1,2735	0,0282	0,0273	0,0061	4,6307	0,0214	71,6034
	30	1,2883	0,0309	0,0297	0,0073	4,2446	0,0231	69,4402
0,4	0	1,3582	0,1070	0,1026	0,0287	3,7238	0,0755	
	5	1,2437	0,0637	0,0602	0,0091	7,0088	0,0484	35,8762
	10	1,2332	0,0580	0,0552	0,0131	4,4233	0,0448	40,7238
	15	1,2344	0,0569	0,0540	0,0131	4,3430	0,0437	42,0719
	20	1,2435	0,0279	0,0272	0,0091	3,0748	0,0219	71,0365
	25	1,2266	0,0571	0,0541	0,0047	12,1978	0,0441	41,5826
	30	1,2353	0,0588	0,0558	0,0142	4,1539	0,0452	40,1610
0,5	0	1,3582	0,1070	0,1026	0,0287	3,7238	0,0755	
	5	1,2382	0,0325	0,0317	0,0167	1,9425	0,0256	66,0841
	10	1,2302	0,0271	0,0262	0,0103	2,6203	0,0213	71,7890
	15	1,2274	0,0249	0,0243	0,0091	2,7450	0,0198	73,7702
	20	1,1959	0,0514	0,0487	0,0044	11,7167	0,0407	46,0710
	25	1,2204	0,0254	0,0246	0,0085	2,9946	0,0202	73,2823
	30	1,2333	0,0294	0,0290	0,0116	2,5216	0,0235	68,8483

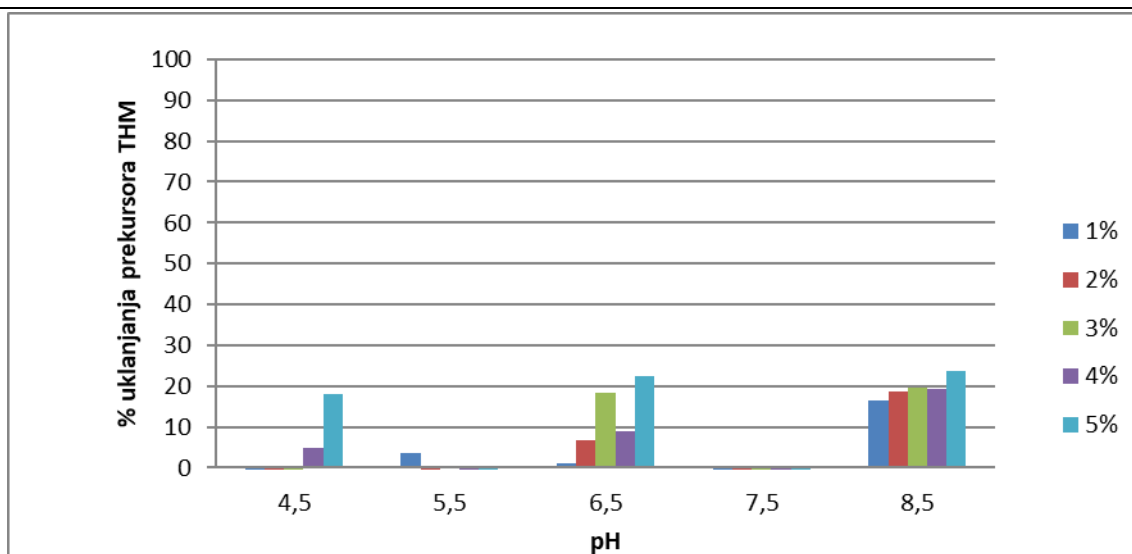
4.4. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM

Modelne otopine huminske kiseline pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine koagulanata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.4., a proces koagulacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.12., dok je učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana izračunata prema jednadžbi navedenoj u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su **Slikama 6 – 14**. Uklanjanje prekursora trihalometana ispitano je bez predoksidacije.

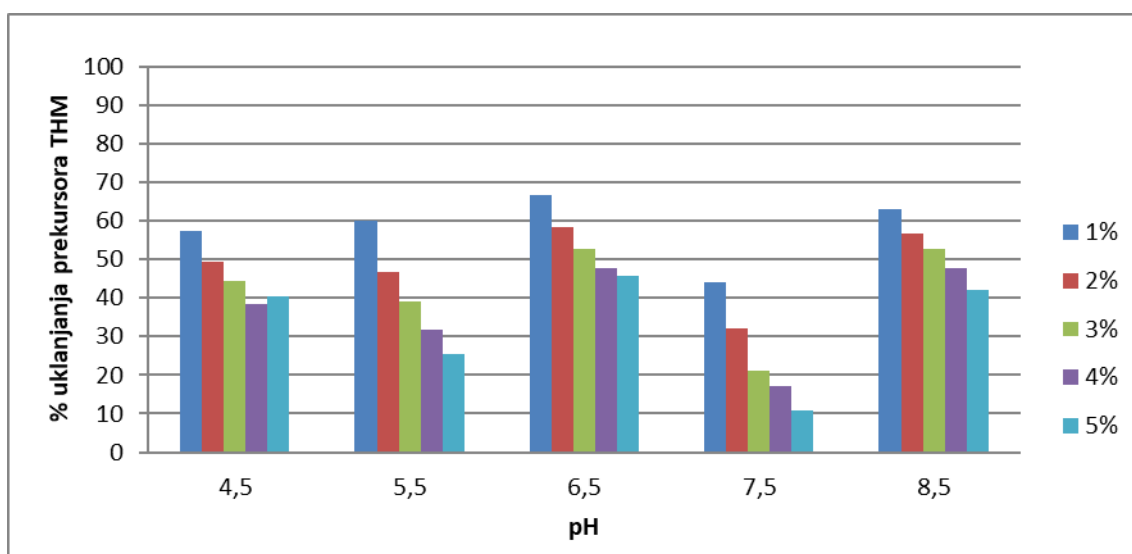
4.4.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom



Slika 6 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

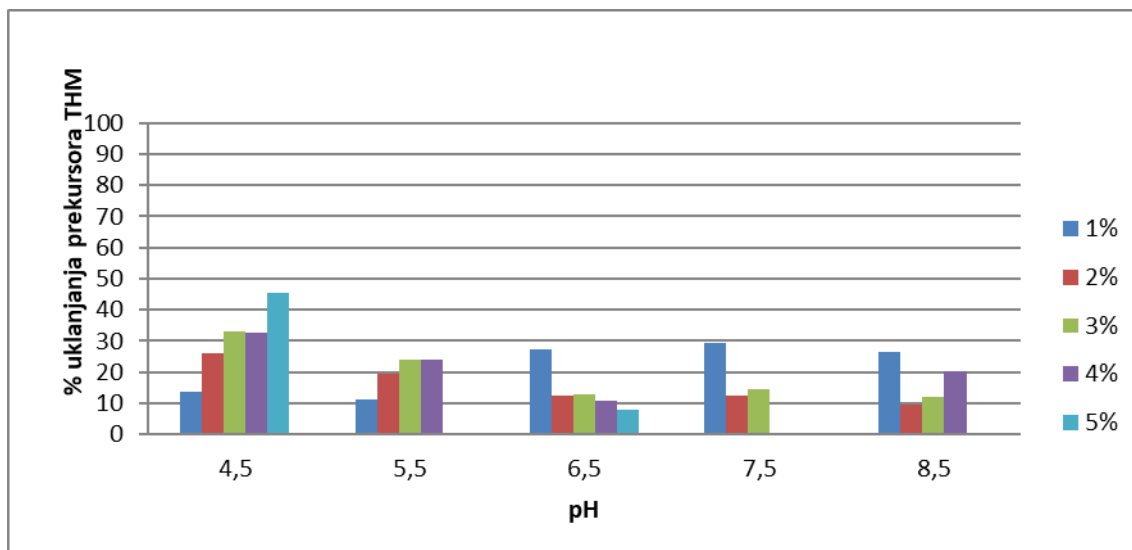


Slika 7 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

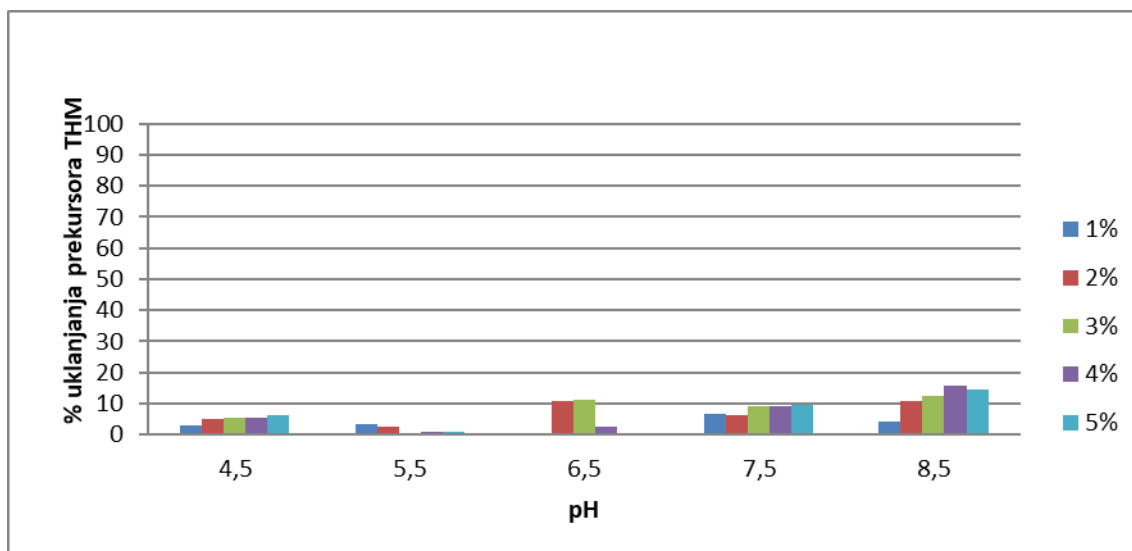


Slika 8 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

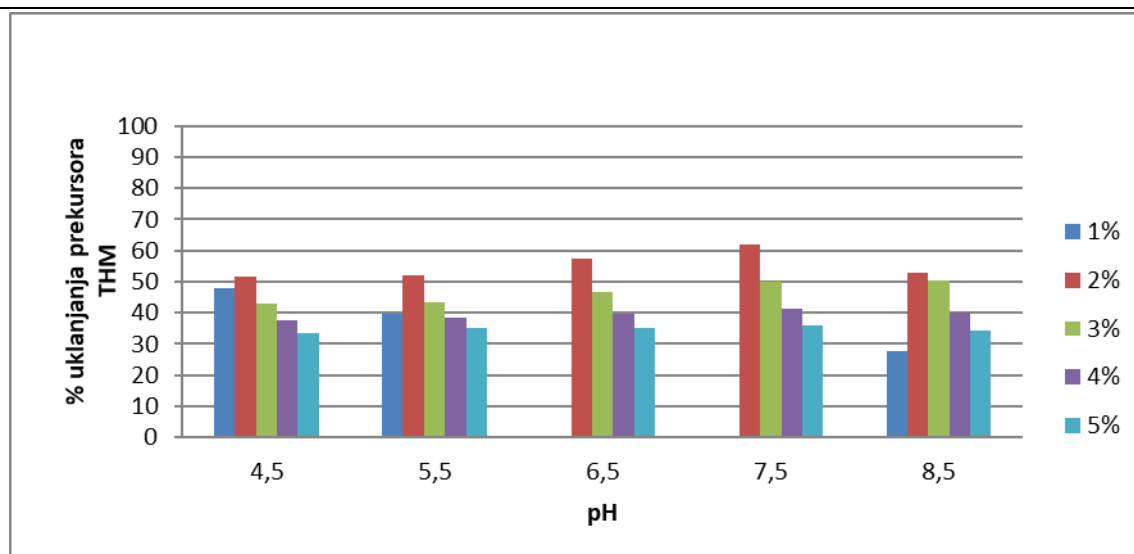
4.4.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom



Slika 9 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

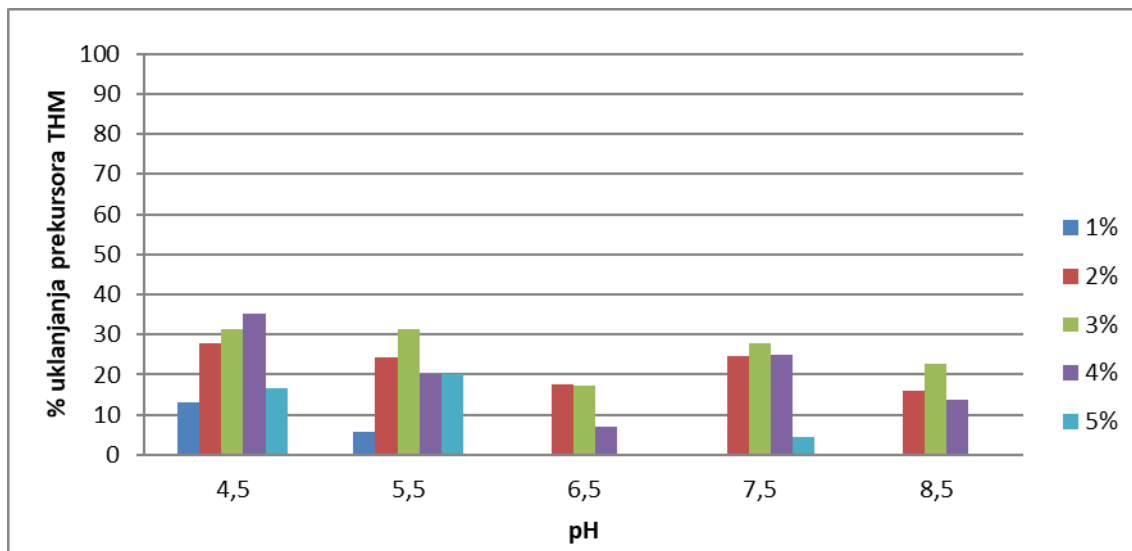


Slika 10 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

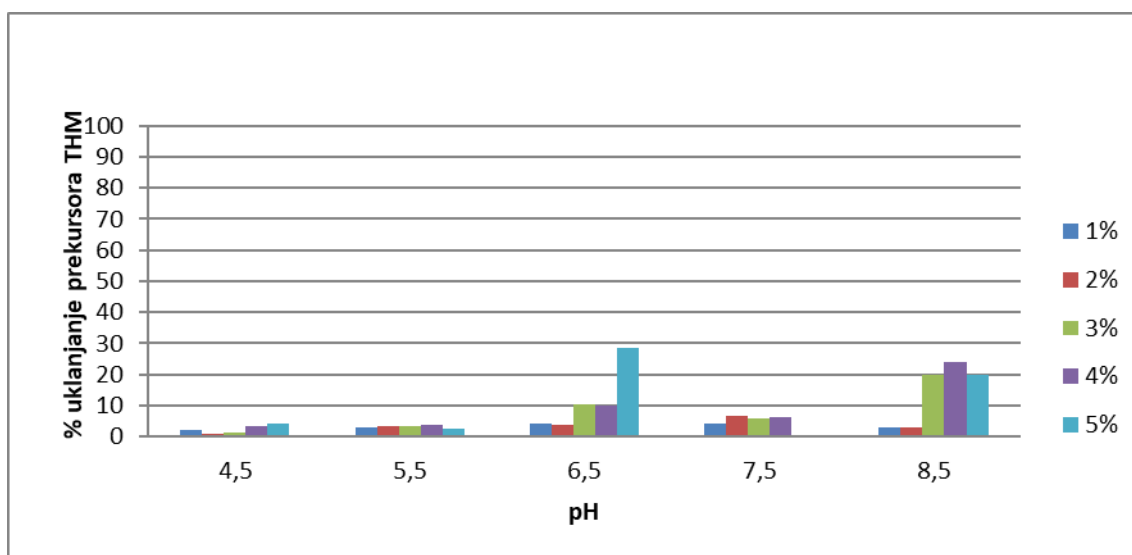


Slika 11 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) ($V_{uz} = 1 \text{ L}$)

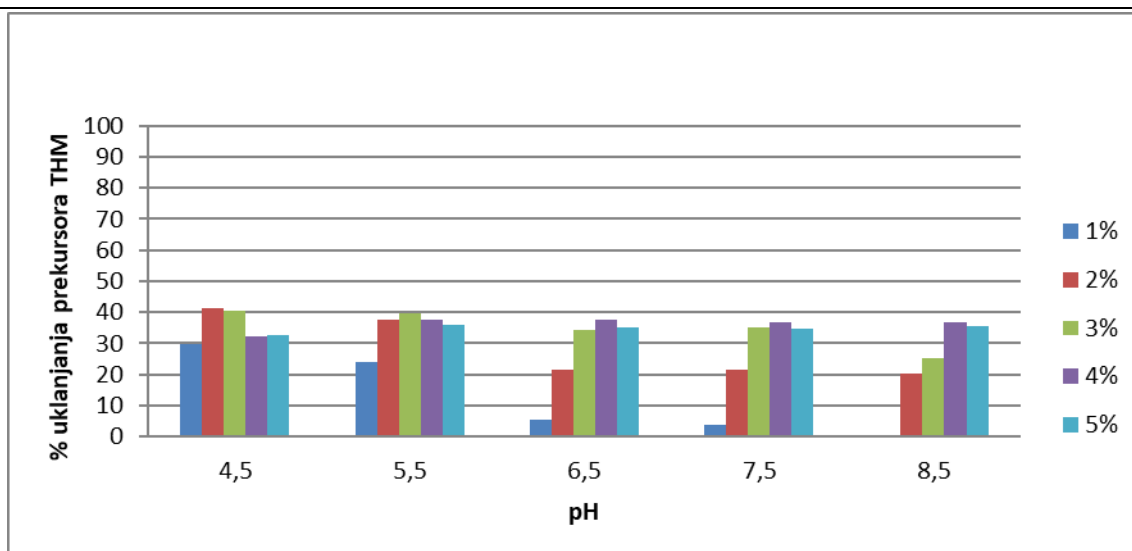
4.4.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom



Slika 12 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)



Slika 13 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

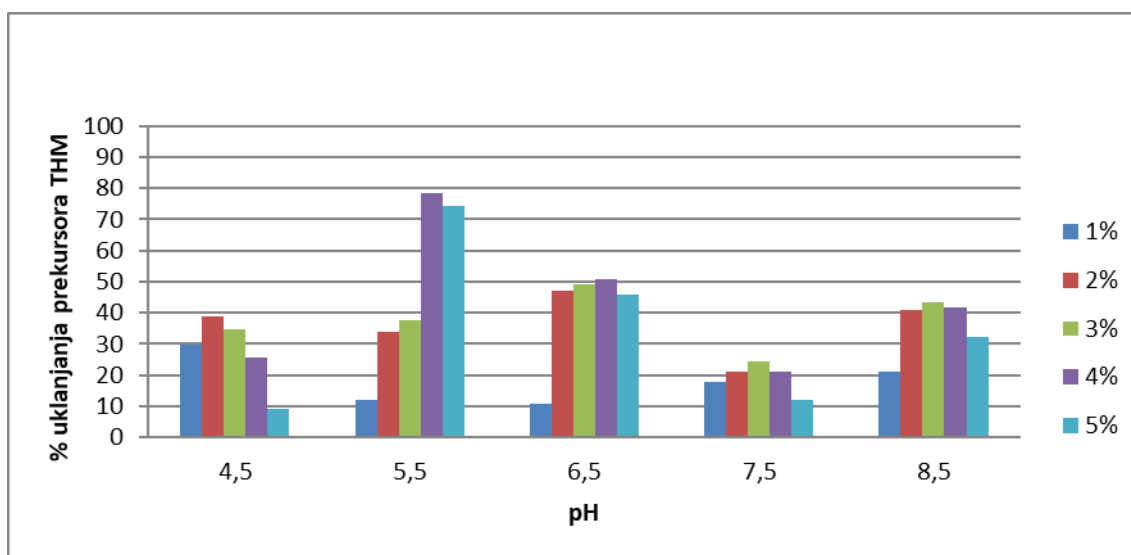


Slika 14 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$)

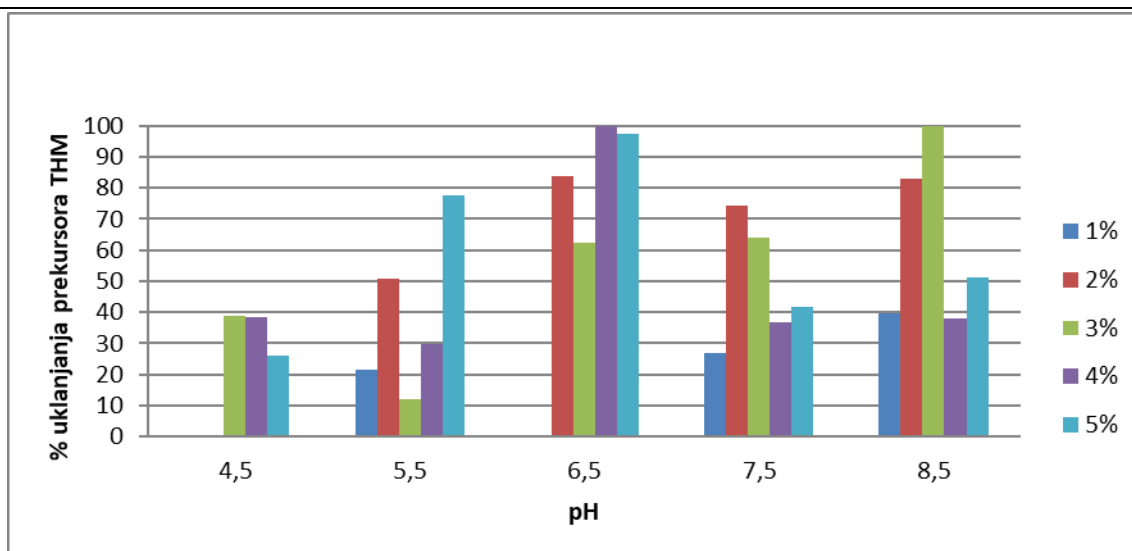
4.5. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ispitana je pomoću modelnih otopina huminske kiseline pripremljenih postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine koagulanata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.4., a otopina kalijeva permanganata postupkom opisanim u 3.2.5. Proces koagulacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.12., dok je učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana izračunata prema jednadžbi navedenoj u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su **Slikama 15 – 23**.

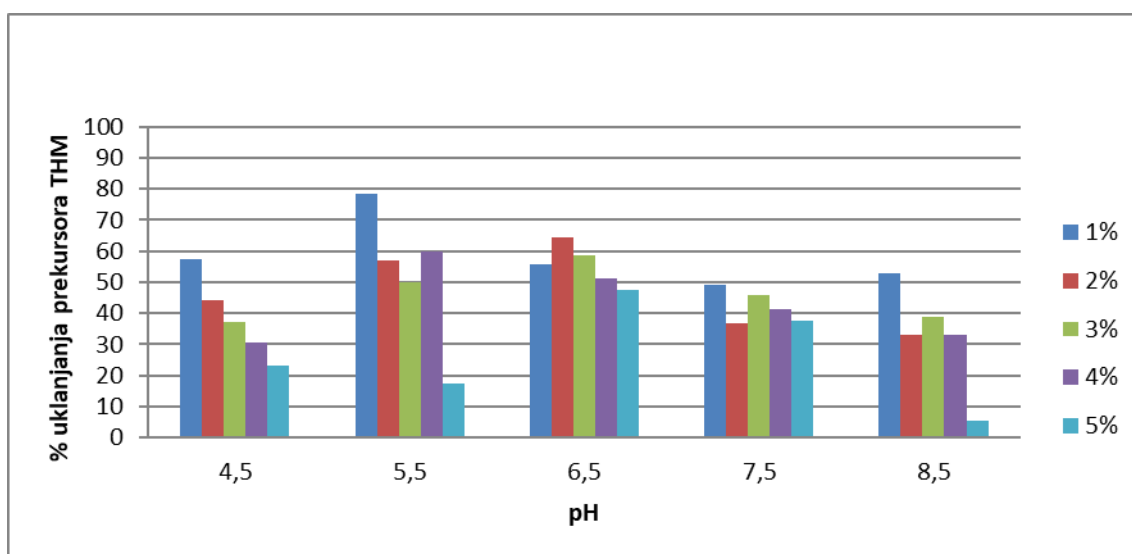
4.5.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom



Slika 15 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)

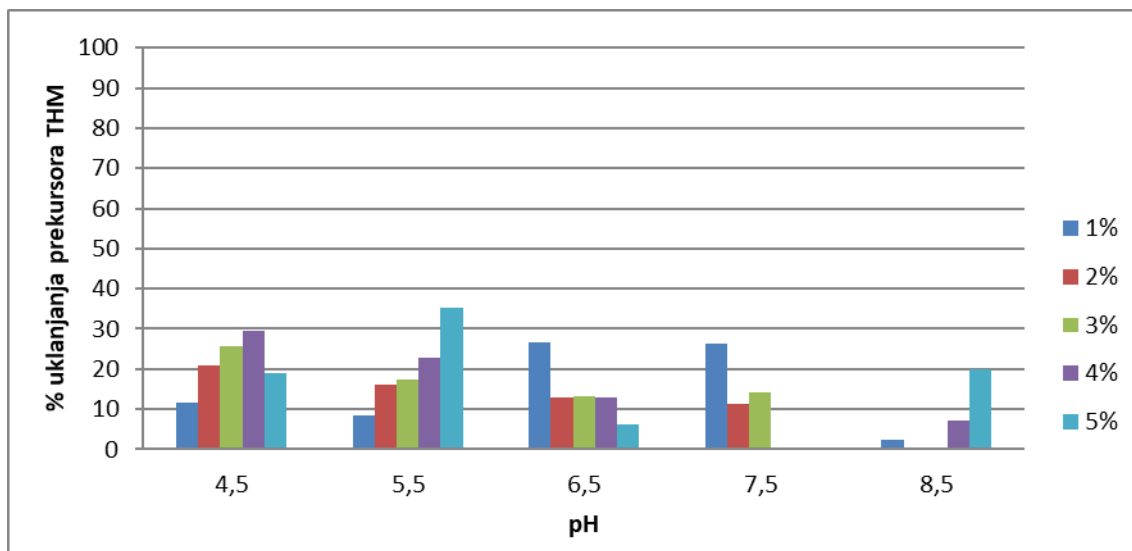


Slika 16 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)

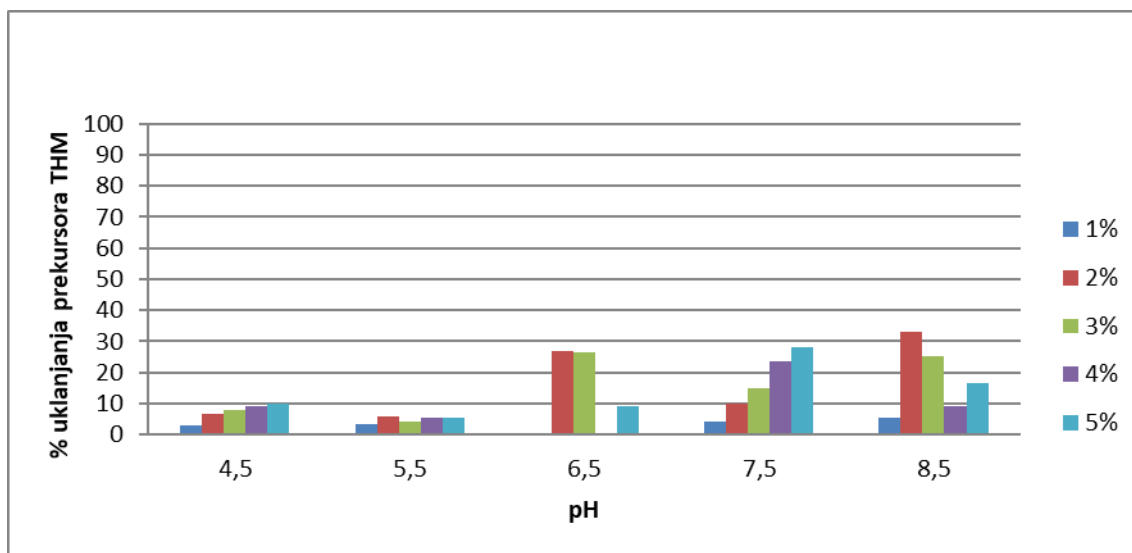


Slika 17 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)

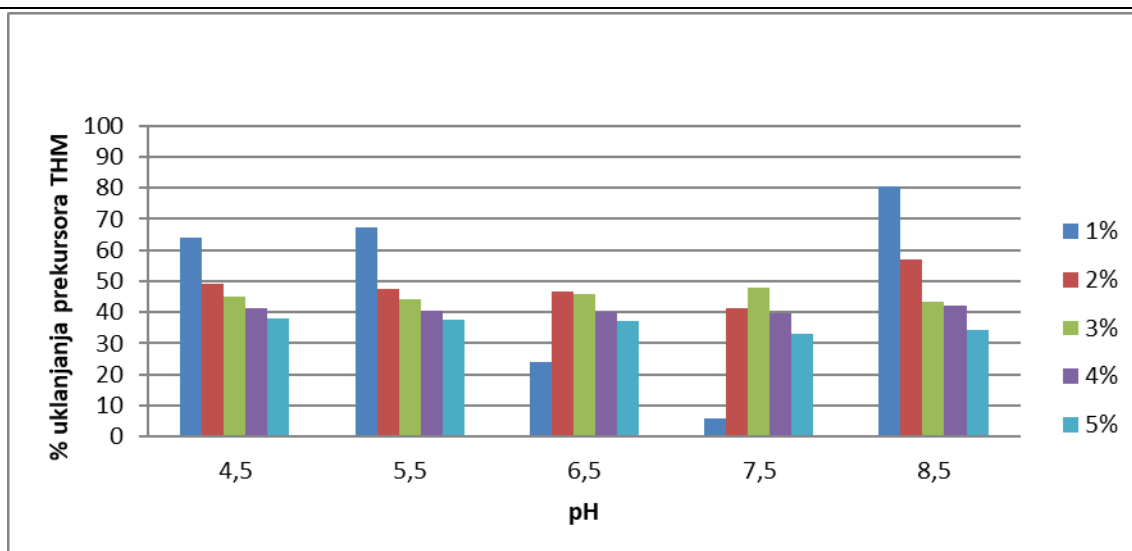
4.5.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom



Slika 18 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($FeCl_3 \times 6H_2O$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{uz} = 1 L$, $V_{1\% KMnO_4} = 0,1 ml$)

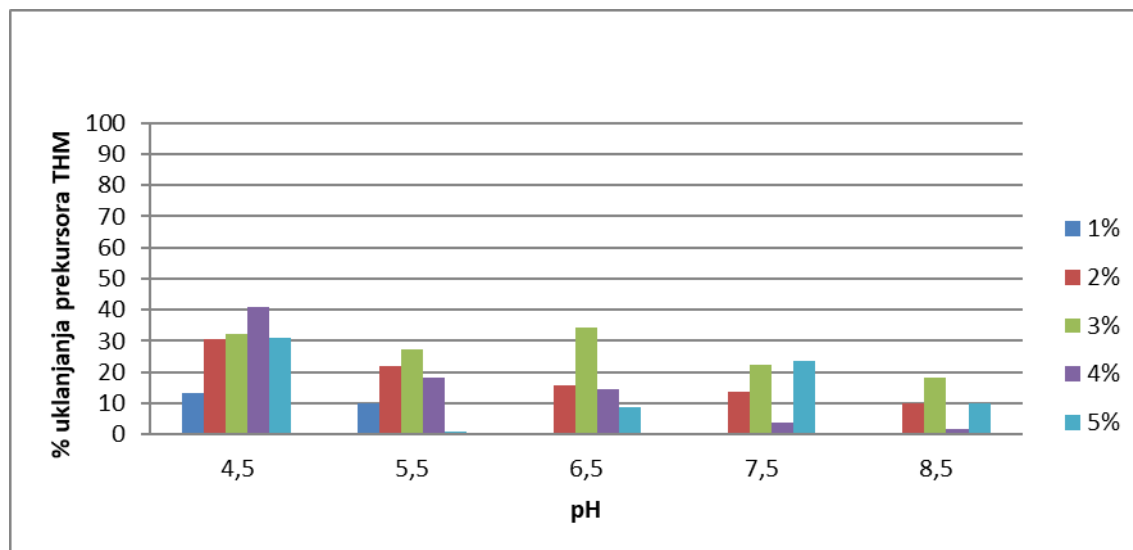


Slika 19 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($Fe(SO_4) \times 7H_2O$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{uz} = 1 L$, $V_{1\% KMnO_4} = 0,1 ml$)

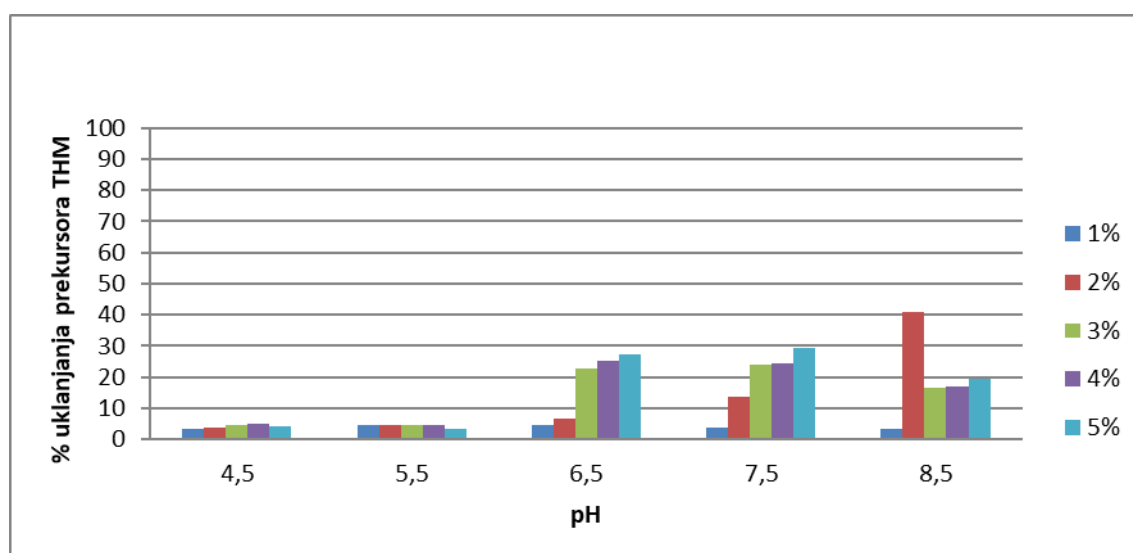


Slika 20 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)

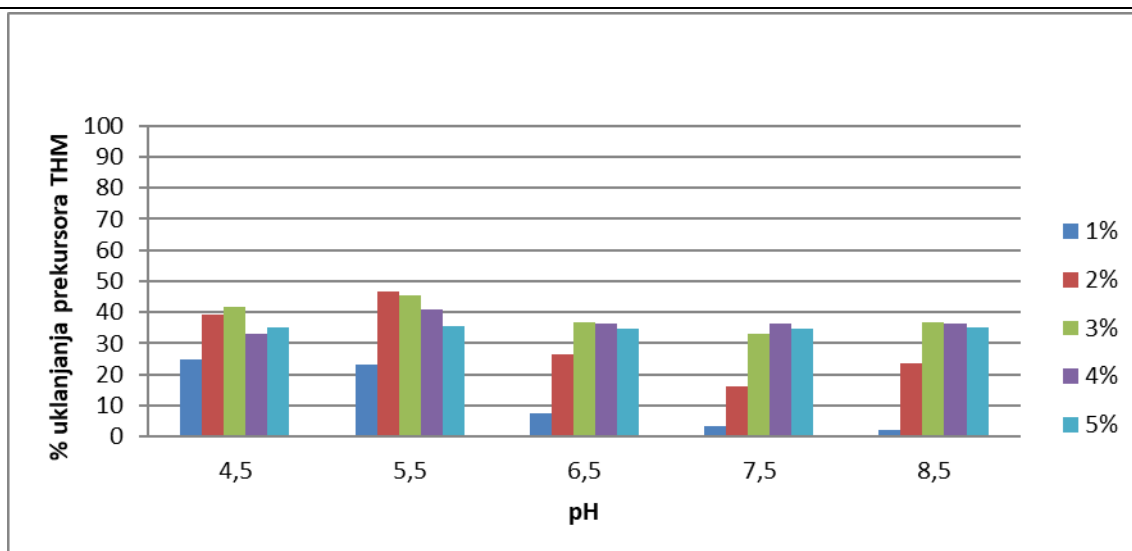
4.5.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom



Slika 21 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)



Slika 22 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)

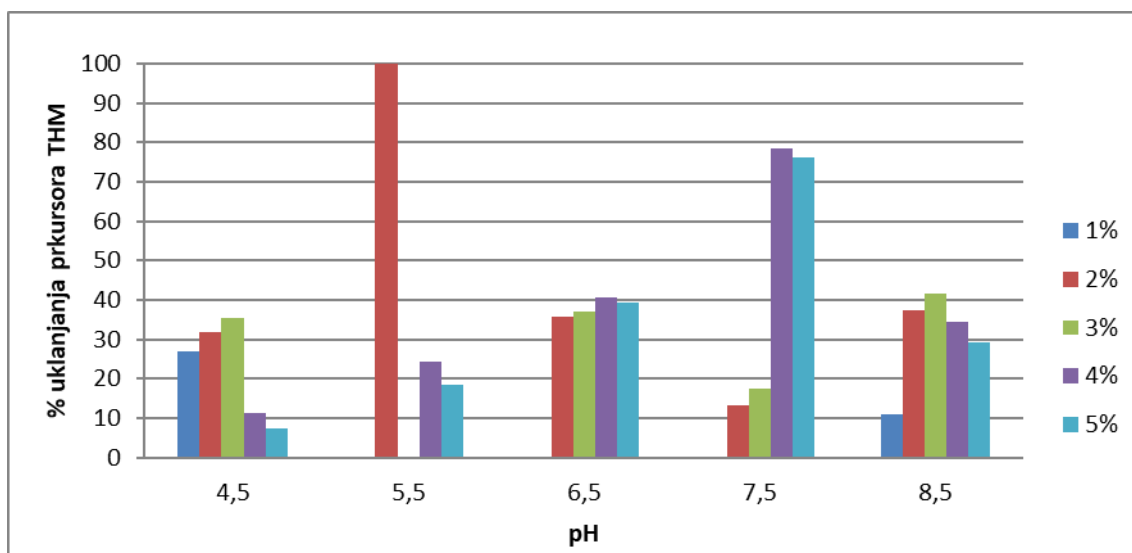


Slika 23 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$)

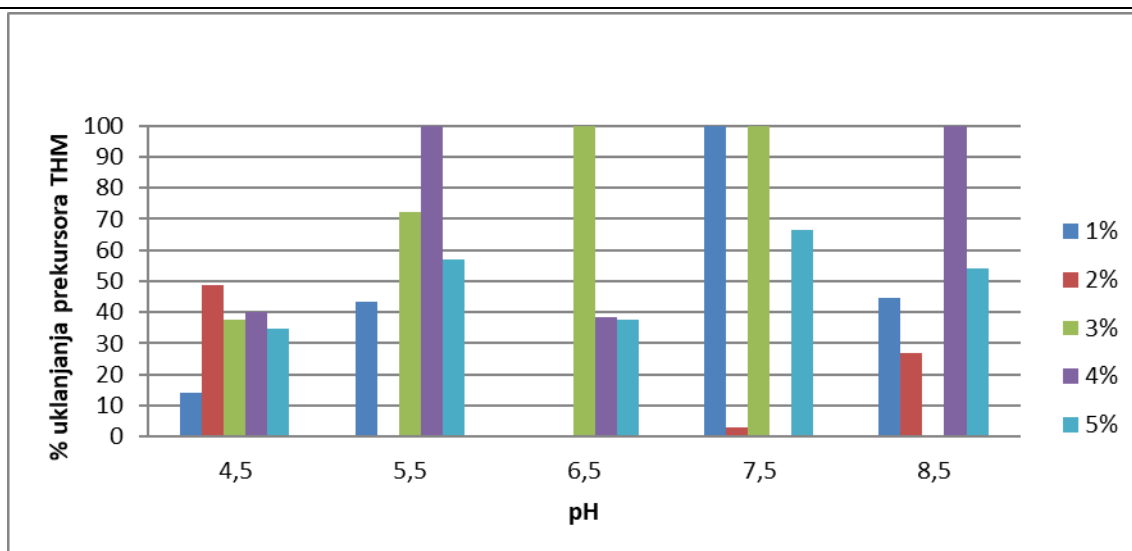
4.6. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK GRANULIRANOG AKTIVNOG UGLJENA

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ispitana je pomoću modelnih otopina huminske kiseline pripremljenih postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine koagulanata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.4., a otopina kalijeva permanganata postupkom opisanim u 3.2.5. Korišten je aktivni ugljen opisan u 3.2.10. Proces koagulacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.12., dok je učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana izračunata prema jednadžbi navedenoj u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su **Slikama 24 – 32**.

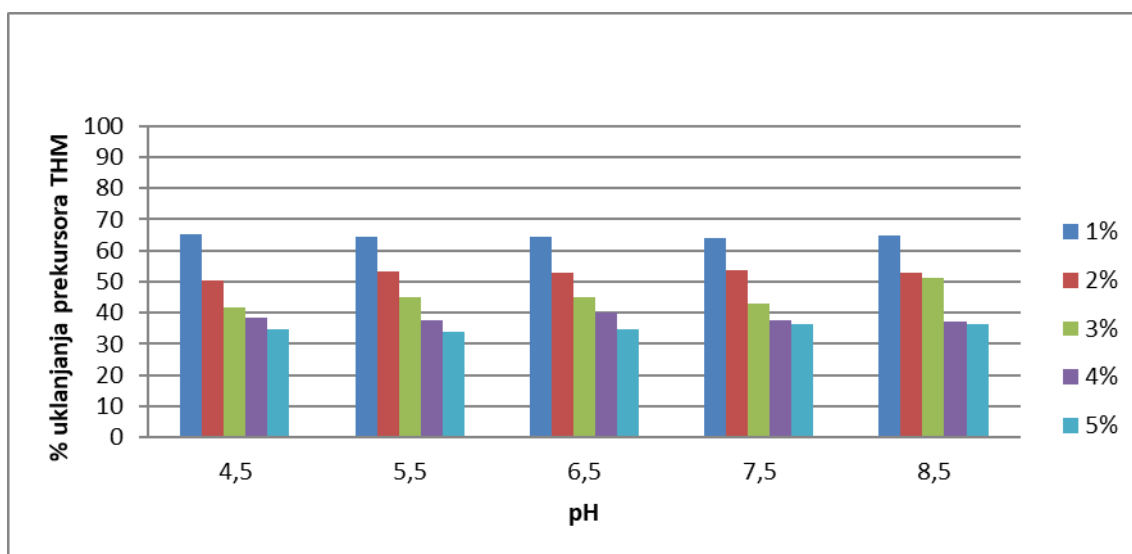
4.6.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena



Slika 24 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

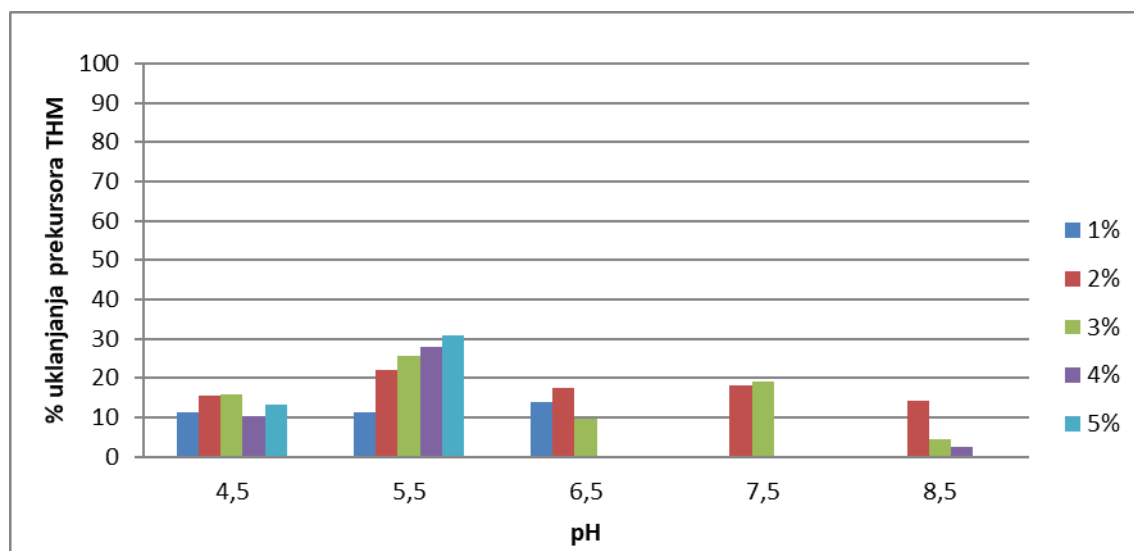


Slika 25 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

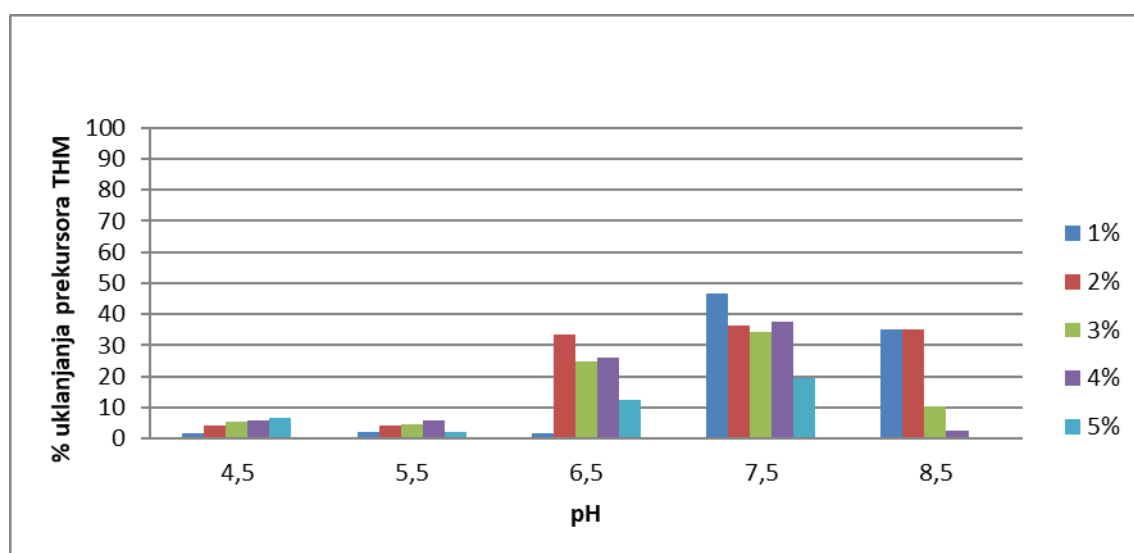


Slika 26 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

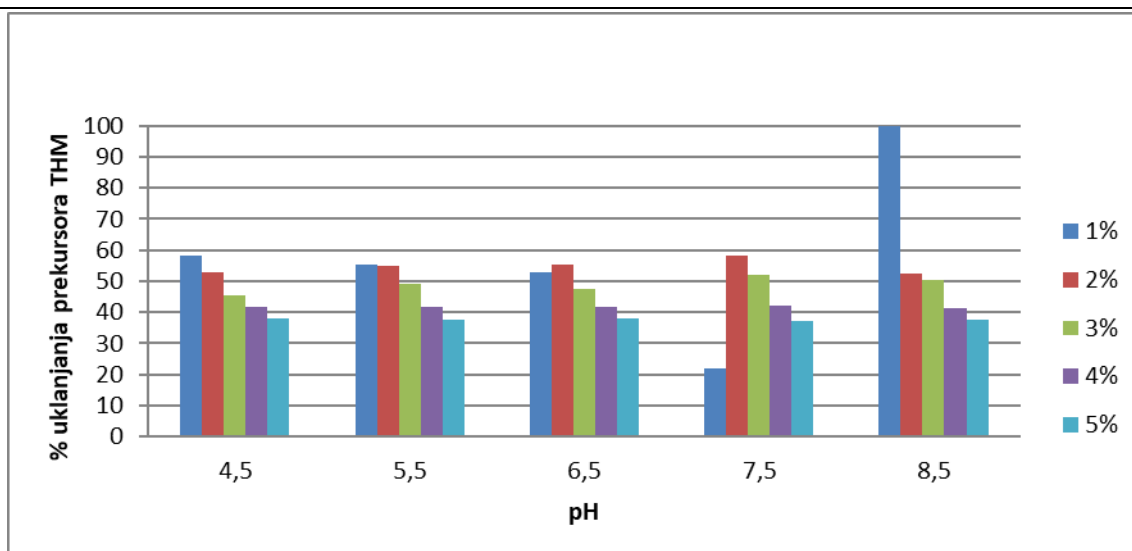
4.6.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena



Slika 27 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ($V_{uz} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{AU} = 1 \text{ g}$)

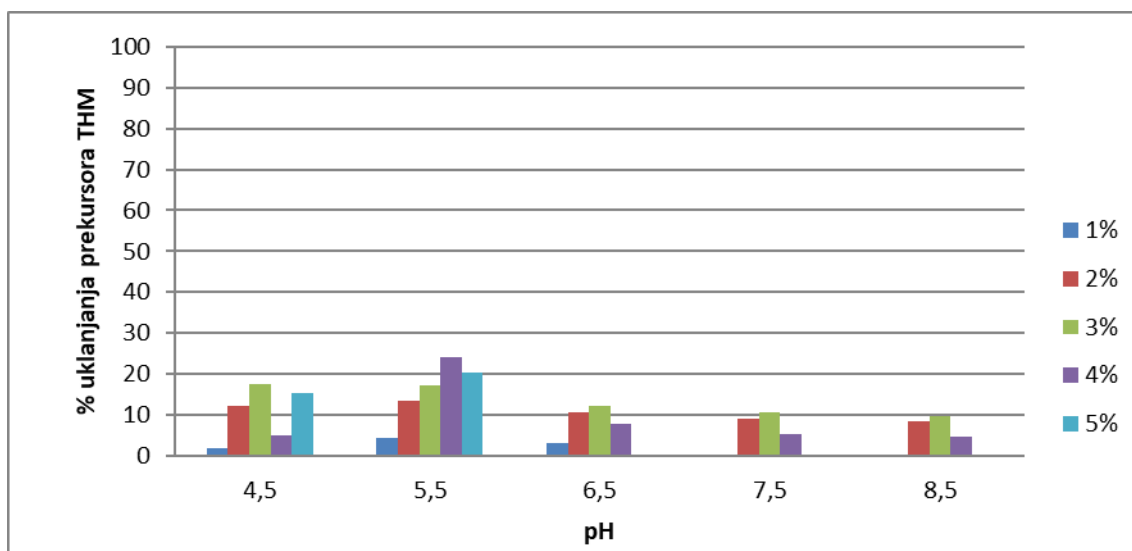


Slika 28 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena s ($V_{uz} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{AU} = 1 \text{ g}$)

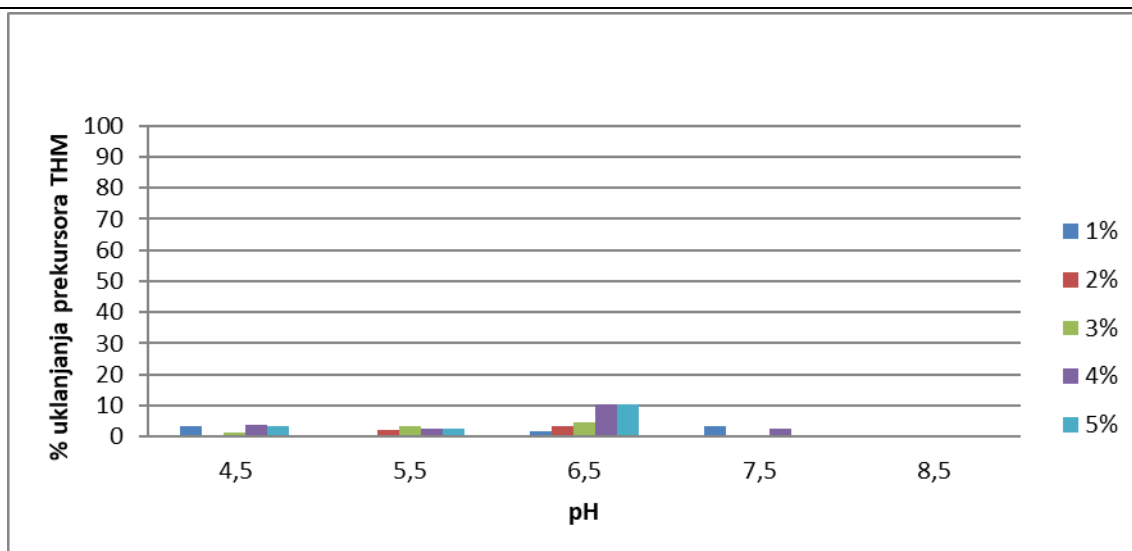


Slika 29 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i granuliranog aktivnog ugljena ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

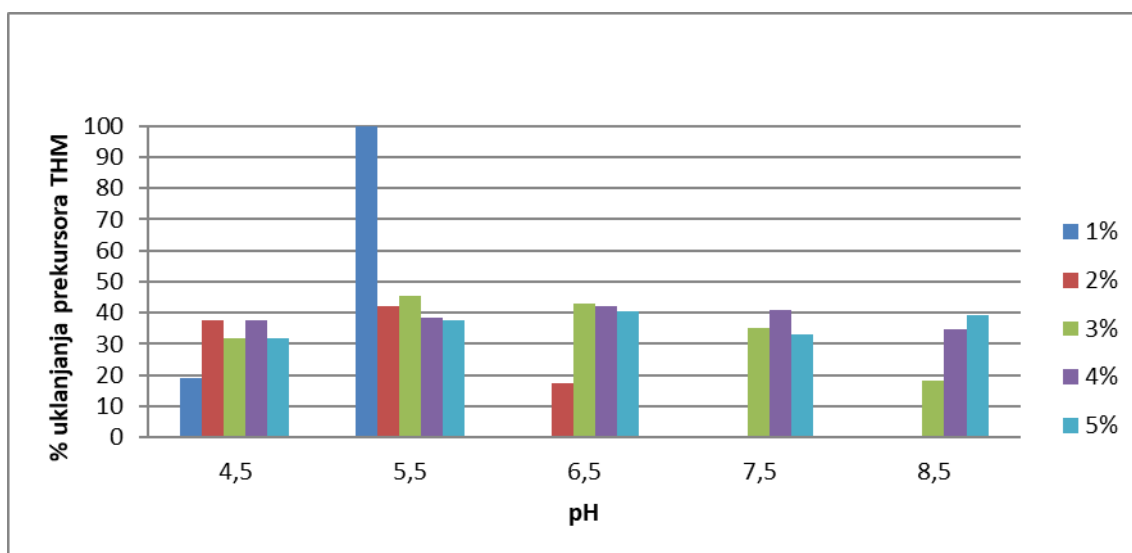
4.6.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena



Slika 30 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i granuliranog aktivnog ugljena s ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)



Slika 31 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

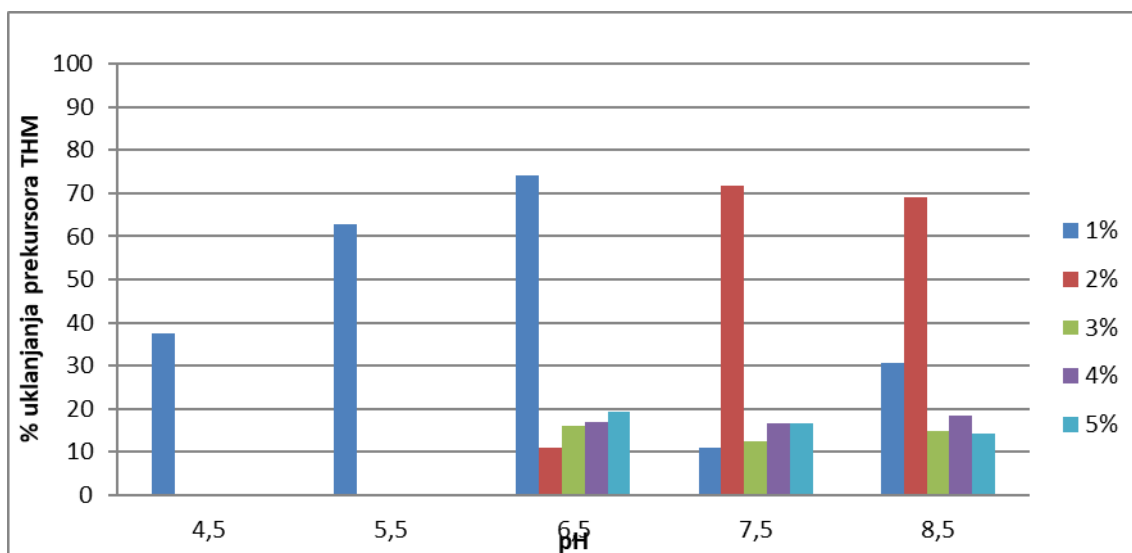


Slika 32 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

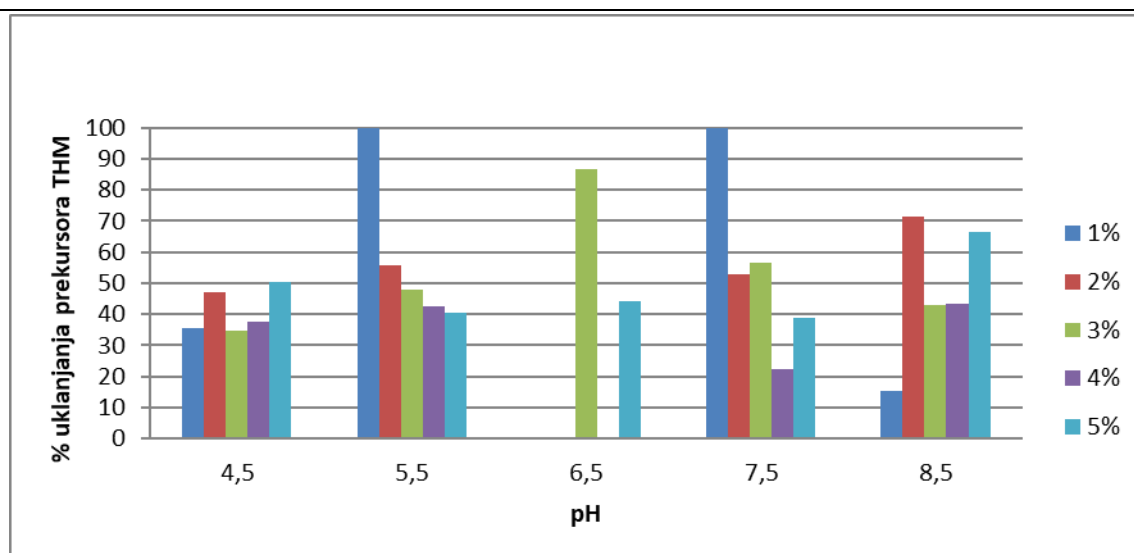
4.7. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK AKTIVNOG UGLJENA U PRAHU

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ispitana je pomoću modelnih otopina huminske kiseline pripremljenih postupkom opisanim u 3.2.3. Kao prekursor trihalometana korištena je huminska kiselina. Otopine koagulanata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.4., a otopina kalijeva permanganata postupkom opisanim u 3.2.5. Korišten je aktivni ugljen opisan u 3.2.10. Proces koagulacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.12., dok je učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana izračunata prema jednadžbi navedenoj u 3.2.13. Dobiveni rezultati prikazani su **Slikama 33 – 41**.

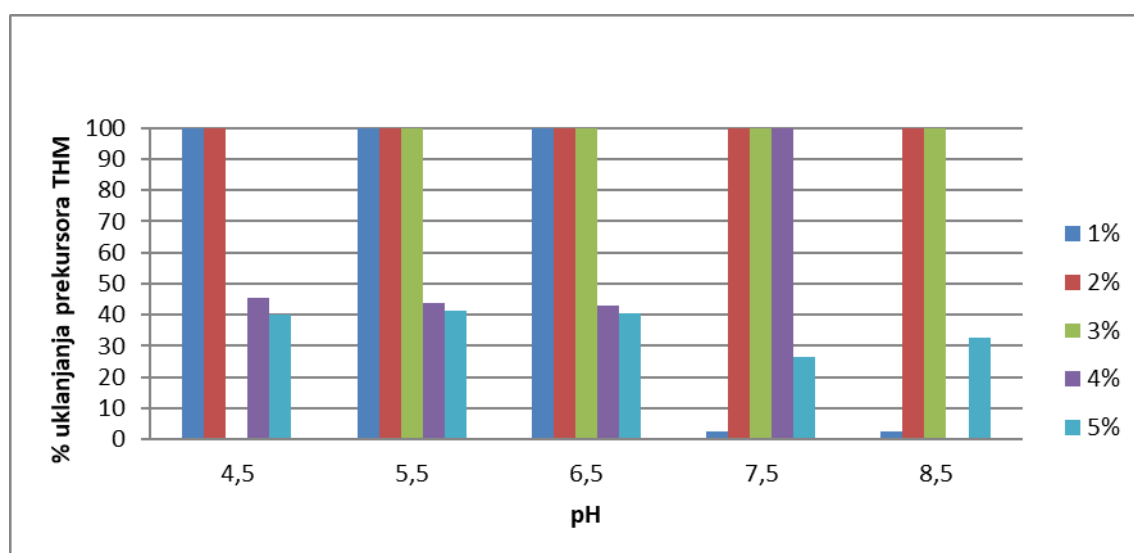
4.7.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu



Slika 33 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

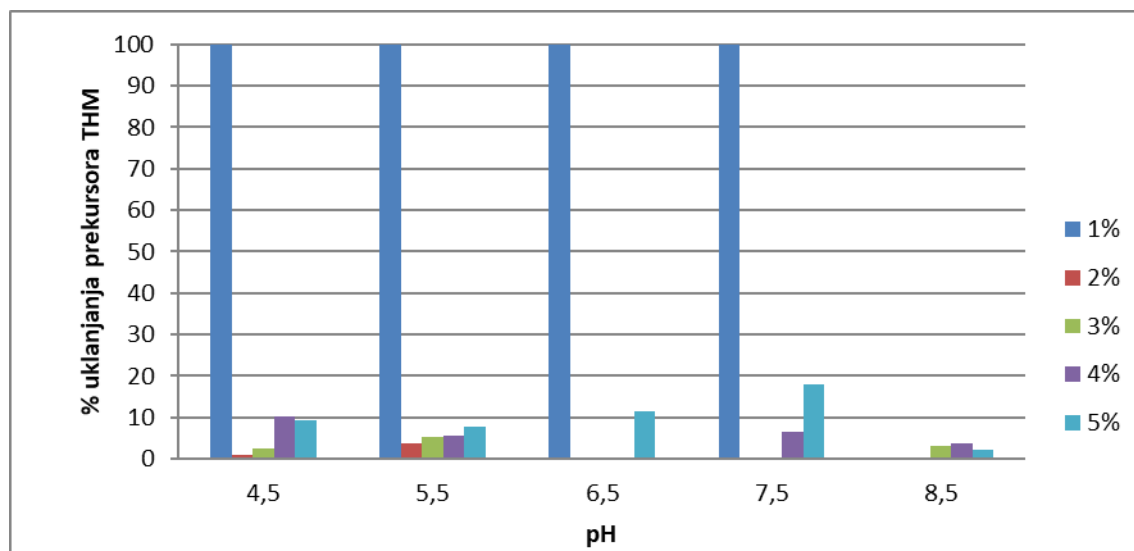


Slika 34 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak i aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

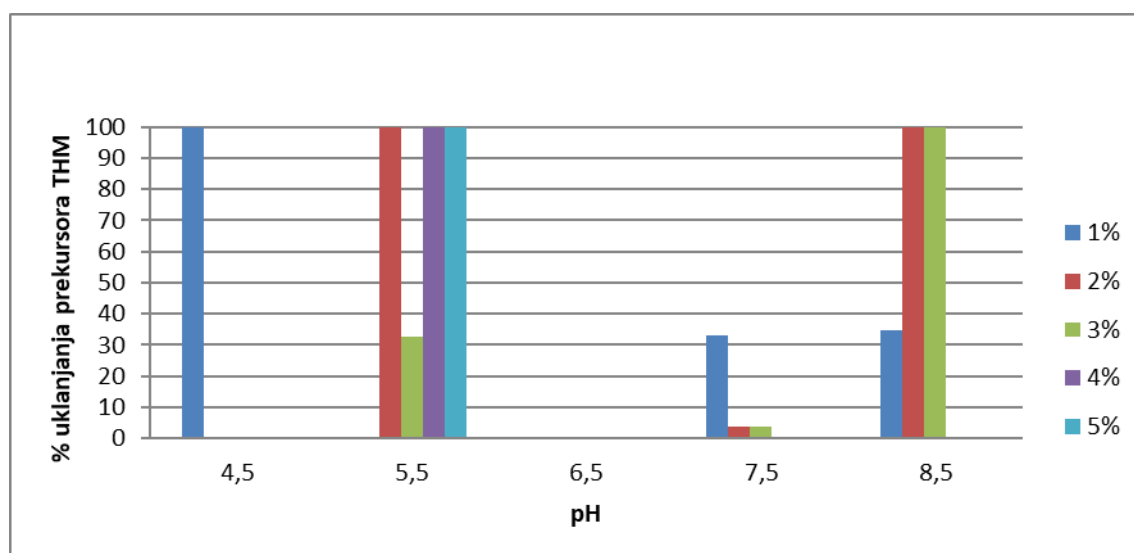


Slika 35 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak i aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

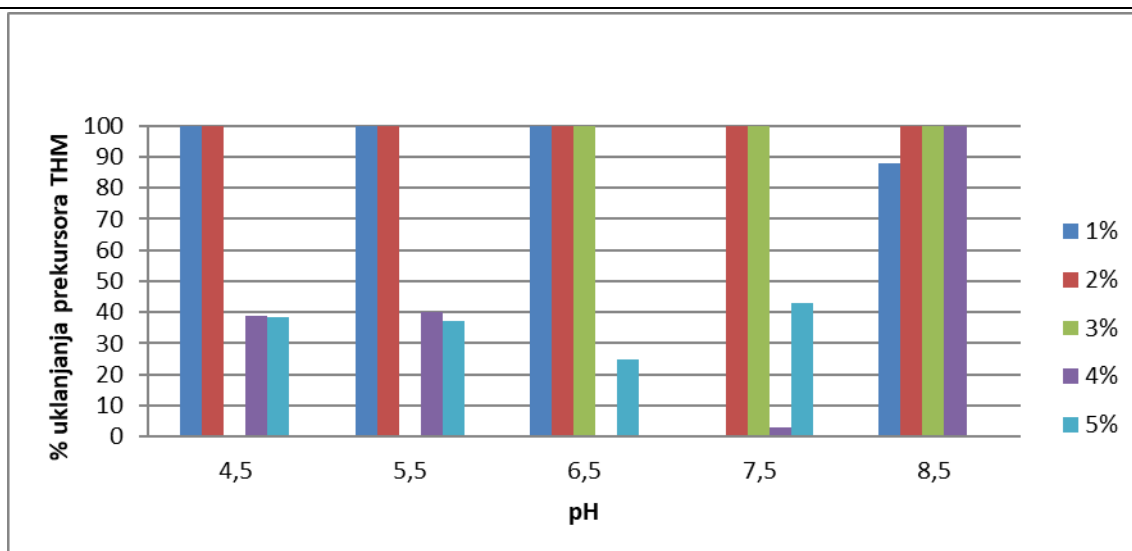
4.7.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu



Slika 36 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak i aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

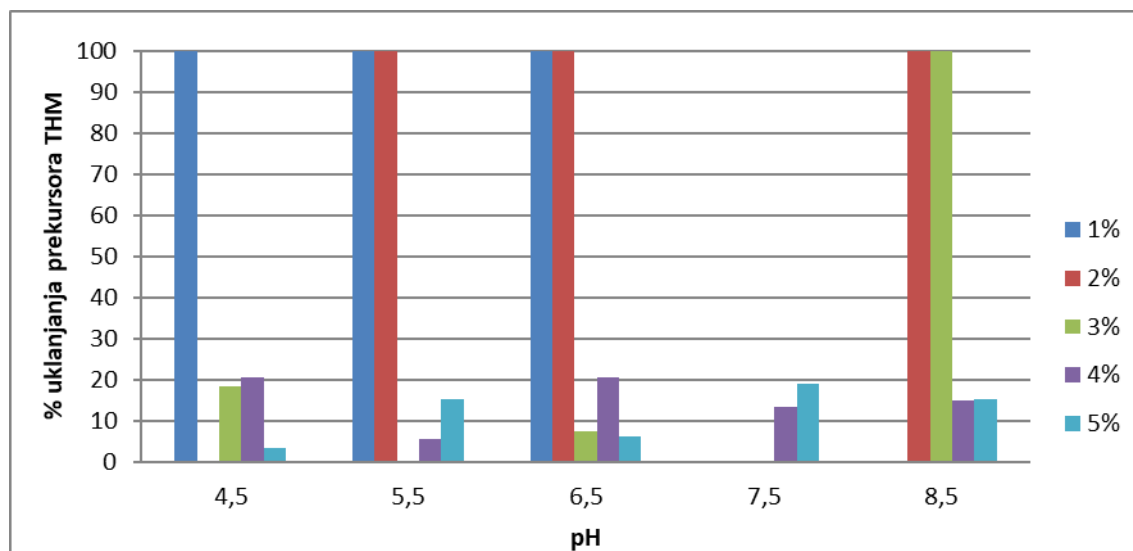


Slika 37 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

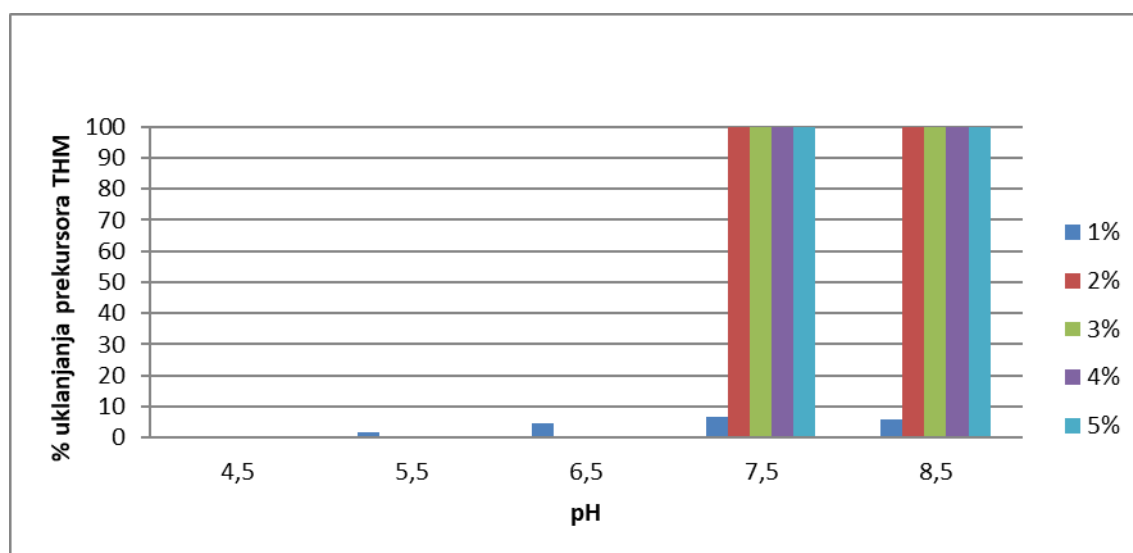


Slika 38 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

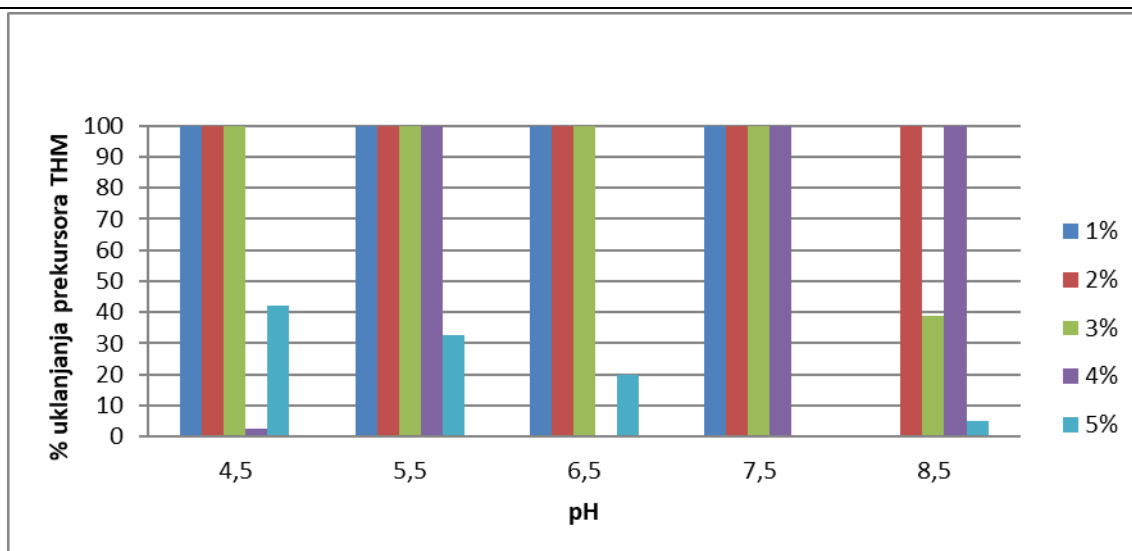
4.7.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu



Slika 39 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) kloridom heksahidratom ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)



Slika 40 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)



Slika 41 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu ($V_{\text{uz}} = 1 \text{ L}$, $V_{1\% \text{ KMnO}_4} = 0,1 \text{ ml}$, $m_{\text{AU}} = 1 \text{ g}$)

4.8. KORELACIJSKA MATRICA S PRIPADAJUĆIM PEARSONOVIM KOEFICIJENTIMA

Podaci dobiveni ispitivanjem učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom statistički su obrađeni. Statistička obrada podataka izvedena je pri razini značajnosti $p \leq 0,05$, uporabom statističkog softvera Statistica 12.

U **Tablicama 58 – 117** prikazane su vrijednosti koeficijenata korelacija (r_p) za različite koagulanate i njihove koncentracije (1 – 5%) u modelnim otopinama huminske kiseline, s i bez predoksidacije kalijevim permanganatom, te s i bez dodatka aktivnog ugljena (granuliranog i u prahu). Izračunate su vrijednosti Pearsonovog koeficijenta za različite koagulanate i njihove koncentracije s obzirom na postignutu učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom.

4.8.1. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom

Tablica 58 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	25,5450	11,5385	1,0000	0,7957	0,6499
1% Fe(SO ₄) ₃	58,1200	8,5990	0,7957	1,0000	0,8895
1% FeSO ₄	-2,9800	17,3409	0,6499	0,8895	1,0000

Tablica 59 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	35,6146	15,3356	1,0000	0,9735	0,7294
2% Fe(SO ₄) ₃	48,6062	10,4948	0,9735	1,0000	0,8429
2% FeSO ₄	-7,8397	20,7105	0,7294	0,8429	1,0000

4. Rezultati

Tablica 60 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	38,4335	17,3472	1,0000	0,9846	0,9612
3% Fe(SO ₄) ₃	42,0773	13,0193	0,9846	1,0000	0,9845
3% FeSO ₄	1,3898	20,3408	0,9612	0,9845	1,0000

Tablica 61 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	38,6788	15,1262	1,0000	0,9649	0,8402
4% Fe(SO ₄) ₃	36,5346	12,7025	0,9649	1,0000	0,9252
4% FeSO ₄	-3,6459	20,8046	0,8402	0,9252	1,0000

Tablica 62 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	31,3785	15,1736	1,0000	0,9502	0,6701
5% Fe(SO ₄) ₃	32,8869	14,5086	0,9502	1,0000	0,8163
5% FeSO ₄	-0,1484	30,5869	0,6701	0,8163	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom

Tablica 63 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	21,7196	8,4240	1,0000	-0,7276	-0,1016
1% Fe(SO ₄) ₃	12,5060	39,2656	-0,7276	1,0000	0,6525
1% FeSO ₄	2,3939	4,4340	-0,1016	0,6525	1,0000

4. Rezultati

Tablica 64 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	16,0537	6,7375	1,0000	-0,5308	-0,7220
2% Fe(SO ₄) ₃	55,1614	4,3815	-0,5308	1,0000	0,2458
2% FeSO ₄	7,1214	3,6739	-0,7220	0,2458	1,0000

Tablica 65 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	19,3563	9,0556	1,0000	-0,8621	-0,7115
3% Fe(SO ₄) ₃	46,7720	3,4338	-0,8621	1,0000	0,7866
3% FeSO ₄	7,5922	5,1053	-0,7115	0,7866	1,0000

Tablica 66 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	17,0193	13,4961	1,0000	-0,9065	-0,1730
4% Fe(SO ₄) ₃	39,4643	1,3691	-0,9065	1,0000	0,5226
4% FeSO ₄	6,7343	5,8200	-0,1730	0,5226	1,0000

Tablica 67 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	6,4836	23,0498	1,0000	-0,7493	-0,2903
5% Fe(SO ₄) ₃	34,8643	0,9716	-0,7493	1,0000	-0,0930
5% FeSO ₄	6,3137	6,0277	-0,2903	-0,0930	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom

Tablica 68 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	-77,1604	451,7549	1,0000	0,4679	0,0634
1% Fe(SO ₄) ₃	29,3001	11,8775	0,4679	1,0000	0,1445
1% FeSO ₄	6,9287	7,8380	0,0634	0,1445	1,0000

Tablica 69 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	18,0469	12,7276	1,0000	0,0177	-0,5658
2% Fe(SO ₄) ₃	33,5829	6,3685	0,0177	1,0000	-0,0346
2% FeSO ₄	7,8466	8,5432	-0,5658	-0,0346	1,0000

Tablica 70 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	16,6950	14,3114	1,0000	0,0221	-0,5537
3% Fe(SO ₄) ₃	35,3262	3,5908	0,0221	1,0000	-0,2745
3% FeSO ₄	9,2620	9,4502	-0,5537	-0,2745	1,0000

Tablica 71 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	11,9849	15,1138	1,0000	-0,1886	-0,5846
4% Fe(SO ₄) ₃	35,5122	1,8972	-0,1886	1,0000	0,2252
4% FeSO ₄	9,8034	10,6842	-0,5846	0,2252	1,0000

Tablica 72 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5%

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	3,7334	15,1048	1,0000	-0,2972	-0,7442
5% Fe(SO ₄) ₃	34,8233	1,2891	-0,2972	1,0000	0,2704
5% FeSO ₄	10,2276	13,5612	-0,7442	0,2704	1,0000

4.8.2. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Tablica 73 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	34,1587	17,9686	1,0000	-0,0339	0,4177
1% Fe(SO ₄) ₃	44,2593	15,8151	-0,0339	1,0000	-0,1842
1% FeSO ₄	47,7779	31,0291	0,4177	-0,1842	1,0000

4. Rezultati

Tablica 74 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	38,1256	17,6849	1,0000	0,2676	0,2681
2% Fe(SO ₄) ₃	40,6395	14,8080	0,2676	1,0000	0,0762
2% FeSO ₄	55,3112	29,2176	0,2681	0,0762	1,0000

Tablica 75 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	38,7357	19,8940	1,0000	0,2768	0,3362
3% Fe(SO ₄) ₃	38,4731	15,0541	0,2768	1,0000	0,0768
3% FeSO ₄	54,2802	28,2517	0,3362	0,0768	1,0000

Tablica 76 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	39,1886	23,9875	1,0000	0,3034	0,3980
4% Fe(SO ₄) ₃	34,6775	16,4291	0,3034	1,0000	0,1560
4% FeSO ₄	53,7021	27,7122	0,3980	0,1560	1,0000

4. Rezultati

Tablica 77 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	39,1886	23,9875	1,0000	0,3034	0,3980
5% Fe(SO ₄) ₃	34,6775	16,4291	0,3034	1,0000	0,1560
5% FeSO ₄	53,7021	27,7122	0,3980	0,1560	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Tablica 78 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	11,5276	15,5518	1,0000	-0,3151	-0,0547
1% Fe(SO ₄) ₃	43,6953	14,0509	-0,3151	1,0000	0,0533
1% FeSO ₄	-23,8948	179,7269	-0,0547	0,0533	1,0000

Tablica 79 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	10,6391	16,6222	1,0000	-0,2343	-0,0651
2% Fe(SO ₄) ₃	42,5518	5,5903	-0,2343	1,0000	0,1058
2% FeSO ₄	-30,4233	201,4314	-0,0651	0,1058	1,0000

4. Rezultati

Tablica 80 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	12,1618	15,4327	1,0000	0,1450	-0,0376
3% Fe(SO ₄) ₃	40,6611	4,2080	0,1450	1,0000	0,0233
3% FeSO ₄	-46,0430	232,3244	-0,0376	0,0233	1,0000

Tablica 81 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	12,7294	16,1625	1,0000	0,2939	-0,0229
4% Fe(SO ₄) ₃	38,3675	2,9693	0,2939	1,0000	-0,2381
4% FeSO ₄	-76,9605	284,1308	-0,0229	-0,2381	1,0000

Tablica 82 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	12,9173	19,0625	1,0000	0,6207	-0,8381
5% Fe(SO ₄) ₃	36,0013	2,2292	0,6207	1,0000	-0,9031
5% FeSO ₄	13,7257	9,0041	-0,8381	-0,9031	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Tablica 83 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	13,0402	18,0863	1,0000	0,7535	0,0902
1% Fe(SO ₄) ₃	30,6030	12,1570	0,7535	1,0000	0,1477
1% FeSO ₄	12,8914	10,8973	0,0902	0,1477	1,0000

Tablica 84 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	18,9686	11,3554	1,0000	0,2702	-0,3680
2% Fe(SO ₄) ₃	35,2265	6,9844	0,2702	1,0000	-0,3799
2% FeSO ₄	15,1059	11,1407	-0,3680	-0,3799	1,0000

Tablica 85 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	19,1657	12,4977	1,0000	0,1425	-0,3036
3% Fe(SO ₄) ₃	36,8416	3,3367	0,1425	1,0000	-0,4658
3% FeSO ₄	15,4932	9,9592	-0,3036	-0,4658	1,0000

4. Rezultati

Tablica 86 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	15,3316	13,1880	1,0000	-0,2960	-0,3312
4% Fe(SO ₄) ₃	35,8702	2,0402	-0,2960	1,0000	-0,1808
4% FeSO ₄	15,9731	10,6717	-0,3312	-0,1808	1,0000

Tablica 87 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	14,8105	12,1288	1,0000	-0,5774	0,0267
5% Fe(SO ₄) ₃	35,0852	0,3262	-0,5774	1,0000	-0,7880
5% FeSO ₄	16,7180	12,3131	0,0267	-0,7880	1,0000

4.8.3. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Tablica 88 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	19,4240	59,1300	1,0000	-0,1208	-0,3646
1% Fe(SO ₄) ₃	47,1594	10,9360	-0,1208	1,0000	-0,0528
1% FeSO ₄	-3,7404	156,6249	-0,3646	-0,0528	1,0000

Tablica 89 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	23,7167	65,2761	1,0000	-0,0032	-0,3511
2% Fe(SO ₄) ₃	42,7931	7,1191	-0,0032	1,0000	-0,2815
2% FeSO ₄	-13,9997	173,3387	-0,3511	-0,2815	1,0000

4. Rezultati

Tablica 90 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	17,0513	72,6835	1,0000	-0,2772	-0,2514
3% Fe(SO ₄) ₃	39,5408	4,7954	-0,2772	1,0000	0,0893
3% FeSO ₄	22,0441	149,5591	-0,2514	0,0893	1,0000

Tablica 91 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	35,9315	24,4586	1,0000	0,2166	-0,5834
4% Fe(SO ₄) ₃	36,7212	1,8820	0,2166	1,0000	-0,1319
4% FeSO ₄	2,0853	180,6742	-0,5834	-0,1319	1,0000

Tablica 92 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	34,0827	26,4408	1,0000	0,6464	0,6376
5% Fe(SO ₄) ₃	35,2849	1,1960	0,6464	1,0000	0,3941
5% FeSO ₄	49,9799	13,5283	0,6376	0,3941	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Tablica 93 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	2,0117	34,2519	1,0000	0,1920	-0,4718
1% Fe(SO ₄) ₃	48,1269	13,8086	0,1920	1,0000	0,1347
1% FeSO ₄	15,9706	15,0575	-0,4718	0,1347	1,0000

Tablica 94 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	9,9557	13,9753	1,0000	0,4786	-0,0247
2% Fe(SO ₄) ₃	45,7438	6,9285	0,4786	1,0000	0,4277
2% FeSO ₄	15,5908	13,6729	-0,0247	0,4277	1,0000

Tablica 95 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	7,4619	15,3603	1,0000	0,3874	-0,1392
3% Fe(SO ₄) ₃	42,7588	5,0296	0,3874	1,0000	0,3332
3% FeSO ₄	13,2214	12,1652	-0,1392	0,3332	1,0000

4. Rezultati

Tablica 96 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	3,7432	17,0568	1,0000	0,2201	-0,2535
4% Fe(SO ₄) ₃	39,6729	2,1360	0,2201	1,0000	0,3721
4% FeSO ₄	11,8542	12,1974	-0,2535	0,3721	1,0000

Tablica 97 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	0,0568	21,6078	1,0000	0,1149	-0,2467
5% Fe(SO ₄) ₃	37,6646	0,3693	0,1149	1,0000	-0,0594
5% FeSO ₄	8,1146	7,9127	-0,2467	-0,0594	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Tablica 98 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	7,2638	8,8414	1,0000	-0,0059	0,2013
1% Fe(SO ₄) ₃	-12,4037	194,6312	-0,0059	1,0000	0,3199
1% FeSO ₄	-0,0392	6,1588	0,2013	0,3199	1,0000

4. Rezultati

Tablica 99 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	9,0137	8,9018	1,0000	0,0147	0,2290
2% Fe(SO ₄) ₃	-18,8721	216,8678	0,0147	1,0000	0,3316
2% FeSO ₄	-0,1718	6,6364	0,2290	0,3316	1,0000

Tablica 100 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	8,4429	10,2424	1,0000	0,0064	0,2329
3% Fe(SO ₄) ₃	36,6583	6,5806	0,0064	1,0000	0,5609
3% FeSO ₄	0,0644	7,2379	0,2329	0,5609	1,0000

Tablica 101 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	5,9532	11,6778	1,0000	-0,0006	0,3590
4% Fe(SO ₄) ₃	37,6461	3,5207	-0,0006	1,0000	0,6097
4% FeSO ₄	1,3812	6,7792	0,3590	0,6097	1,0000

Tablica 102 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	5,9532	11,6778	1,0000	-0,0006	0,3590
5% Fe(SO ₄) ₃	37,6461	3,5207	-0,0006	1,0000	0,6097
5% FeSO ₄	1,3812	6,7792	0,3590	0,6097	1,0000

4.8.4. Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Tablica 103 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	17,2471	27,3143	1,0000	0,2911	-0,0321
1% Fe(SO ₄) ₃	63,3197	42,3242	0,2911	1,0000	0,0118
1% FeSO ₄	43,9045	29,6090	-0,0321	0,0118	1,0000

4. Rezultati

Tablica 104 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	10,7605	24,1922	1,0000	0,2175	0,1843
2% Fe(SO ₄) ₃	63,8855	40,7725	0,2175	1,0000	0,1756
2% FeSO ₄	43,7550	21,3312	0,1843	0,1756	1,0000

Tablica 105 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	6,2225	12,9625	1,0000	0,1088	0,0060
3% Fe(SO ₄) ₃	51,8474	40,4355	0,1088	1,0000	0,2277
3% FeSO ₄	43,3093	20,0146	0,0060	0,2277	1,0000

Tablica 106 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	7,4558	12,5737	1,0000	-0,1240	-0,2225
4% Fe(SO ₄) ₃	39,1029	29,3351	-0,1240	1,0000	-0,3203
4% FeSO ₄	38,0433	18,8218	-0,2225	-0,3203	1,0000

4. Rezultati

Tablica 107 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **5 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	6,4137	14,4438	1,0000	-0,5815	0,1913
5% Fe(SO ₄) ₃	36,1949	6,4066	-0,5815	1,0000	-0,0620
5% FeSO ₄	48,0701	11,1250	0,1913	-0,0620	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Tablica 108 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	-2,4780	76,3811	1,0000	-0,0472	-0,2428
1% Fe(SO ₄) ₃	-58,2030	518,0819	-0,0472	1,0000	-0,1044
1% FeSO ₄	-118,3610	321,7325	-0,2428	-0,1044	1,0000

Tablica 109 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	-14,9725	60,3853	1,0000	-0,1126	-0,1341
2% Fe(SO ₄) ₃	-87,7812	577,0642	-0,1126	1,0000	-0,0879
2% FeSO ₄	-94,1087	307,3404	-0,1341	-0,0879	1,0000

4. Rezultati

Tablica 110 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	5,2640	5,5772	1,0000	0,0283	-0,2119
3% Fe(SO ₄) ₃	-150,3750	659,6525	0,0283	1,0000	-0,1253
3% FeSO ₄	-121,6310	345,3334	-0,2119	-0,1253	1,0000

Tablica 111 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	7,0280	5,8726	1,0000	0,6358	-0,1120
4% Fe(SO ₄) ₃	13,6280	66,5582	0,6358	1,0000	-0,1152
4% FeSO ₄	-188,9400	411,0663	-0,1120	-0,1152	1,0000

Tablica 112 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **10 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	9,6806	5,6818	1,0000	0,7642	0,5197
5% Fe(SO ₄) ₃	20,2125	35,8312	0,7642	1,0000	0,9006
5% FeSO ₄	-65,9931	142,0417	0,5197	0,9006	1,0000

Statistička obrada podataka učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Tablica 113 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	1% FeCl ₃	1% Fe(SO ₄) ₃	1% FeSO ₄
1% FeCl ₃	-23,5878	206,3001	1,0000	-0,0660	0,1566
1% Fe(SO ₄) ₃	39,0382	144,6803	-0,0660	1,0000	0,0705
1% FeSO ₄	17,2267	59,6893	0,1566	0,0705	1,0000

Tablica 114 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 2% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	2% FeCl ₃	2% Fe(SO ₄) ₃	2% FeSO ₄
2% FeCl ₃	-31,0493	223,4696	1,0000	-0,1092	0,1823
2% Fe(SO ₄) ₃	29,7673	159,3373	-0,1092	1,0000	0,0933
2% FeSO ₄	21,1298	66,4029	0,1823	0,0933	1,0000

Tablica 115 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	3% FeCl ₃	3% Fe(SO ₄) ₃	3% FeSO ₄
3% FeCl ₃	9,1422	37,6644	1,0000	-0,1841	0,2272
3% Fe(SO ₄) ₃	6,3564	179,1836	-0,1841	1,0000	0,1115
3% FeSO ₄	21,1230	67,0268	0,2272	0,1115	1,0000

4. Rezultati

Tablica 116 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 4% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	4% FeCl ₃	4% Fe(SO ₄) ₃	4% FeSO ₄
4% FeCl ₃	13,4104	6,2970	1,0000	-0,5136	0,2710
4% Fe(SO ₄) ₃	-34,3579	209,9685	-0,5136	1,0000	0,1964
4% FeSO ₄	22,1746	67,2923	0,2710	0,1964	1,0000

Tablica 117 Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije **20 mg/L** koagulacijom sa željezovim koagulantima koncentracije 5% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Koagulant	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	5% FeCl ₃	5% Fe(SO ₄) ₃	5% FeSO ₄
5% FeCl ₃	11,8032	6,6909	1,0000	-0,6549	0,7429
5% Fe(SO ₄) ₃	-10,5682	80,7479	-0,6549	1,0000	-0,7201
5% FeSO ₄	24,7620	68,8632	0,7429	-0,7201	1,0000

5. RASPRAVA

Republika Hrvatska ima značajne zalihe podzemnih i površinskih voda koje se primjenom pojedinih tehnoloških postupaka mogu dovesti u stanje kakvoće vode za ljudsku potrošnju. Podzemne vode čine 12% od ukupnih količina vode u Hrvatskoj, a 90% javne vodoopskrbe u Hrvatskoj koristi podzemnu vodu kao glavni izvor vode za ljudsku potrošnju (Pekaš i Čupić, 2007.).

Vodoopskrbni sustav Slavenskog Broda, kao i vodoopskrbni sustav Osijeka, za potrebe javne vodoopskrbe crpi vodu iz podzemnih izvorišta te je nakon prerade distribuira potrošačima. Uz izvorište podzemne vode, u slučaju potrebe, vodoopskrbni sustav Osijeka može se vodom snabdijevati i iz rijeke Drave što ga čini jedinstvenim primjerom u Hrvatskoj.

No, iako se koriste kao glavni izvori vode za vodoopskrbu, podzemne vode istočne Hrvatske karakteristične su po povišenim koncentracijama arsena, željeza, mangana, organskih tvari i amonijaka te visokim vrijednostima boje i mutnoće (Nađ, 2015.).

Plitki podzemni vodonosnici su izloženi antropogenom zagađenju stoga kakvoća vode zahvaćena iz takovih izvora često može biti promjenjiva. Dublji vodonosnici zaštićeni od površinskih onečišćenja nepropusnim slojevima te kemijski sastav podzemnih voda iz dubljih vodonosnika najčešće je uvjetovan geološkim sastavom tla. Kako se voda za vodoopskrbu u istočnoj Hrvatskoj najčešće crpi iz dubljih vodonosnika, prirodne organske tvari prisutne u podzemnim vodama ovog područja najčešće su prirodnog podrijetla (Kalajdžić, 2012.). Analizama je utvrđeno da se koncentracije prirodnih organskih tvari u podzemnim i površinski vodama Slavenskog Broda i Osijeka, izražena kao DOC, kreće su u rasponu od 2,792 do 4,177 mg /L.

Prisutnost prirodnih organskih tvari se u posljednja dva desetljeća povećala i u površinskim i u podzemnim vodama uslijed klimatskih promjena i poremećaja hidrološkog ciklusa. Pojava prirodnih organskih tvari u povećanim koncentracijama u podzemnim i površinskim vodama narušava organoleptička svojstva vode te povećava potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava te produžuje vrijeme prerade vode (Matilainen i Sillanpaa, 2010.). No, najznačajniji problem procesa prerade vode s visokim udjelom prirodnih organskih tvari predstavlja nastanak kancerogenih trihalometana tijekom dezinfekcije vode klorom ili spojevima na bazi klora (Tseng i sur., 2012.).

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj oksidacije na učinak uklanjanja prekursora trihalometana iz vode metodom koagulacije i flokulacije. Učinkovitost oksidacije prekursora trihalometana ispitala se u ovisnosti o vrsti i koncentraciji oksidacijskog sredstva, vremenu kontakta oksidansa i prekursora, pH vrijednosti vode te početnoj koncentraciji i vrsti izvora prekursora. Kao izvori prekursora trihalometana koristile su se modelne otopine huminske kiseline

različitih koncentracija, prirodne površinske vode jezera Petnja i rijeke Drave te podzemne vode grada Slavenskog Broda i Osijeka. Oksidacija prekursora provela se otopinom kalijeva permanganata i ozonom. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitana je i u ovisnosti o tri vrste željezovih koagulanata te u ovisnosti o naknadnom doziranju praškastog ili granuliranog aktivnog ugljena u modelnim otopinama huminske kiseline.

Metoda UV apsorbancije je brza, jednostavna i nije potrebna komplicirana oprema niti kemijski reagensi za kvantifikaciju prirodne organske tvari. Albrektienè i sur. (2012.) u svom radu navode da koeficijent određivanja između TOC-a i UV_{254} iznosi 0,94, a između COD_{Mn} i UV_{254} 0,88 te se UV_{254} metoda može uspješno primijeniti u praksi kao alternativa za standardne metode koje su se do sada koristile za određivanje prirodnih organskih tvari (Albrektienè i sur., 2012.).

5.1. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U MODELNIM OTOPINAMA HUMINSKE KISELINE

5.1.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 1 mg/L

Kalijev permanganat, uz preparate na bazi klora, jedan je od najčešće korištenih oksidacijskih sredstava u procesima obrade vode za ljudsku potrošnju čija učinkovitost, odnosno brzina reakcije oksidacije nepoželjnih sastojaka vode prije svega ovisi o pH vrijednosti vode. Naime, reakcija oksidacije se brže odvija ukoliko je pH vrijednost vode viša jer viša pH vrijednost ubrzava redukciju permanganata. Doziranjem kalijeva permanganata u vodu, dolazi do prijenosa elektrona pri čemu se permanganat reducira do netopljivog manganova dioksida (Habuda-Stanić i sur., 2017.). Kalijev permanganat je učinkovit pri velikom rasponu pH i kontrolira nastanak trihalometana i drugih dezinfekcijskih nusprodukata za razliku od nekih drugih oksidansa (Fayad i sur., 2013.). Kalijev permanganat oksidira velik broj organskih spojeva pri pH vrijednosti od 4 do 9. Korištenjem se može smanjiti koncentracija prirodnih organskih tvari (EPA, 1999.).

UV spektroskopija može dati određene informacije o strukturi organske tvari prisutne u vodi. Apsorbancija UV svjetlosti ovisi o elektronskoj strukturi molekule. UV spektar ukazuje na

prisutnost određenih veza u molekuli. Pri UV apsorbanciji 200-380 nm, konjugirane veze (kao što su one u aromatskim molekulama) općenito imaju najveću apsorbanciju, dok druge elektroničke strukture ne apsorbiraju u ovom dijelu UV područja. Prednost strukturne selektivnosti UV apsorbancije je da se karakteristična obilježja ili raspored vezivanja mogu prepoznati u molekulama različite složenosti (Weishaar i sur., 2003.).

Učinkovitost procesa oksidacije prekursora trihalometana praćena je mjerenjem apsorbancija A_{254} i A_{203} dok je smanjenje potencijala nastanka trihalometana izraženo omjerom navedenih vrijednosti jer apsorbancija A_{250}/A_{365} korelira s potencijalom nastanka trihalometana (THMFP). Omjer apsorbancija A_{250}/A_{365} je pokazatelj molekularne mase i aromatičnosti prirodnih organskih tvari prisutnih u vodi, a povećanje vrijednosti ovog parametra tijekom procesa obrade vode ukazuje na razgradnju organskih tvari velike molekularne mase na spojeve manje molekularne mase (Kalajdžić, 2012.).

Smanjenje potencijala nastanka trihalometana, odnosno omjera apsorbancija A_{254}/A_{203} ispitana je u ovisnosti o vremenu oksidacije, odnosno vremenu kontakta oksidacijskog sredstva i huminske kiseline ili u vodi prisutnih organskih tvari, koncentraciji otopine kalijeva permanganata i pH vrijednosti medija. Pri tome je koncentracija huminske kiseline u modelnim otopinama iznosila 1, 5, 10 i 20 mg/L, a prije početka ispitivanja otopinama je podešen pH na sljedeće vrijednosti: 4,5; 5,5; 6,5; 7,0; 7,5 i 8,0. Potom su kroz tri serije dozirane tri različite koncentracije otopine kalijeva permanganata: 1; 1,5 i 2%. Učinkovitost procesa izražena je % smanjenja omjera apsorbancija A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 9 – 32**.

Utjecaj vremena na oksidaciju prekursora trihalometana u modelnim otopinama koncentracije **1 mg/L** različitim koncentracijama kalijeva permanganata i pri različitim pH vrijednostima prikazan je u **Tablicama 9 – 14**.

Pri pH 4,5 smanjenje nastanka potencijala trihalometana bilo je između 29,11 i 66,83%. Najveća vrijednost smanjenja THMFP (66,83%) postignuta je nakon pet minuta pri dodavanju 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, a nakon toga se smanjivala do 52,63%. Vrijednosti postignute dodavanjem 2%-tne otopine kalijeva permanganata bile su nešto niže, od 57,89 do 41,76% i također su se s odmakom vremena smanjivale. Prilikom dodavanja 1%-tne otopine kalijeva permanganata, vrijednosti su bile najniže na početku procesa oksidacije (29,11%), a nakon 30 minuta postignuta je učinkovitost smanjenja THMFP od 50,46% (**Tablica 9**).

Pri pH 5,5 vrijednosti smanjenja THMFP su se kretale od 18,20 do 56,71%. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP (56,71%) postignuta je nakon pet minuta od dodavanja 1%-

tne otopine kalijeva permanganata, poslije čega je smanjenje THMFP opadalo do 38,78%. Vrijednosti postignute dodavanjem 2%-tne otopine kalijeva permanganata bile su nešto niže, od 47,09 do 38,57% i također su se s odmakom vremena smanjivale. Prilikom dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, vrijednosti su bile najviše na početku procesa oksidacije (33,82%) nakon čega su se smanjivale do 18,20% (**Tablica 10**).

Kod pH 6,5 smanjenje THMFP se kretalo od 8,51 do 34,06%. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP (34,06%) postignuta je pet minuta od dodavanja 1%-tne otopine kalijeva permanganata, poslije čega se smanjivala do 27,02%. Vrijednosti postignute dodavanjem 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata bile su nešto niže, od 15,48 do 19,82% i također su se s odmakom vremena smanjivale. Prilikom dodavanja 2%-tne otopine kalijeva permanganata, vrijednosti smanjenja THMFP su ponovno bile najviše na početku procesa oksidacije (16,63%) nakon čega su se smanjivale do 8,51% (**Tablica 11**).

Kod pH 7,0, vrijednosti smanjenja potencijala nastanka trihalometana bile su u rasponu od 2,78 do 24,79%. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP (24,79%) postignuta je 10 minuta od dodavanja 1%-tne otopine kalijeva permanganata, poslije čega se smanjivala do 20,90%. Vrijednosti postignute dodavanjem 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata bile su nešto niže, od 11,03 do 16,39%, i također su se s odmakom vremena smanjivale. Dodavanjem 2%-tne otopine kalijeva permanganata udjeli smanjenja potencijala nastanka trihalometana još su se značajnije smanjili i iznosili su od 2,78 do 6,71% (**Tablica 12**).

Pri pH 7,5, izmjerene vrijednosti smanjenja potencijala nastanka trihalometana bile su od 0,24 do 56,82%. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP (56,82%) postignuta je pet minuta od dodavanja 1%-tne otopine kalijeva permanganata, poslije čega se smanjenje THMFP reduciralo za 51,69%. Prilikom dodavanja 2%-tne otopine kalijeva permanganata, vrijednosti smanjenja THMFP su također bile najviše na početku procesa oksidacije iako u značajno manjem postotku, 13,69%. Daljnjim kontaktom oksidansa i otopine, udio smanjenja THMFP je opadao do 7,29%. Najniža učinkovitost dobivena je dodavanjem 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata pri čemu su vrijednosti smanjenja potencijala nastanka trihalometana bile od 0,24 do 7,67%. Vrijeme je i u ovom setu pokusam imalo značajan učinak na smanjenje potencijala nastanka trihalometana pri čemu iste na početku oksidacije bile više, a s odmakom vremena su se smanjivale (**Tablica 13**).

Pri pH 8,0 smanjenje potencijala nastanka trihalometana je značajno smanjeno. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP (34,97%) postignuta je, kao i u prethodnim setovima, nakon 5 minuta od dodavanja 1%-tne otopine oksidansa, poslije čega se učinkovitost smanjivala do 27,56%. Dodavanjem 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, vrijednosti su također bile

najviše na početku oksidacije (15,46%) nakon čega su se smanjivale do 10,45%. Najniže vrijednosti smanjenja THMFP zabilježene su pri dodavanju 2%-tne otopine kalijeva permanganata i to nakon 10 minuta, kada je smanjenje THMFP iznosilo svega 0,93%. Nakon navedenog vremena, smanjenje THMFP više nije zabilježeno (**Tablica 14**).

Iz navedenog se vidi da je na učinkovitost procesa oksidacije i smanjenje THMFP najznačajnije utjecala promjena pH vrijednosti, koncentracija oksidansa i vrijeme reakcije. Najviše vrijednosti smanjenja THMFP postignute su pri najnižoj pH vrijednosti (4,5), a povećanjem do 7,5 učinkovitost je opadala. Najbolji učinak oksidacije postignut je s 1,5%-tnom otopinom kalijeva permanganata pri pH 4,5 (**Tablica 9**), dok je pri svim drugim pH vrijednostima smanjenje THMFP bilo najučinkovitije pri dodavanju 1%-tne otopine kalijeva permanganata (**Tablice 10 - 14**).

Zhao i sur. (2018.) su ispitivali učinak doziranja kalijeva permanganata na učinkovitost uklanjanja NOM. Uočili su da u usporedbi s ozonom i klorom, kalijev permanganat ima slabiji oksidacijski učinak, no njegovom uporabom se znatno smanjuje nastanak trihalometana tijekom prerade vode za ljudsku potrošnju. Autori također navode da se oksidacijom mijenjaju svojstva NOM u vodi te da oksidacija kalijevim permanganatom uspješno smanjuje vrijednosti DOC i UV_{254} zbog razgradnje hidrofobne organske tvari, dok je uklanjanje neutralnih organskih tvari poboljšano uslijed adsorpcije intermedijera MnO_2 . Autori su ispitali i učinak oksidacije kalijevim permanganatom kod realnih uzoraka te su uočili da je oksidacija uzrokovala promijenu svojstava i smanjenje NOM u uzorcima jezerske vode (Zhao i sur., 2018.).

Golea i sur. (2017.) su u svom radu zaključili da UV_{254} nudi prihvatljive procjene DBPFP-a i za sirovu i za obrađenu vodu, iako sa smanjenom preciznošću za obrađenu vodu (Golea i sur., 2017.).

Edzwald i sur. (1985.) su ispitivali sirovu vodu iz rijeke Grasse i akumulacije Glenmore. U svom istraživanju navode da je UV_{254} izvrstan surogat za procjenu koncentracije ukupnog organskog ugljika i prekursora THM u uzorcima vode. Aromatski organski spojevi ili oni koji imaju konjugirane dvostruke veze, apsorbiraju svjetlost u području ultraljubičaste (UV) valne duljine. UV apsorbancija je dobra tehnika za mjerenje prisutnosti prirodne organske tvari, kao što su huminske tvari, jer sadrže aromatske dijelove i dominantan su oblik organske tvari u prirodnim vodama. Huminske tvari u vodi nemaju karakteristične UV spektre, a apsorbancija se općenito smanjuje s povećanjem valne duljine (Edzwald i sur., 1985.).

5.1.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L

U modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije **5 mg/L**, dodatak otopine kalijeva permanganata u koncentraciji 1; 1,5 i 2% nije bio učinkovit kao kod modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 1 mg/L. Najviša vrijednost učinkovitosti od 22,66% zabilježena je pri pH 7,5 i uz dodatak 1,5%-tne otopine kalijevog permanganata (**Tablica 19**).

Pri pH 4,5 vrijednosti učinkovitosti smanjenja THMFP su se kretale do najviše 19,56%. Najveća učinkovitost smanjenja (19,56%) postignuta je nakon pet minuta od dodavanja 2%-tne otopine kalijeva permanganata, a nakon 20 minuta reakcije, smanjenje THMFP više nije zabilježeno.

Najniže vrijednosti smanjenja THMFP zabilježene su pri dodavanju 1%-tne otopine kalijeva permanganata, najviše 11,63%, a do smanjenja THMFP je došlo tek nakon 20 minuta oksidacije. Prilikom dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata najviša vrijednosti smanjenja THMFP iznosila je 9,55% i zabilježena je na početku procesa oksidacije. U navedenom setu vrijeme je, uz neznatne oscilacije u vrijednosti smanjenja THMFP, također negativno utjecalo na oksidaciju huminske kiseline te nakon 25 minuta reakcije, smanjenja THMFP više nije bilo (0%), a izmjerene vrijednosti apsorbancija bile su više od početnih (**Tablica 15**).

Pri pH 5,5 najviša izmjerena vrijednost smanjenja THMFP bila je 14,23%, a postignuta je pet minuta nakon dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata (**Tablica 16**). Nakon toga se učinkovitost smanjenja THMFP, kao i u prethodnom seta pokusa, uz neznatne oscilacije, smanjivala. Slični rezultati su dobiveni i nakon dodavanja 1%-tne i 2%-tne otopine kalijeva permanganata. U **Tablici 16** su prikazane i vrijednosti smanjenja THMPF pri dodatku 1%-tne i 2%-tne otopine kalijeva permanganata. Smanjenje potencijala nastanka trihalometana zabilježeno je na početku procesa oksidacije, dok nakon 10 minuta smanjenja THMFP nije bilo, odnosno a izmjerene vrijednosti apsorbancija bile su više od početnih. Neznatno smanjenje THMFP (cca 7%) je ponovno zabilježeno između dvadesete i dvadeset i pete minute oksidacije (**Tablica 16**).

U **Tablici 17** prikazani su rezultati smanjenja THMFP u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri pH 6,5. Najviša vrijednost smanjenja THMFP iznosila 16,90%, a postignuta je pet minuta od dodavanja 2%-tne otopine kalijeva permanganata. Nakon navedenog vremena, vrijednost

zmanjenja THMFP je opadala do 8,60% (30 minuta reakcije). Dodatak 1%-tne otopine kalijeva permanganata imao je slab učinak na smanjenje THMFP (najviše 4,69%), a nakon 15 minuta smanjenje THMFP više nije zabilježeno, a izmjerene vrijednosti apsorbancija bile su više od početnih. Prilikom dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, vrijednosti smanjenja THMFP su oscilirale, ovisno o vremenu reakcije do najviše 10% (**Tablici 17**).

Oksidacijom otopina huminske kiseline pri pH 7,0 izmjerene vrijednosti smanjenja THMFP kretale su se do najviše 15,03%. Navedena najviša učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je pet minuta od dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, nakon čega su se, uz neznatne oscilacije, vrijednosti smanjenja THMFP smanjivale do približno 0%. Vrijednosti smanjenja THMFP postignute dodavanjem 2%-tne otopine kalijeva permanganata bile su također najviše na početku oksidacije (13,12%) nakon čega su se smanjivale. Najniža učinkovitost smanjenja THMFP pri pH 7,0 (6,28%) postignuta je dodatkom 1%-tne otopine kalijeva permanganata i zabilježena je na početku procesa oksidacije, dok se daljnjim tijekom vremena postotak smanjenja THMFP smanjivao (**Tablica 18**).

U **Tablici 19** prikazani su rezultati smanjenja THMFP u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L pri doziranju različitih koncentracija kalijeva permanganata i pH 7,5. Pri navedenoj pH vrijednosti THMFP je najviše smanjen za 22,66% i to nakon 25 minuta od dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata. Vrijednosti smanjenja THMFP postignuto dodavanjem 2%-tne otopine kalijeva permanganata bile su nešto niže, a kretale su se najviše do 16,14% na početku reakcije oksidacije. Postotak smanjenja se s vremenom smanjivao do 7,65%. Smanjene THMFP pri 7,5 i doziranju 1%-tne otopine kalijeva permanganata nije zabilježeno.

Tablica 20 prikazuje rezultate mjerenja apsorbancije i smanjenje potencijala nastanka THM pri doziranju različitih koncentracija kalijeva permanganata u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L pri pH 8,0. Najveće smanjenje THMFP od 19,38% postignuto je nakon 10 minuta od dodavanja 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata. Vrijednosti postignute dodavanjem 2%-tne otopine kalijeva permanganata bile su nešto niže, a kretale su se do najviše 15,70% na početku oksidacije te su daljnjim tijekom vremena opadale. Dodatkom 1%-tne oksidansa, kao i pri pH 7,5 smanjenje THMFP nije postignuto, odnosno izmjerene vrijednosti apsorbancija nakon dodatka otopina kalijeva permanganata bile su više od apsorbancija modelnih otopina huminske kiseline (**Tablice 19 i 20**).

5.1.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L

Smanjenje potencijala nastanka THM, ovisno o vremenu i pH vrijednosti, ispitan je i doziranjem otopina kalijeva permanganata u modelne otopine huminske kiseline koncentracije 10 mg/L. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je dodatkom 2%-tne otopine kalijeva permanganata pri svim ispitanim pH vrijednostima (**Tablice 21 – 26**) osim pri pH 5,5 kada smanjenje THMFP nije zabilježeno, odnosno nakon dodavanja oksidansa izmjerene apsorbancije bile su više od početnih vrijednosti (**Tablica 22**).

Najveća učinkovitost smanjenja THMFP u modelnim otopinama koncentracije 10 mg/L huminske kiseline (12,45%), postignuta je 5 minuta nakon doziranja 2%-tne otopine kalijevog permanganata pri pH 7,5 (**Tablica 25**).

Pri pH 4,5 smanjenje THMFP u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L postignuto je pri dodatku otopine kalijeva permanganata najviše koncentracije (2%), dok pri nižim koncentracijama oksidansa (1% i 1,5%) smanjenje THMFP nije zabilježeno. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP (8,61%) postignuta je na početku procesa oksidacije, nakon čega su izmjerene vrijednosti apsorbancije bile približno jednake ili veće od apsorbancije otopina huminske kiseline prije dodavanja oksidansa (**Tablica 21**).

U **Tablici 22** prikazani su rezultati mjerenja apsorbancija nakon doziranja otopina kalijeva permanganata (1%, 1,5% i 2%) u modelnu otopinu huminske kiseline koncentracije 10 mg/L pri pH 5,5. Smanjenje THMFP nije zabilježeno niti s jednom koncentracijom kalijeva permanganata, a sve izmjerene vrijednosti apsorbancija bile veće od izmjerenih vrijednosti apsorbancija početne modelne otopine huminske kiseline.

Oksidacijski učinak otopina kalijeva permanganata u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L i smanjenje THMFP pri pH 6,5 prikazan je u **Tablici 23**. Najveće smanjenje THMFP (11,05%) postignuto je pet minuta nakon dodavanja 2%-tne otopina kalijeva permanganata. Nakon navedenog vremena, vrijednosti smanjenja THMFP su opadale. Dodatkom otopina kalijeva permanganata pri pH 6,5 manje koncentracije (1% i 1,5%) smanjenje THMFP nije postignuto.

Oksidacija provedena u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L pri pH 7,0 prikazana je u **Tablici 24**. Najveće smanjenje THMFP od 6,32% postignuto je nakon 15 minuta od dodavanja 2%-tne otopina kalijeva permanganata. Dodatak otopine oksidansa u koncentraciji od 1% smanjio je THMPF do najviše 4,77% i to 5 minuta nakon doziranja

otopine. Izmjerene apsorbancije nakon navedenog vremena bile su više od početnih vrijednosti prije procesa oksidacije. Pri doziranju oksidansa u koncentraciji 1,5%, smanjenje THMFP nije zabilježeno. Doziranjem otopina oksidansa pri pH 7,5 postignuto je neznatno povećanje učinkovitosti smanjenja THMPF. Najveće smanjenje od 12,45% zabilježeno je pet minuta nakon dodavanja 2%-tne otopine KMnO_4 . Zabilježene vrijednosti smanjena THMPF postignute dodavanjem 1%-tne i 1,5%-tne otopine KMnO_4 bile su neznatne pri svim ispitanim vremenima (**Tablica 25**).

Oksidacijom provedenom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 10 mg/L pri pH 8,0, izmjerene vrijednosti apsorbancija i smanjenja THMFP bile su približnih vrijednosti dobivenih u prethodnom setu (do najviše 12,40%). Navedena najveća učinkovitost postignuta je nakon 10 minuta od dodavanja 2%-tne otopine KMnO_4 , nakon čega se učinkovitost smanjivala do kraja oksidacije. Dodatkom 1%-tne i 1,5%-tne otopine oksidansa, učinkovitost oksidacije bila je iznimno slaba s najvišim vrijednostima smanjenja THMFP od 4,23% i 5,14%. Navedene vrijednosti postignute su 10 minuta nakon od doziranja otopine oksidansa (**Tablica 26**).

Slaba učinkovitost smanjenja THMPF i porast mjerenih UV vrijednosti posljedica je cijepanja molekula huminske kiseline do kojih dolazi uslijed oksidativnog djelovanja kalijeva permanganata. Ispitujući mogućnost uklanjanja prirodnih organskih tvari iz uzoraka podzemne vode, Agbaba i sur. (2016.) navode da je tijekom oksidacije prirodnih organskih tvari uočen značajan porast količine polarnih molekula kao što su aldehidi i karboksilne kiseline. Primjenjujući različite oksidacijske postupke, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, autori navode da su izmjerene koncentracije nastalih aldehida nakon oksidacije bile i do osam puta veće od početne, dok se količina izmjerenih karboksilnih kiselina kod primjene pojedinih oksidacijskih reakcija povećala i do 34 puta. Statističkom obradom podataka uočili su značajnu korelaciju između količine nastalih karboksilnih kiselina i zabilježenih vrijednosti UV_{254} .

5.1.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom kalijevim permanganatom u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 20 mg/L

Povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama na 20 mg/L, dodatno je smanjilo učinkovitost oksidansa i smanjenje THMFP. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 7,97% postignuta je oksidacijom pri pH 7,5 i uz dodatak 2%-tne otopine kalijevog permanganata (**Tablica 31**). Pri svim drugim pH vrijednostima, dodatak oksidansa u

modelne otopine huminske kiseline koncentracije 20 mg/L neznatno je smanjio THMFP, neovisno o dužini vremena reakcije oksidacije (**Tablice 27- 32**). Nizak učinak smanjenja THMPF posljedica je visoke koncentracije huminske kiseline u modelnoj otopini.

Utjecaj koncentracije kalijeva permanganata na učinkovitost oksidacije u uvjetima visokih vrijednosti početnih koncentracija prirodnih organskih tvari, ispitali su Singer i sur. (1988.) te ZhiJun i Graham (2014.). Autori navode da je za učinkovitu oksidaciju visokih koncentracija prirodnih organskih nužna i proporcionalno viša koncentracija kalijeva permanganata. ZhiJun i Graham (2014.) su također objasnili i mehanizam uklanjanja prirodnih organskih tvari pri doziranju kalijeva permanganata. Autori navode da, osim promjena u strukturi i sastavu prirodnih organskih tvari, učinkovitost uklanjanja NOM-a pri doziranju kalijeva permanganata pospješuje i nastanak manganatnog iona (MnO_4^{2-}) koji daljnjom reakcijom hidrolize $KMnO_4$ u vodi tvori netopljivi manganov dioksid (MnO_2). Pri tome nastali manganov dioksid na NOM u vodi djelomično djeluje kao koagulant, odnosno adsorbent jer dodatno veže i taloži prirodne organske tvari. Autori također navode da tijekom doziranja kalijeva permanganata u vodu dolazi do niza i drugih kompleksnih interakcija između manganata i prirodnih organskih tvari koje dodatno ubrzavaju proces taloženja i poboljšavaju učinkovitost izdvajanja prirodnih organskih tvari iz vode.

Učinkovitost uklanjanja prirodnih organskih tvari iz vode primjenom naprednih oksidacijskih procesa (UV/H_2O_2 , TiO_2/UV , Fentonov proces) ispitana je više studija. Autori naglašavaju da je učinkovitost smanjenja udjela organskih tvari u vodi značajnija ukoliko se smanjenje prati mjerenjem UV_{254} nego mjerenjem DOC-a. Navedeno objašnjavaju činjenicom da se kromofori iz makromolekula prirodnih organskih tvar, koji se sastoje uglavnom od aromatskih prstenova velike molekularne mase, brzo razgrađuju u spojeve male molekularne mase. Matilainen i Sillanpaa (2010.) također ističu da navedeni međufazni fragmenti obično prolaze niz složenih reakcija prije mineralizacije te da, iako je udio NOM s hidrofobnim kiselinama smanjen, dolazi do određenog povećanja količine frakcija prirodnih organskih tvari s hidrofilnim i/ili hidrofilnim molekulama NOM koje nisu reaktivne pri nastanku trihalometana. Agbaba i sur. (2016.) također ističu da je niska učinkovitost uklanjanja ukupnog organskog ugljika (4–15%) iz podzemne vode primjenom različitih oksidacijskih postupaka (O_3/UV , H_2O_2/UV i $O_3/H_2O_2/UV$) posljedica reakcije NOM-a i oksidansa te nastanka polarnih aldehida i karboksilnih kiselina koje dodatno apsorbiraju UV_{254} te tako utječu na izmjerene vrijednosti apsorbancija, odnosno povećavajući njihove vrijednosti (Matilainen i Sillanpaa, 2010.).

5.2. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM KALIJEVIM PERMANGANATOM U REALNIM UZORCIMA

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom ispitan je pomoću četiri realna uzorka: (i) podzemne vode grada Slavenskog Broda (sirova voda prije prerade); (ii) podzemne vode grada Osijeka (sirova voda prije prerade); (iii) površinske vode jezera Petnja i (iv) površinske vode rijeke Drave. Učinkovitost smanjenja potencijala THMPF određena je nakon 5, 10, 15, 20, 25 i 30 minuta u realnim uzorcima vode. Ispitivanja su provedena s tri koncentracije otopine kalijeva permanganata (1; 1,5 i 2%) pri sljedećim pH vrijednostima: 6,5; 7,5 i 8,5. Otopine kalijevog permanganata pripremljene su postupkom opisanim u 3.2.5., a proces oksidacije proveden je postupkom opisanim u 3.2.11. Postotak smanjenja izračunat je prema jednadžbi u 3.2.13. Učinkovitost procesa praćena je izračunavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 33 – 44**.

5.2.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Slavenskog Broda

U uzorcima podzemne vode grada Slavenskog Broda, najveća učinkovitost smanjenja THMFP iznosila je 11,97% pri pH 8,5. Navedena učinkovitost postignuta je 30 minuta nakon dodatka 1%-tne otopine kalijeva permanganata.

Pri jednakoj pH vrijednosti, dodatkom 1,5%-tne otopine oksidansa postignuto je smanjenje THMFP od 10,55%, nakon čega je učinkovitost smanjenja opala. Dodatkom 2%-tnog oksidansa postignuto je najviše smanjenje THMFP od 7,43% (**Tablica 35**).

Oksidacijom pri pH 6,5 najveći učinak smanjenja THMFP (7,86%) postignut je pet minuta od dodatka 2%-tne otopine kalijeva permanganata, nakon čega su se vrijednosti smanjivale. Dodatkom 1%-tne i 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata smanjenje THMFP nije postignuto, a izmjerene vrijednosti apsorbancija bile su više od apsorbancija početnih modelnih otopina (**Tablica 33**).

Pri pH vrijednosti 7,5 učinkovitost smanjenja THMFP je bila najniža. Dodatkom otopina $KMnO_4$ ispitanih koncentracija, postignuta su neznatna smanjenja THMFP ili smanjenje THMFP nije zabilježeno (**Tablica 34**). Slaba učinkovitost smanjenja THMPF najvjerojatnije je

posljedica visokih koncentracija željeza, mangana i amonijaka u sirovoj vodi grada Slavenskog Broda (**Tablica 5**) te utroška značajnog udjela oksidansa za njihovu oksidaciju.

Utjecaj prisutnosti mangana u sirovoj vodi na učinkovitost obrade vode ispitali su Alvarez-Bastida i sur. (2018.) te Tian i sur. (2019.). Obje studije ističu negativan učinak pojavnosti i povećanih koncentracija mangana u sirovoj vodi na učinkovitost obrade vode oksidacijom. Tian i sur. (2019.) također ističu da, uz mangan i prisutnost amonijaka u sirovoj vodi značajno umanjuje učinak obrade vode oksidacijom. Koristeći kemijski aktivnu filtracijsku masu na bazi manganova oksida za obradu vode za ljudsku potrošnju, utvrdili su da prisutnost amonijaka u početnom uzorku sirove površinske vode, ovisno o pH vrijednosti i koncentraciji, može smanjiti i do 50% učinak oksidacije. Autori navode da se reakcija oksidacije amonijaka odvija brže u odnosu na reakciju oksidacije mangana, što umanjuje količinu oksidiranog i iz vode uklonjenog mangana.

5.2.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u podzemnoj vodi grada Osijeka

U uzorcima podzemne vode Osijeka (sirova voda prije prerade), dodatkom otopine kalijeva permanganata smanjenje THMFP postignuto je samo pri pH 7,5 (**Tablica 37**), dok pri pH 6,5 i 8,5 smanjenje THMFP nije zabilježeno, odnosno vrijednosti mjerenih apsorbancija bile su više od početnih (**Tablica 36 i 38**).

U **Tablici 37** prikazani su rezultati smanjenje potencijala nastanka trihalometana u podzemnoj vodi grada Osijeka različitim koncentracijama kalijeva permanganata pri pH 7,5. Pri navedenoj pH vrijednosti zabilježeno je iznimno slabo smanjenje THMFP od 2,61%.

Slaba učinkovitost smanjenja THMFP obradom podzemne vode grada Osijeka različitim koncentracijama kalijeva permanganata, najvjerojatnije je, kao i pri obradi podzemne vode grada Slavenskog Broda, posljedica je cijepanja NOM-a i nastanka polarnih aldehida i karboksilnih kiselina. Slaba učinkovitost smanjenja THMFP može biti uzrokovana i početnim kemijskim sastavom vode, odnosno visokim udjelima reduciranih oblika željeza, mangana i amonijaka (Romić, 2009.). Naime, utvrđeno je da pri doziranju oksidacijskog sredstva u vode s visokim udjelima reduciranog željeza i mangana, utrošak oksidacijskog sredstva za oksidaciju NOM-a se smanjuje jer oksidans brže reagira sa u vodi prisutnim reduciranim željezom i manganom. Početna pH vrijednost podzemne vode grada Osijeka dodatno pogoduje navedenoj reakciji oksidacije željeza jer brzina oksidacije željeza proporcionalno

raste porastom pH vrijednosti otopine, dok se brzina oksidacije organskih tvari ubrzava smanjenjem pH vrijednosti (Kalajdžić, 2012.; Perić i sur., 2012.).

5.2.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi jezera Petnja

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora THMPF u uzorcima jezera Petnja kalijevim permanganatom ispitano je na tri pH vrijednosti (6,5; 7,5 i 8,5) u vremenskom intervalu od 5 do 30 minuta. Mjerenjem apsorbancija obrađenih uzorka vode jezera Petnja, najveći postotak smanjenja THMFP od 10,85% zabilježen je pet minuta nakon oksidacije s 2%-tnom otopinom KMnO_4 pri pH 7,5. Daljnjim tijekom vremena, učinkovitost smanjenja THMFP je dalje opadala sve do neznatnih 1,21%. Dodatkom 1%-tne i 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, izmjerene vrijednosti apsorbancija bile su približno jednake početnim, a postignuto smanjenje THMFP nije bilo više od 7,15% pri doziranju 1% KMnO_4 , odnosno 8,48% pri doziranju 1,5% KMnO_4 . Navedene vrijednosti smanjenja THMPF zabilježene su na početku reakcije oksidacije (5 minuta), a s daljnjim odvijanjem reakcije, omjer A_{254}/A_{203} bio je približno jednak početnoj vrijednosti (**Tablica 40**).

Tablica 39 prikazuje izmjerene apsorbancije i smanjenje THMFP nakon doziranja 2%-tne otopine kalijeva permanganata pri pH 6,5. Kao i u prethodno opisanom setu obrade površinske vode jezera Petnja, vrijednosti izmjerenih apsorbancija često su bile veće ili jednake vrijednostima izmjerenih apsorbancija početnih uzoraka. Najviše postignuto smanjenje THMPF od 9,46%, zabilježeno je nakon 5 minuta pri doziranju 2%-tne otopine kalijeva permanganata. S daljnjim tijekom reakcije, postotak smanjenja THMPF je opadao ili je iznosio 0% u slučaju kada su izmjerene apsorbancije bile više od početnih. Doziranjem 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, najviše smanjenje THMFP iznosilo je 7,23% (postignuto na početku oksidacije), dok se učinak daljnjim tijekom vremena smanjio. Doziranje oksidansa u najmanje ispitanoj koncentraciji od 1%, imalo je i najslabiji učinak. Smanjenje apsorbancija postignuto je samo nakon 5 minuta od doziranja, dok su pri svim drugim vremenskim intervalima izmjerene vrijednosti apsorbancija bile veće od početnih, odnosno potencijal THMPF je bio veći od početne vrijednosti vode jezera Petnja.

Izmjerene vrijednosti apsorbancija pri doziranju otopina kalijeva permanganata u uzorke vode jezera Petnja pri pH 8,5 prikazane su u **Tablici 41**. Povećanje pH vrijednosti imalo je negativan učinak na smanjenje THMPF. Pri doziranju 1%-tne i 1,5%-tne otopine kalijeva permanganata, smanjenje THMPF nije zabilježeno, odnosno izmjerene vrijednosti apsorbancija nakon doziranja oksidansa imale su više vrijednosti od početnih.

5.2.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi rijeke Drave

U **Tablicama 42 - 44** prikazani su rezultati određivanja utjecaja vremena i pH vrijednosti na oksidaciju prekursora trihalometana kalijevim permanganatom u površinskoj vodi rijeke Drave. Koncentracije doziranih otopina KMnO_4 iznosile su 1%, 1,5% i 2%. Kako je vidljivo iz navedenih tablica, doziranjem kalijeva permanganata u uzorke vode rijeke Drave, smanjenje potencijala nastanka trihalometana nije postignuto, neovisno o dužini reakcije i pH vrijednosti. Sve izmjerene vrijednosti apsorbancija, nakon doziranja oksidansa, bile su više od vrijednosti izmjerenih u uzorku prije obrade. Kao i u prethodno opisanim serijama oksidacija realnih uzoraka, dobiveni rezultati najvjerojatnije su posljedica kompleksnog sastava, odnosno prisutnosti visokih udjela makromolekula prirodnih organskih tvari u uzorcima rijeke Drave, koje se nakon doziranja oksidansa razgrađuju u spojeve manje molekularne mase, aldehide i karboksilne kiseline. Pri tome se povećava broj hidroksilnih grupa što proporcionalno povećava i količinu apsorbiranih UV zraka i vrijednosti izmjerenih apsorbancija (Juretić, 2004., Habuda-Stanić i sur., 2017., Ødegaard i sur., 2010.).

Na učinkovitost oksidacija prirodnih organskih tvari, osim prethodno opisanog učinka povišenih koncentracija željeza i mangana, mogu utjecati i druge u vodi prisutne tvari. Naime, Ivešić i sur. (2017.) navode da su analizama uzoraka površinskih voda na području Republike Hrvatske, tako i analizama uzoraka rijeke Drave, utvrdili su prisutnost i sintetskih organskih spojeva iz skupine farmaceutika. Navedeni spojevi, iako detektirani u mikrogramskim količinama, također mogu umanjiti oksidacijski učinak. Autori navedenog istraživanja su u uzorcima površinskih voda uzorkovanih na području Republike Hrvatske utvrdili prisutnost sulfonamida i kloramfenikola te drugih sličnih kemijskih spojeva koji u površinske vode dopijevaju putem komunalnih otpadnih voda (Ivešić i sur., 2017.).

Utjecaj udjela prirodnih organskih tvari na učinak predoksidacije NOM kalijevim permanganatom i uklanjanje NOM iz uzoraka vode rijeke El Rayah El Tawfeyk i rijeke Nil koagulacijom s aluminijevim i željezovim koagulantima, ispitali su Basiouny i sur. (2008.). Rezultati ispitivanja su pokazali da je optimalna doza kalijevog permanganata za oksidaciju NOM-a između 4 i 6 mg/L, dok su za oksidaciju huminske kiseline u modelnim otopinama bile potrebne više koncentracije kalijevog permanganata. Doziranje kalijeva permanganata u koncentraciji od 6 mg/L u uzorke površinske vode, bez naknadnog dodatka koagulanta, rezultiralo je smanjenjem mutnoće uzoraka za približno 35%. Dodatkom koagulanta na bazi aluminijske (40 mg/L) i uz predoksidaciju uzorka kalijevim permanganatom (6 mg/L), postignuto je smanjenje mutnoće od 70% i uklanjanje huminske kiseline od 75% pri obradi sirove vode

rijeke El Rayah El Tawfegy. Pri obradi vode rijeke Nil mutnoća je smanjena za najviše 58%, dok je pri jednakim uvjetima najviše uklonjeno 44% NOM-a. Primjenom željezova sulfata (85 mg/L), uz predoksidaciju kalijevim permanganatom (6 mg/L), mutnoća je smanjena za 53%, a količina NOM-a za 50% pri obradi vode rijeke El Rayah El Tawfegy. Primjenom jednakih uvjeta, pri obradi sirove vode rijeke Nil, mutnoća je smanjena za 20%, a količina prirodnih organskih tvari za 17%. Autori ovog istraživanja dobivene rezultate također povezuju s kemijskim sastavom ispitanih realnih uzoraka vode te ističu da je učinkovitija oksidacija huminskih kiselina postignuta pri doziranju viših koncentracija kalijeva permanganata (Basiouny i sur., 2008.).

5.3. UTJECAJ VREMENA I pH VRIJEDNOSTI NA SMANJENJE POTENCIJALA NASTANKA TRIHALOMETANA OKSIDACIJOM OZONOM U REALNIM UZORCIMA

5.3.1. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima podzemne vode grada Slavenskog Broda

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom podzemne vode grada Slavenskog Broda ispitan je doziranjem tri različite koncentracije ozona u vremenskim intervalima od 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta pri pH 6,5; 7,5 i 8,5. Koncentracije ozona određene su prema početnoj vrijednosti otopljenog organskog kisika (DOC) podzemne vode grada Slavenskog Broda (3,045 mg/L) i iznosile su 0,3; 0,4 i 0,5 mg ozona/mg DOC.

Smanjenje potencijala nastanka trihalometana, odnosno učinkovitost obrade uzoraka određena je mjerenjem apsorbancija A_{203} , A_{250} , A_{254} i A_{365} te izračunom vrijednosti omjera A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Najučinkovitije smanjenje THMPF u uzorcima podzemne vode grada Slavenskog Broda postignuto je doziranjem ozona pri pH vrijednosti 8,5 (**Tablica 48**). Učinkovitost od 51% smanjenja THMFP postignuta je 10 minuta nakon doziranja ozona u koncentraciji od 0,5 mg ozona/mg DOC pri pH vrijednosti 8,5. Daljnjim tijekom vremena, učinkovitost je opadala te je nakon 20 minuta reakcije učinkovitost smanjenja THMPF bila dvostruko niža od prethodno navedene (24,27%). Daljnjim praćenjem učinka oksidacije, izmjerene vrijednosti apsorbancije imale su približno jednaku vrijednost, a stoga i približno jednak učinak smanjenja THMPF. Dodatkom doze ozona od 0,3 mg ozona/mg DOC, smanjenje THMFP je iznosilo najviše 44,62% (nakon 15 minuta), a daljnjim tijekom reakcije,

učinak je opadao. 30 minuta nakon doziranja oksidansa, smanjenje THMPF nije zabilježeno, a omjer vrijednosti UV_{254}/UV_{203} bio je veći od omjera UV_{254}/UV_{203} početnog uzorka.

Dodatkom doze ozona od 0,4 mg ozona/mg DOC, najviši postotak smanjenja THMPF (39,44%) zabilježen je nakon 25 minuta. Nakon 30 minuta smanjenje THMPF iznosilo je 30,06%. Najslabiji učinci obrade podzemne vode Slavenskog Broda ozonom zabilježeni su pri obradi uzoraka na pH 7,5 (**Tablica 47**) kada su, u najvećem broju mjerenja, vrijednosti apsorbancija bile više od početnih, odnosno, potencijal nastanka trihalometana imao je višu vrijednost od početne. Učinkovitost smanjenja THMPF od 16,94% i 18,54%, zabilježena je jedino pri pH 7,5 dodatkom 0,3 mg ozona/mg DOC nakon 25, odnosno 30 minuta reakcije.

Tablica 46 prikazuje vrijednosti izmjerenih apsorbancija prije i nakon doziranja ozona u uzorke podzemne vode Slavenskog Broda pH 6,5. Pri tome je najviše THMPF smanjen za 16,00% (doza ozona 0,3 mg ozona/mg DOC, vrijeme reakcije 10 minuta). Daljnjim tijekom reakcije učinkovitost smanjenja THMPF neznatno je oscilirala. Dodatkom doze ozona 0,5 mg ozona/mg DOC, najviša zabilježena vrijednost smanjenja THMPF od 10,06% postignuta je na kraju procesa oksidacije (nakon 30 minuta). Dodatkom doze ozona 0,4 mg ozona/mg DOC zabilježena je neznatna učinkovitost. THMPF je smanjen za najviše 9,37% (nakon 25 minuta), a nakon 30 minuta iznosila je svega 4,15%.

Kako je već prethodno navedeno, oksidacija prirodnih organskih tvari ozonom u vodenom mediju se može odvijati (i) direktnim putem, odnosno sporom i selektivnom ozonolizom, pri čemu se odvijaju elektrofilne reakcije između ozona i specifičnih funkcionalnih grupa, dvostrukih kemijskih veza te aromatskih prstenovima u molekulama organskih tvari, ili (ii) indirektnim putem, brzim i neselektivnim reakcijama hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$) i molekula organskih tvari. Dominantan put djelovanja ozona ovisi o uvjetima i karakteristikama sirove vode.

Utjecaj oksidacije ozonom na strukturalne promjene organskih tvari i potencijal nastanka trihalometana, ispitali su Chiang i sur. (2002.) mjerenjem apsorbancije UV_{254} . Autori navode da doziranje ozona u uzorke vode uzrokuje cijepanje makromolekula prirodnih organskih tvari s molekularnom masom >10 kDa u frakcije s molekularnom <5 kDa što uzrokuje porast vrijednosti mjerenog DOC-a u rasponu od 24% do 63%. Autori naglašavaju da cijepanje makromolekula prirodnih organskih tvari značajno doprinosi njihovom naknadnom uklanjanju te ističu da provođenje procesa predozonizacije doprinosi učinkovitijem smanjenju količine otopljenog organskog ugljika (DOC-a). Yan i sur. (2007.) opisujući reakciju ozona i prirodnih organskih tvari, navode da ozon razara nezasićene dvostruke veze NOM-a pri čemu nastaju aldehidi, ketoni, kratkolančane karboksilne kiseline i slični spojevi čija koncentracija ovisi o

dozi ozona te karakteristikama i zastupljenosti pojedinih frakcija prirodnih organskih tvari u sirovoj vodi. Molnar i sur. (2013.), ispitujući ozonizaciju podzemne vode, navode da ozonizacija povećava količinu hidrofilnih molekula prirodnih organskih tvari koje nastaju djelomičnom oksidacijom fluvinske kiseline. Promjene u strukturi prirodnih organskih tvari opisali su i Sillanpää i sur. (2018.). Autori navode da ozonizacija uzrokuje značajne promjene u strukturi huminskih tvari koje rezultiraju smanjenjem boje vode, cijepanjem i gubitkom aromatičnosti te depolarizacijom makromolekula NOM-a.

5.3.2. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima podzemne vode grada Osijeka

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom podzemne vode grada Osijeka ispitan je doziranjem tri različite koncentracije ozona u vremenskim intervalima od 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta pri pH 6,5; 7,5 i 8,5. Koncentracije ozona određene su prema početnoj vrijednosti otopljenog organskog kisika (DOC) u podzemnoj vodi grada Osijeka (3,265 mg/L) i iznosile su 0,3; 0,4 i 0,5 mg ozona/mg DOC. Smanjenje potencijala nastanka trihalometana, odnosno učinkovitost obrade uzoraka određena je mjerenjem apsorbancija A_{203} , A_{250} , A_{254} i A_{365} te izračunom vrijednosti omjera A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 49 – 51**.

Učinkovitost smanjenja potencijala nastanka THM je bila najviša u realnom uzorku podzemne vode grada Osijeka pri pH vrijednosti 7,5, a najniža pri pH vrijednosti 6,5. Najviše smanjenje potencijala nastanka THM od 38,47% postignuto je 25 minuta nakon dodatka doze ozona od 0,4 mg ozona/mg DOC i pri pH vrijednosti 7,5. Dodatkom doze ozona od 0,3 i 0,5 mg ozona/mg DOC, smanjenje THMFP je bilo gotovo identično, u svakoj minuti procesa. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP pri doziranju 0,3 i 0,5 mg ozona/mg DOC postignuta je na nakon 30 minuta oksidacije i to 35,92% pri doziranju 0,3 mg ozona/mg DOC i 36,14% pri doziranju 0,5 mg ozona/ mg DOC (**Tablica 50**).

U **Tablici 51** prikazan je utjecaj doziranja ozona i vremena na smanjenje potencijala nastanka trihalometana u uzorcima podzemne vode grada Osijeka različitim dozama ozona pri pH 8,5. Najbolji učinak smanjenja THMFP od 36,12%, postignut je pri doziranju 0,5 mg ozona/mg DOC nakon 20 minuta oksidacije, dok nastavkom oksidacije učinkovitost se smanjila na 21,76%. Primjena manje količine ozona, 0,4 mg ozona/mg DOC, smanjila je i učinak oksidacije, te je najviši udio smanjenja THMFP iznosio 25,76%, a postignut je nakon 30 minuta. Daljnje smanjenje količine doziranog ozona imalo je jednak učinak te je pri dodatku doze od 0,3 mg ozona/mg DOC, THMFP najviše smanjen nakon 15 minuta za

23,75%, dok je je nakon 30 minuta smanjenje THMFP iznosilo 10,95%. Sniženje pH vrijednosti imalo je negativan utjecaj na proces oksidacije te su pri pH 6,5 postignute vrijednosti smanjenja potencijala nastanka THM bile u rasponu od 3,07 do 9,50%. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP pri 6,5, od 9,50%, postignuta je primjenom 0,4 mg ozona/mg DOC nakon 30 minuta oksidacije (**Tablica 49**).

Utjecaj pH vrijednosti na učinak oksidacije organskih tvari ozonom, ispitali su Molnar i sur. (2012.) prateći tijekom prerade vode za ljudsku potrošnju promjene u količini i strukturi halooctene kiseline kao prekursora nastanka trihalometana u podzemnoj vodi s visokim udjelom prirodnih organskih tvari (DOC $9,85 \pm 0,18$ mg/L). Autori navedene studije su također utvrdili da porast pH vrijednosti ima pozitivan učinak na oksidaciju halooctene kiseline te navode da je najbolji učinak oksidacije NOM-a postignut pri pH 10. Molnar i sur. (2012.) objašnjavajući dobivene rezultate ističu da je, pri pH 10, dominantan mehanizam oksidacije NOM indirektna oksidacija, odnosno razgradnja molekule ozona uz nastanak hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$) koji brzo i neselektivno oksidira prirodne organske tvari.

5.3.3. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode jezera Petnja

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom površinske vode jezera Petnja ispitan je s koncentracijama ozona: 0,3; 0,4 i 0,5 mg ozona/mg DOC, u vremenskim intervalima: 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta, pri pH 6,5; 7,5 i 8,5. Koncentracije ozona određene su prema početnoj vrijednosti otopljenog organskog kisika (DOC) u površinskoj vodi jezera Petnja koja je iznosila 4,177 mg/L. Smanjenje THMPF i učinkovitost oksidacije određena je mjerenjem apsorbancija A_{203} , A_{250} , A_{254} i A_{365} te izračunom vrijednosti omjera A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 52 – 54**.

Kao i u prethodnim setovima oksidacije prirodnih organskih tvari, najučinkovitije smanjenje potencijala nastanka THM zabilježeno je pri najvišoj ispitanoj pH vrijednosti. Tako je u većini mjerenja učinkovitost smanjenja THMFP i učinkovitost oksidacije NOM-a pri pH 8,5 dosegala je vrijednost od 100%, a najučinkovitije smanjenje THMPF postignuto je primjenom 0,5 mg ozona/mg DOC (**Tablica 54**).

Doziranje ozona pri 7,5 (**Tablica 53**), postignuti su nešto slabiji rezultati u odnosu na smanjenje THMPF pri 8,5. Učinak 100%-tnog smanjenja THMPF postignut je pri doziranju 0,5 mg ozona/mg DOC, 5 i 10 minuta doziranja ozona. Nakon navedenog vremena,

učinkovitost smanjenja THMPF se smanjivala te je nakon 30 minuta iznosila 67,83%. Dodatkom 0,3 mg ozona/mg DOC, najviše smanjenje THMFP od 77,59% izmjereno je nakon 10 minuta, nakon čega se učinkovitost opadala te je na kraju procesa iznosila 42,94%. Doziranje 0,4 mg ozona/mg DOC, najučinkovitije smanjenje THMFP od 95,84% izmjereno je 30 minuta nakon doziranja ozona.

Doziranje ozona u uzorke površinske vode jezera Petnja pri pH 6,5, kao i pri obradi drugih realnih uzoraka, rezultiralo je najslabijim učinkom smanjenja THMPF. Pri tome je najviša vrijednost smanjenja THMFP od 18,36% postignuta doziranjem 0,3 mg ozona/mg DOC nakon 30 minuta oksidacije. Dodatkom 0,5 mg ozona/mg DOC, smanjenje THMFP od 17,93% izmjereno je na kraju procesa, kao i kod doze od 0,3. Dodatkom 0,4 mg ozona/mg DOC, postignuto je približno jednako smanjenje THMFP koje se kretalo u rasponu od najviše 16,70% (25 minuta) do najmanje 5,93% zabilježeno 5 minuta nakon doziranja (**Tablica 52**). Dobivene vrijednosti u skladu su s već prethodno navedenim istraživanjima Molnar i sur. (2012.) te Sillanpää i sur. (2018.).

5.3.4. Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom u uzorcima površinske vode rijeke Drave

Utjecaj vremena i pH vrijednosti na smanjenje potencijala nastanka trihalometana oksidacijom ozonom površinske vode rijeke Drave ispitan je doziranjem tri različite koncentracije ozona u vremenskim intervalima od 5; 10; 15; 20; 25 i 30 minuta pri pH 6,5; 7,5 i 8,5. Koncentracije ozona određene su prema početnoj vrijednosti otopljenog organskog kisika (DOC) u površinskoj vodi rijeke Drave (2,797 mg/L) i iznosile su 0,3; 0,4 i 0,5 mg ozona/mg DOC. Smanjenje potencijala nastanka trihalometana, odnosno učinkovitost obrade uzoraka određena je mjerenjem apsorbancija A_{203} , A_{250} , A_{254} i A_{365} te izračunom vrijednosti omjera A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 55 – 57**.

Kao i pri oksidaciji prethodno ispitanih realnih uzoraka vode i pri doziranju ozona u uzorke vode rijeke Drava, najučinkovitije smanjenje THMFP zabilježeno je pri pH 8,5, a najniže pri pH 6,5.

Doziranjem ozona u uzorke površinske vode rijeke Drave pri pH 8,5 vrijednosti smanjenja THMFP kretale su se između 46,07 i 73,77% pri doziranju 0,5 mg ozona/mg DOC, 35,88 i 71,04% pri doziranju 0,4 mg ozona/mg DOC te 43,12 i 71,60% pri doziranju 0,3 mg ozona/mg DOC (**Tablica 57**).

Doziranjem ozona u uzorke površinske vode rijeke Drave pri pH 7,5 (**Tablica 56**), najviša vrijednost smanjenja THMFP od 45,11% izmjerena pri doziranju 0,5 mg ozona/mg DOC (nakon 20 minuta). Dodatkom 0,4 mg ozona/mg DOC, najviši učinak smanjenja THMFP iznosio je 40,73% dok je pri doziranju najmanjeg obroka ozona od 0,3 mg ozona/mg DOC, najviša učinkovitost smanjenja THMFP iznosila 36,44% i zabilježena je 20 minuta nakon početka reakcije.

Pri pH 6,5 najviša učinkovitost smanjenja THMFP od 23,95% zabilježena je pri doziranju 0,5 mg ozona/mg DOC nakon 30 minuta (**Tablica 55**). Smanjenje količine doziranog ozona rezultiralo je smanjenjem učinkovitosti oksidacije. Tako je s doziranjem 0,4 mg ozona/mg DOC, najveći učinak smanjenja THMFP zabilježen je 20 minuta nakon doziranja i iznosio 21,44%. Doziranjem najmanje količine ozona (0,3 mg ozona/mg DOC) zabilježen je i najmanji učinak smanjenja THMFP od 20,14%. Produženje vremena oksidacije nije proporcionalno povećalo učinak smanjenja THMPF.

Usporedbom početnih vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara ispitanih realnih uzoraka (**Tablice 5 – 8**) i udjela smanjenja potencijala nastanka trihalometana postignutih obradom uzoraka različitim koncentracijama ozona, pri različitim pH vrijednostima, uočavaju se značajne razlike u fizikalno-kemijskim karakteristikama početnih uzoraka kao i značajne razlike u učinku smanjenja THMPF (**Tablice 46 – 57**).

Najučinkovitije smanjenje THMPF postignuto je ozonizacijom uzoraka vode jezera Petnja, kada je smanjenje THMPF, u iznosu 100% postignuto već pri pH 7,5 i 0,5 mg ozona/mg DOC. Nešto slabiji učinak u odnosu na obradu uzoraka vode jezera Petnja, postignut je ozonizacijom uzoraka vode rijeke Drave (najviše 73,28%, pH 8,5, 25 minuta). Ozonizacijom uzoraka podzemne vode grada Osijeka smanjenje THMPF bilo je u rasponu od svega 3% (pH 6,5; 0,4 mg ozona/mg DOC; 5 minuta) do 38,46% (pH 7,5; 0,4 mg ozona/mg DOC; 25 minuta). Najslabiji učinci postignuti su pri ozonizaciji podzemne vode grada Slavenskog Broda. Naime, pri pH 7,5 smanjenje THMPF u većini mjerenja nije zabilježeno, dok su vrijednosti smanjenja THMPF pri pH 6,5 najčešće bile do 10%. Također, može su uočiti da je ozonizacija najučinkovitija pri obradi vode jezera Petnja koja je imala i najvišu prosječnu vrijednost utroška KMnO_4 od 4,48 mg O_2/L .

Općenito, iako među uzorcima postoji značajna razlika u vrijednostima fizikalno-kemijskih parametara, kod svih uzoraka najznačajniji čimbenik učinka ozonizacije na smanjenje THMPF bila je pH vrijednost vode. Pri tome su najslabiji učinci postignuti pri nižim pH vrijednostima (pH 6,5), dok je povišenje pH vrijednosti i pri obradi uzoraka podzemne i pri obradi uzoraka površinske vode rezultiralo povećanjem učinkovitosti smanjenja THMPF-a.

Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima prethodno navedenih sličnih istraživanja (Molnar i sur., 2013., Sillanpää i sur., 2018., Yan i sur., 2007.).

Rositano i sur. (2001.) ispitali su učinak primjene ozona pri obradi uzoraka površinske vode s četiri različita crpilišta. Utvrdili su da, iako su se početne vrijednosti parametara kakvoće sirove vode značajno razlikovale, na učinak i dužinu reakcije oksidacije najznačajnije utjecala struktura i udio pojedinih spojeva u smjesi prirodnih organskih tvari te pH i alkalitet vode. Autori također ističu da smanjenje mjerenih vrijednosti UV apsorbancije korelira s porastom količine doziranog ozona što ukazuje na promjenu strukture pojedinih spojeva u smjesi prirodnih organskih tvari koje apsorbiraju mjerene UV apsorbancije. U skladu s navedenim, može se zaključiti da je porast mjerenih vrijednosti UV apsorbancija pri doziranju ozona najvjerojatnije uzrokovan povećanjem koncentracije pojedinih frakcija prirodnih organskih tvari koje apsorbiraju mjerene UV vrijednosti i na taj način povećavaju njihovu vrijednost nakon obrade vode ozonom. Navedeni mehanizam opisali su i Chiang i sur. (2002.) navodeći da doziranje ozona u realne uzorke s povišenom koncentracijom NOM-a uzrokuje cijepanje makromolekula, povećava koncentraciju molekula s manjom molekularnom masom što može povećati vrijednost mjerenog DOC-a i više od 50%.

5.4. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana i smanjenje potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline koagulacijom ispitana je doziranjem otopina tri vrste željezova koagulantata: željezo(III) klorida heksahidrata, željezo(II) sulfata heptahidrata i željezo(III) sulfata heptahidrata. Otopine su dozirane u različitim koncentracijama i pri različitim početnim pH vrijednostima uzoraka. Učinkovitost smanjenja THMPF i uklanjanje prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline ispitano je bez predoksidacije, a dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 6 – 14**.

5.4.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom sa željezo(III) kloridom heksahidratom

U modelne otopine huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L) dodavana je otopina željezo(III) klorida heksahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%). Ispitan je utjecaj pH (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5).

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana praćena je mjerenjem apsorbancija, te izražena izračunavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana je bila najviša u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L.

Najveća učinkovitost od 53,04% smanjenja THMFP uočena je u modelnoj otopini huminske kiseline 5 mg/L, nakon dodavanja 4% otopine željezo(III) klorida heksahidrata i pri pH 6,5 (**Slika 6**). Povećanjem koncentracije huminske kiseline na 10 mg/L, učinkovitost THMFP se smanjila. Pri koncentraciji od 10 mg/L najveća učinkovitost od 45,46% postignuta je uz dodatak 5% otopine željezo(III) klorida, pri pH 4,5 (**Slika 9**). Daljnjim povećavanjem početne koncentracije huminske kiseline (20 mg/L), učinkovitost smanjenja THMFP se smanjuje u odnosu na učinkovitost pri nižim koncentracijama. Pri koncentraciji od 20 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 35,20% postignuta je uz dodatak 4% otopine željezo(III) klorida, pri pH 4,5 (**Slika 12**).

Ispitivanjem učinkovitosti željezo(III) klorida u svrhu smanjenja potencijala nastanka trihalometana može se zaključiti kako povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama dovodi do smanjenja učinkovitosti pri svim ispitanim koncentracijama koagulanta i pH vrijednosti. Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost smanjenja THMFP predmet je istraživanja brojnih autora i smatra se jednom od najvažnijih varijabli. Meyn i Leiknes (2010.) ispitali su utjecaj pH i doze željezo(III) klorida na učinkovitost smanjenja NOM. U svom istraživanju navode da je najučinkovitije uklanjanje NOM željezovim(III) kloridom postignuto pri pH 4,5. Također navode da se učinkovitost povećavala povećanjem doze dodanog koagulanta. Najveća učinkovitost uklanjanja NOM primjenom željezo(III) klorida od 87% postignuta je pri pH 4,5 i dozom željeza od 10 mg/L (Meyn i Leiknes, 2010.). Ødegaard i sur. (1999.) su ispitivali uklanjanje huminskih tvari iz vode i napravili pregled metoda koje se koriste u postrojenjima za preradu vode u Norveškoj. Koagulacija s željezovim(III) kloridom je metoda koja se najčešće koristi. Koagulant se dodaje da bi neutralizirao negativni naboj huminskih tvari, te u cilju nastanka flokula na koje se vežu huminske tvari. Navode da dva najvažnija čimbenika u procesu koagulacije su doza koagulanta i pH. Također navode da se optimalni rezultati postižu primjenom željezova(III) klorida u području pH 4,0 – 5,0 te uz dozu od 3,0 do 6,0 mg/L (Ødegaard i sur., 1999.), što je sukladno s rezultatima dobivenim u ovom radu.

5.4.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom sa željezo(II) sulfatom heptahidratom

U modelne otopine huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L) dodavana je otopina željezo(II) sulfata heptahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%). Ispitan je utjecaj pH (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5). Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana praćena je mjerenjem apsorbancija te izražena izračunavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost od 28,73% smanjenja THMFP uočena je u modelnoj otopini huminske kiseline s početnih 20 mg/L, nakon dodavanja 5% otopine željezo(II) sulfata heptahidrata, pri pH vrijednosti 6,5 (**Slika 13**).

Pri koncentraciji huminske kiseline od 5 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 23,74% uočena je uz dodatak 5% otopine željezo(II) sulfata, pri pH 8,5 (**Slika 7**). Povećavanjem koncentracije huminske kiseline (10 mg/L) učinkovitost se smanjila u odnosu na učinkovitost pri nižoj koncentraciji. Pri koncentraciji huminske kiseline od 10 mg/L, najveća učinkovitost od 15,61% postignuta je uz dodatak 4% otopine željezo(II) sulfata pri početnom pH 8,5 (**Slika 10**).

Ispitivanje učinkovitosti željezo(II) sulfata u svrhu smanjenja potencijala nastanka trihalometana pokazalo je kako je ovaj koagulant najučinkovitiji pri pH 8,5.

Pri nižim koncentracijama huminske kiseline (5 i 10 mg/L) najveća učinkovitost je zabilježena pri pH 8,5, dok je u modelnim otopinama koncentracije 20 mg/L huminske kiseline učinkovitost bila najviša pri pH 6,5.

5.4.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koagulacijom sa željezo(III) sulfatom heptahidratom

U modelne otopine huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L) dodavana je otopina željezo(III) sulfata heptahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%). Ispitan je utjecaj pH (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5). Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana praćena je mjerenjem apsorbancija te izražena izračunavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana je bila najveća u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L. Najveća učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana uočena od 66,49% zabilježena je pri obradi modelne otopine huminske kiseline s početnih 5 mg/L, nakon dodavanja 1% otopine željezo(III)

sulfata, pri pH vrijednosti 6,5 što je prikazano na **Slici 8**. Na istoj slici vidljivo je da je povećanjem koncentracije otopine koagulantna učinkovitost smanjivala. Također se uočava da je pri pH 7,5 postignuta najmanja učinkovitost smanjenja THMFP.

Povećanjem početne koncentracije huminske kiseline na 10 mg/L, učinkovitost THMFP se smanjila. Pri koncentraciji od 10 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 61,79% postignuta je uz dodatak 2%-tne otopine željezo(III) sulfata, pri pH 7,5 (**Slika 11**). Daljnjim povećavanjem koncentracije huminske kiseline (20 mg/L), učinkovitost se još više smanjuje u odnosu na učinkovitost pri nižim koncentracijama. Pri koncentraciji od 20 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 41,13% postignuta je uz dodatak 2% otopine željezo(III) sulfata pri pH 4,5 (**Slika 14**).

Ispitivanje učinkovitosti željezo(III) sulfata u svrhu smanjenja potencijala nastanka trihalometana pokazalo je kako povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama dovodi do smanjenja učinkovitosti.

Uspoređujući učinkovitost smanjenja THMFP primjenom ispitivanih koagulanata uočava se da je dodatkom željezo(III) sulfata heptahidrata postignuta najveća učinkovitost, a najmanja dodatkom željezo(II) sulfata. Razliku u učinkovitosti objasnio je Korać (1985.) koji je ispitao učinkovitost pojedinih flokulanata i pomoćnih sredstava za flokulaciju u različitim uvjetima. Korać ističe da se primjenom željezo(II) sulfata ne postiže visoka učinkovitost u području uobičajenih pH vrijednosti prirodnih voda, odnosno da željezo(II) sulfat djeluje kao flokulant tek u pH području iznad 9. Također navodi da uslijed dvovalentnog željeza nužno je dozirati 10 puta veće količine željezo(II) sulfata u odnosu na potrebne količine željezo(III) klorida heksahidrata. Stoga je nužno prije flokulacije, dvovalentni željezov ion oksidirati u trovalentni (Korać, 1985.)

Željezo(III) klorid najpovoljnije djeluje kao flokulant u pH području 5,5 – 6,5 i 8 – 9 što je vidljivo na **Slici 6** gdje je se vidi da je najmanja učinkovitost smanjenja THMFP postignuta pri pH 7,5 (Korać, 1985.).

Matilainen i sur. (2010.) su u svom radu napisali pregled različitih koagulanata u provedenim istraživanjima. Navode da je najučinkovitiji pH raspon djelovanja za željezo(III) klorid i željezo(III) sulfat od 4,5 do 6,0 (Matilainen i sur., 2010.).

5.5. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE KOAGULACIJOM UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM

Povoljan učinak cijepanja makromolekula prirodnih organskih tvari predozonizacijom opisali su Agbaba i sur. (2014.) koji su ispitali utjecaj predozonizacije na uklanjanje prekursora trihalometana koagulacijom. Utvrđeno je da koagulacija s predozonizacijom povećava učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana uz dodatak željezo(III) korida sa 23% na 85% (Agbaba i sur., 2014.).

Smanjenje potencijala nastanka trihalometana, odnosno omjera apsorbancija A_{254}/A_{203} , pratila se u ovom radu i u ovisnosti o pH vrijednosti, koncentraciji otopina željezovih koagulanata i koncentraciji huminske kiseline uz predoksidaciju kalijevim permanganatom (**Slika 15 – 23**).

U modelnim otopinama huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L), podešene su pH vrijednosti (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5) te su se tijekom ispitivanja dodavale različite koncentracije željezovih koagulanata (1; 2; 3; 4 i 5%), uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti, koncentracije koagulanta i koncentracije huminske kiseline uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Učinkovitost procesa praćena je izračunavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Učinkovitost smanjenja potencijala nastanka THM u modelnim otopinama huminske kiseline koncentracije 5 mg/L uz predoksidaciju $KMnO_4$ je bila najveća uz dodatak željezo(II) sulfata heptahidrata ($Fe(SO_4) \times 7H_2O$).

Najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 100% uočena je u modelnoj otopini huminske kiseline koncentracije 5 mg/L, pri pH vrijednosti 6,5 i uz dodatak 4% otopine željezo(II) sulfata heptahidrata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom (**Slika 16**).

Kod modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L, najveća učinkovitost od 80,36% izmjerena je uz dodatak željezo(III) sulfata heptahidrata pri pH 8,5 i uz dodatak 1% otopine koagulanta (**Slika 20**).

Kod modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L, najveća učinkovitost od 46,64% uočena je također uz dodatak željezo(III) sulfata heptahidrata, ali pri pH vrijednosti 5,5 i uz dodatak 2% otopine koagulanta (**Slika 23**).

5.5.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom i koagulacijom sa željezo(III) kloridom heksahidratom

U modelne otopine huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L) dodavana je otopina željezo(III) klorida heksahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Ispitan je utjecaj početne pH vrijednosti otopine pri 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5). Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana praćena je mjerenjem apsorbancija te izražena izračunavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 78,60% zabilježena je pri obradi modelnih otopina s početnom koncentracijom huminske kiseline od 5 mg/L. Najveća učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je obradom modelne otopine s početnih 5 mg/L huminske kiseline, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i doziranjem 4% otopine željezo(III) klorida heksahidrata pri pH 5,5 (**Slika 15**), dok je pri pH 7,5 postignuta najmanja učinkovitost. Razlog tomu je optimalno područje pH vrijednosti za djelovanje željezo(III) klorida od 3,5 do 6,5 i >8,5 (Gulić, 2003.).

Povećanjem koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama, učinkovitost se smanjivala.

Pri koncentraciji od 20 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 40,92% postignuta je uz dodatak 4% otopine željezo(III) klorida, pri pH 4,5 (**Slika 21**). Pri početnoj koncentraciji od 10 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 35,18% postignuta je uz dodatak 5% otopine željezo(III) klorida, pri pH 5,5 (**Slika 18**). Ispitivanje učinkovitosti željezo(III) klorida u svrhu smanjenja THMFP pokazalo je kako povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama dovodi do smanjenja učinkovitosti. Trend smanjenja THMFP se proporcionalno smanjivao povećanjem početnih koncentracija huminske kiseline u modelnim otopinama, no kod obrade modelnih otopina s početnom koncentracijom od 20 mg/L došlo je do porasta učinka uklanjanja NOM, odnosno smanjenja THMFP (**Slike 18 i 21**).

5.5.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom i koagulacijom sa željezo(II) sulfatom heptahidratom

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitana je obradom modelnih otopina huminske kiseline s početnih 5; 10 i 20 mg/L doziranjem otopina željezo(II) sulfata heptahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitana je ovisno o početnoj pH vrijednosti (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5). Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana praćena je mjerenjem apsorbancija te izražena računavanjem dvaju omjera apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost od 100% smanjenja THMFP postignuta je obradom modelnih otopina huminske kiseline s početnih 5 mg/L, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, doziranje 3% otopine željezo(II) sulfata i početnu pH od 8,5 te nakon doziranje 4% otopine željezo(II) sulfata i pri pH 6,5 (**Slika 16**).

Povećanjem koncentracije huminske kiseline, učinkovitost smanjenja THMFP je opadala. Pri koncentraciji od 20 mg/L najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 40,84% postignuta je uz dodatak 2%-tne otopine željezo(II) sulfata pri pH 8,5 (**Slika 22**). Obradom modelnih otopina s početnom koncentracijom od 10 mg/L, najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 32,88% postignuta je uz dodatak 2% otopine željezo(II) sulfata pri pH 8,5 (**Slika 19**).

Ispitivanje učinkovitosti smanjenja THMFP doziranjem željezo(II) sulfata pokazalo je kako povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama dovodi do smanjenja učinkovitosti, dok učinkovitost raste proporcionalno s povećanjem pH vrijednosti. Ispitivanja su pokazala da je pri obradi modelnih otopina huminske kiseline s početnim koncentracijama od 5; 10 i 20 mg/L, najviša učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je pri pH 8,5.

Učinkovitost smanjenja THMFP se i u ovom setu, kao i kod primjene željezo(III) klorida, nije proporcionalno smanjivala povećanjem koncentracija huminske kiseline u modelnim otopinama, već je su uočene oscilacije u vrijednostima, odnosno učinkovitost je imala veću vrijednost pri obradi modelnih otopina s početnih 20 mg/L, nego pri obradi otopina s početnim koncentracija od 10 mg/L huminske kiseline (**Slike 19 i 22**). Najmanja učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je pri obradi modelnih otopina koncentracija 10 i 20 mg/L huminske kiseline pri pH vrijednosti 4,5 i 5,5 (**Slike 19 i 22**). Ispitivanja pokazuju da je optimalna pH vrijednost za primjenu željezo(II) sulfata pH 8,5 i >8,5 (Gulić, 2003.).

Ispitivanja provedena tijekom izrade ovog rada pokazuju da početna pH vrijednost ima značajan utjecaj na učinkovitost procesa što je i razlog što je pri obradi modelnih otopina s

početnih 20 mg/L huminske kiseline, pri pH 8,5 uz predoksidaciju i dodatak 2% otopine željezo(II) sulfata postignuta najveća učinkovitost od 40,84% uklanjanja prekursora trihalometana (**Slika 22**).

5.5.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom i koagulacijom sa željezo(III) sulfatom heptahidratom

Modelne otopine huminske kiseline s početnim koncentracijama huminske kiseline od 5; 10 i 20 mg/L obrađene su doziranjem otopina željezo(III) sulfata heptahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Ispitan je utjecaj početne pH vrijednosti otopine pri 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana i smanjena THMFP praćena je mjerenjem apsorbancija, a učinkovitost obrade izražena omjerima apsorbancija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} . Najveća učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je obradom modelnih otopina huminske kiseline s početnim koncentracijama 5 i 10 mg/L. Najveća učinkovitost od 80,36% smanjenja potencijala nastanka trihalometana postignuta je obradom modelnih otopina s početnih 10 mg/L huminske kiseline, nakon dodavanja 1% otopine željezo(III) sulfata pri početnoj pH 8,5 (**Slika 20**). Pri koncentraciji od 5 mg/L huminske kiseline, najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 78,46% postignuta je pri pH 5,5 i uz dodatak 1% otopine željezo(III) sulfata, a povećanjem pH vrijednosti, učinkovitost je opadala (**Slika 17**).

Slika 23 prikazuje učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline početne koncentracije 20 mg/L koagulacijom sa željezovim(III) sulfatom heptahidratom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Na navedenoj slici može se uočiti da se povećanjem koncentracije huminske kiseline (20 mg/L), učinkovitost željezo(III) sulfata smanjila. Najviša učinkovitost pri obradi modelnih otopina huminske kiseline s početnih 20 mg/L od 46,64% postignuta je nakon dodavanja 2% otopine željezo(III) sulfata i pri pH 5,5.

Zhao i sur. (2018.) su u svom istraživanju utvrdili da preoksidacija kalijevim permanganatom značajno poboljšava učinkovitost uklanjanja NOM u koagulacijskom/UF procesu. U usporedbi s kontrolnim ispitivanjem bez doziranja kalijevog permanganata, uklanjanje DOC je povećano za 100% pri doziranju kalijeva permanganata od 0,25 mg /L. Međutim, također su utvrdili da daljnje povećanje doze kalijeva permanganata nije znatno utjecalo na povećanje učinkovitosti uklanjanja NOM. Predoksidacija kalijevim permanganatom prije koagulacije također je značajno smanjila vrijednost SUVA od 2,26 do 1,60 L/mgm. Visoka

SUVA vrijednost sirove vode je pokazatelj prisutnosti organskih molekula koje sadrže mnogobrojne nezasićene funkcionalne skupine koje imaju veliku tendenciju za apsorpciju UV svjetlosti, kao što su huminske tvari (Zhao i sur., 2018.).

Ma i sur. (1997.) su također ispitali učinkovitost koagulacije površinskih voda s visokim sadržajem organskih tvari uz predoksidaciju kalijevim permanganatom. Utvrdili su, na nekoliko vrsta površinskih voda, da predoksidacija permanganatom uočljivo poboljšava učinak koagulacije te znatno smanjenje mutnoću vode. Nekoliko istraživanja navodi povećanje učinkovitosti smanjenja THMFP kod primjene preoksidacije permanganatom pri obradi površinskih voda, ističući da predoksidacija djeluje na neke tipične THM prekursora, a isto tako smanjuje i formiranje klorofenola u procesu dezinfekcije klorom (Ma i Graham, 1996., Ma i Li, 1993., Ma i sur., 2001., Singer i sur., 1980.). Uyguner i sur. (2007.) navode da korištenjem naprednih oksidacijskih procesa u predobradi vode, oksidacija mijenja svojstva NOM i tako utječe na karakteristike adsorpcije i koagulacije NOM (Matilainen i Sillanpaa, 2010.).

5.6. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK KOAGULANTA I GRANULIRANOG AKTIVNOG UGLJENA

Smanjenje potencijala nastanka trihalometana, odnosno omjera apsorpcija A_{254}/A_{203} , pratila se u ovisnosti o početnoj pH vrijednosti, koncentraciji otopina željezovih koagulanata i početnoj koncentraciji huminske kiseline uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 24 – 32**.

Modelnim otopinama huminske kiseline s početnih 5; 10 i 20 mg/L podešene su pH vrijednosti od 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5 te su dozirane različite koncentracije željezovih koagulanata (1; 2; 3; 4 i 5%), uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena (1 g) u cilju praćenja učinkovitosti smanjena THMFP. Učinkovitost smanjena THMFP praćena je mjerenjem apsorpcija, a učinkovitost obrade izražena je omjerima apsorpcija, A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Učinkovitost smanjenja A_{254}/A_{203} od 100%, postignuta je obradom modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L s željezovim(II) sulfatom heptahidratom ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i to pri početnim pH vrijednostima od 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5 uz dodatak 1%, 3% i 4%

otopine željezo(II) sulfata heptahidrata, predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak 1 g granuliranog aktivnog ugljena (**Slika 25**).

Kod modelnih otopina huminske kiseline 10 mg/L, učinkovitost od 100% smanjenja THMFP postignuta je uz dodatak 1% otopine željezo(III) sulfata heptahidrata, pri početnoj pH 8,5, predoksidacijom kalijevim permanganatom i uz dodatak 1 g granuliranog aktivnog ugljena (**Slika 29**).

Kod modelne otopine huminske kiseline s početnih 20 mg/L, najveća učinkovitost smanjenja THMFP postignuta je također uz dodatak željezo(III) sulfata pri pH vrijednosti 5,5 i dodatak 1% otopine koagulanta, predoksidaciju kalijevim permanganatom i doziranje granuliranog aktivnog ugljena (**Slika 32**).

5.6.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom, koagulacijom sa željezo(III) kloridom heksahidrata i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

U modelne otopine huminske kiseline s početnih 5; 10 i 20 mg/L dozirane su otopine željezo(III) klorida heksahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak 1 g granuliranog aktivnog ugljena. Ispitan je utjecaj početne pH vrijednosti od 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana, odnosno učinkovitost obrade uzoraka, određena je mjerenjem apsorbancija te izračunom vrijednosti omjera A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najučinkovitije smanjenje potencijala nastanka trihalometana postignuto je pri obradi modelnih otopina huminske kiseline s početnom koncentracijom 5 mg/L. Najveća učinkovitost od 100% smanjenja potencijala nastanka trihalometana postignuta je obradom modelne otopine huminske kiseline 5 mg/L predoksidacijom kalijevim permanganatom, doziranje 2%-tne otopine željezo(III) klorida heksahidrata i granuliranog aktivnog ugljena pri početnoj pH 5,5 (**Slika 24**).

Povećanjem početne koncentracije huminske kiseline (10 mg/L), učinkovitost uklanjanja prekursora THM se smanjila. Pri obradi otopina s početnom koncentracijom od 10 mg/L, najveća učinkovitost (30,71%) postignuta je uz dodatak 5% otopine željezo(III) klorida, pri pH 5,5 i uz dodatak granuliranog ugljena. Pri pH 5,5 učinkovitost je rasla proporcionalno s koncentracijom koagulanta. Daljnjim povećavanjem pH, učinkovitost smanjenja THMFP je opadala (**Slika 27**).

Daljnijim povećanjem koncentracije huminske kiseline (20 mg/L), učinkovitost uklanjanja prekursora THM je opadala u odnosu na učinkovitost pri nižim koncentracijama. Pri početnoj koncentraciji od 20 mg/L najveća učinkovitost od 24,25% postignuta je uz dodatak 4% otopine željezo(III) klorida, pri pH 5,5 (**Slika 30**).

Ispitivanje učinkovitosti uklanjanja prekursora THM doziranjem željezo(III) klorida pokazalo je kako povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama dovodi do smanjenja učinkovitosti pri svim ispitanim koncentracijama koagulanta, početnim pH vrijednostima i doziranju granuliranog aktivnog ugljena.

5.6.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom, koagulacijom sa željezo(II) sulfatom heptahidratom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitana je obradom modelnih otopina huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L) doziranjem otopina željezo(II) sulfata heptahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena (1 g). Učinkovitost uklanjanja prekursora ispitana je pri početnoj pH vrijednosti od 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5, a praćena je mjerenjem apsorbancija te izračunom vrijednosti omjera A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost od 100% smanjenja THMFP dobivena je obradom modelnih otopina huminske kiseline 5 mg/L, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom te doziranje 1%, 3% i 4% otopine željezo(II) heptahidrata i granuliranog aktivnog ugljena pri početnim pH vrijednostima 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5 (**Slika 25**).

Povećanjem početne koncentracije huminske kiseline na 10 mg/L, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana se smanjila. Najveća učinkovitost od 46,51% postignuta je pri doziranju 1%-tne otopine željezo(II) sulfata, početnoj pH 7,5 i uz dodatak granuliranog ugljena. Pri pH 4,5 i 5,5 učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana je bila najmanja (**Slika 28**). Daljnijim povećanjem početne koncentracije huminske kiseline (20 mg/L), učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana se također smanjila u odnosu na učinkovitost pri obradi otopina s nižim koncentracijama huminske kiseline. Pri početnoj koncentraciji huminske kiseline na 20 mg/L najveća učinkovitost od 10,45% postignuta je uz dodatak 5% otopine željezo(II) sulfata, pri početnoj pH 6,5. Pri pH 8,5 niti jedna koncentracija koagulanta nije bila učinkovita u smanjenju THMFP (**Slika 31**).

Ispitivanje učinkovitosti željezo(II) sulfata u svrhu smanjenja THMFP pokazalo je kako povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama dovodi do smanjenja učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana pri svim ispitanim koncentracijama koagulantni željezo(II) sulfata heptahidrata, početnoj pH vrijednosti i dodatak granuliranog aktivnog ugljena.

5.6.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline predoksidacijom kalijevim permanganatom, koagulacijom sa željezo(III) sulfatom heptahidratom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitana je obradom modelnih otopina huminske kiseline (5; 10 i 20 mg/L) te doziranjem 1%, 2%; 3%; 4% i 5%-tne otopine željezo(III) sulfata heptahidrata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak 1 g granuliranog ugljena. Ispitanje učinkovitosti provedeno je pri početnoj pH vrijednosti od 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Učinkovitost procesa praćena je mjerenjem i izračunavanjem omjera aposrbancija A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najučinkovitije smanjenje THMFP (100%) postignuto je obradom modelnih otopina huminske kiseline s početnim koncentracijama 10 i 20 mg/L. Navedeno je postignuto pri obradi modelne otopine huminske kiseline s početnih 10 mg/L uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, doziranjem 1%-tne otopine željezo(III) sulfata heptahidrata i granuliranog aktivnog ugljena, pri početnoj pH vrijednosti 8,5 (**Slika 29**), dok je kod obrade modelne otopine huminske kiseline s početnih 20 mg/L, najučinkovitije smanjenje THMFP postignuto predoksidacijom kalijevim permanganatom, doziranjem 1%-tne otopine željezo(III) sulfata heptahidrata i doziranjem granuliranog aktivnog ugljena uz početnu pH vrijednosti od 5,5 (**Slika 32**).

Pri početnoj koncentraciji modelnih otopina s 5 mg/L huminske kiseline, najveća učinkovitost od 65,10% smanjenja potencijala nastanka trihalometana postignuta je uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, doziranje 1%-tne otopine željezo(III) sulfata i doziranje granuliranog aktivnog ugljena pri početnoj pH 4,5. Pri obradi modelnih otopina huminske kiseline s početnih 5 mg/L, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana bila je obrnuto proporcionalna povećanju koncentracije dodanog koagulantna (**Slika 26**).

5.7. UČINKOVITOST UKLANJANJA PREKURSORA TRIHALOMETANA IZ MODELNIH OTOPINA HUMINSKE KISELINE UZ PREDOKSIDACIJU KALIJEVIM PERMANGANATOM I DODATAK KOAGULANTA I AKTIVNOG UGLJENA U PRAHU

Smanjenje potencijala nastanka trihalometana ispitano je u ovisnosti o početnoj koncentraciji i pH vrijednosti modelnih otopina i koncentraciji otopina željezovih koagulanata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu. Dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 33 – 41**.

Modelnim otopinama huminske kiseline početnih koncentracija 5; 10 i 20 mg/L, podešena je početna pH vrijednost na 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 ili 8,5 te su dozirane različite koncentracije željezovih koagulanata (1; 2; 3; 4 i 5%), uz preoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak 1 g aktivnog ugljena u prahu. Učinkovitost procesa praćena je mjerenjem apsorbancija i izražena omjerom apsorbancija A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

5.7.1. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Najučinkovitije uklanjanje prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 5 mg/L postignuto je doziranjem željezo(III) sulfata heptahidrata ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$).

Najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 100% postignuta je obradom modelne otopine huminske kiseline s početnih 5 mg/L, pri svim pH vrijednostima 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5 uz dodatak 2%-tne otopine željezo(III) sulfata heptahidrata i predoksidaciju kalijevim permanganatom te dodatak aktivnog ugljena u prahu (**Slika 35**). Također se može uočiti da je obradom iste modelne otopine huminske kiseline (5 mg/L), 100% učinkovitost smanjenja THMPF postignuta uz doziranje 3%-tne otopine željezo(III) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu pri pH vrijednosti 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5, zatim doziranjem 1%-tne otopine željezo(III) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu pri pH vrijednosti 4,5; 5,5; i 6,5 te doziranjem 4%-tne otopine željezo(III) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu pri pH vrijednosti 7,5.

Pri istim uvjetima, najmanja učinkovitost smanjenja THMFP postigla se obradom doziranjem 5%-tne otopine željezo(III) sulfata pri pH vrijednosti 7,5, dok je najveća učinkovitost postignuta doziranjem 5%-tne otopine željezo(III) sulfata bila 41,28%, pri početnoj pH 5,5.

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana od 100% postignuta je obradom modelnih otopina s početnih 5 mg/L huminske kiseline pri doziranju 1%-tne otopine željezo(II) sulfata, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i pri početnoj pH vrijednosti 5,5 i 7,5 (**Slika 34**).

Najmanja učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina s početnih 5 mg/L huminske kiseline, postignuta je uz dodatak 1%-tne otopine željezo(III) klorida, predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu. Najveća učinkovitost od 74,11% postignuta je pri početnoj pH vrijednosti od 6,5, dodatak 1%-tne otopine koagulanta i dodatak aktivnog ugljena u prahu (**Slika 33**).

Park i sur. (2019.) su ispitivali učinak dodavanja aktivnog ugljena u prahu na uklanjanje NOM u vodi s visokom koncentracijom algi. Aktivni ugljen u prahu je bio učinkovit za uklanjanje organskih tvari. Pri dozi od 200 mg/L aktivnog ugljena u prahu, 46% su smanjene vrijednosti DOC i UV_{254} , a SUVA je smanjena za približno 70% (Park i sur., 2019.).

5.7.2. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 10 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline početne koncentracije 10 mg/L, bila najveća uz dodatak željezo(III) sulfata heptahidrata ($Fe(SO_4)_3 \times 7H_2O$), kao i pri obradi modelnih otopina s početnom koncentracijom huminske kiseline 5 mg/L (**Slika 35**).

Najveća učinkovitost 100% potencijala nastanka THM izmjerena je u modelnoj otopini huminske kiseline 10 mg/L pri svim ispitanim početnim pH vrijednostima 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5 uz dodatak 2%-tne otopine željezo(III) sulfata, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu. Na **Slici 38** prikazani su postignuti 100%-tni učinci uklanjanja prekursora trihalometana i to u pri doziranju 3%-tne otopine željezo(III) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti od 6,5; 7,5 i 8,5, zatim doziranju 1%-tne otopine željezo(III) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti od 4,5; 5,5; i 6,5 te doziranjem 4%-tne otopine željezo(III) sulfata uz

predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti od 8,5. Pri jednakim uvjetima najmanja učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana zabilježena je pri dodatku 5%-tne otopine željezo(III) sulfata heptahidrata, dok je najveća učinkovitost (43,14%), postignuta obradom uzoraka doziranjem 5%-tne otopine željezo(III) sulfata pri početnoj pH 7,5.

Učinkovitost od 100% uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina s početnih 10 mg/L huminske kiseline postignuta je doziranjem 2%-tne otopine željezo(II) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i pri početnoj pH vrijednosti 5,5 i 8,5, zatim doziranjem 1%-tne otopine željezo(II) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i pH vrijednosti 4,5 te zatim doziranjem 3%-tne otopine željezo(II) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti 8,5. Najviša učinkovitost također je postignuta i pri obradi uzoraka doziranjem 4%-tne i 5%-tne otopine željezo(II) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti 5,5 (**Slika 37**), obradi uzoraka doziranjem 1%-tne otopine željezo(III) klorida heksahidrata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i pH vrijednostima 4,5; 5,5; 6,5 i 7,5 (**Slika 36**).

Najmanja učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina s početnih 10 mg/L huminske kiseline, postignuta je uz dodatak otopine željezo(III) klorida uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu (**Slika 36**).

5.7.3. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline koncentracije 20 mg/L koagulacijom uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu

Uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina huminske kiseline s početnom koncentracijom 20 mg/L općenito je bila najučinkovitija pri doziranju željezo(III) sulfata heptahidrata ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$), kao i pri obradi modelnih otopina s nižim koncentracijama huminske kiseline.

Najveća učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana (100%) zabilježena je pri obradi modelne otopine huminske kiseline s početnih 20 mg/L, pri svim ispitanim pH vrijednostima uz dodatak 2%-tne otopine željezo(III) sulfata, predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu. Na **Slici 41** prikazana su najučinkovitija uklanjanja prekursora trihalometana postignuta doziranjem 1%-tne i 3%-tne otopine željezo(III) sulfata

uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti od 4,5; 5,5; 6,5 i 7,5 te doziranjem 4%-tne otopine željezo(III) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti od 5,5; 7,5; i 8,5.

Za razliku od ostalih koncentracija otopine željezo(III) sulfata, 5% otopinom (uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena) je postignuta namanja učinkovitost. Maksimalna učinkovitost smanjenja THMFP ovom koncentracijom bila je 42,06%.

100%-tna učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz modelnih otopina s početnih 20 mg/L huminske kiseline postignuta je obradom uzoraka doziranjem 2%-tne, 3%-tne, 4%-tne i 5%-tne otopine željezo(II) sulfata uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu pri početnoj pH vrijednosti 7,5 i 8,5, dok je pri ostalim ispitanim pH vrijednostima, bez obzira na koncentraciju otopine koagulanta, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana bila najviše do 6,58% (**Slika 40**).

Najučinkovitije uklanjanje prekursora trihalometana, odnosno smanjenja potencijala nastanka THM iz modelnih otopina s početnih 20 mg/L huminske kiseline postignuto je dodatkom otopine željezo(III) klorida koncentracije 1% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu pri početnoj pH vrijednosti od 4,5; 5,5 i 6,5, zatim pri obradi vode otopinom željezo(III) klorida koncentracije 2%, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i pri početnoj pH vrijednosti 5,5; 6,5 i 8,5 te obradom uzoraka doziranjem otopine željezo(III) klorida koncentracije 3% uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti 8,5 (**Slika 39**). Pri doziranju 4%-tne i 5%-tne otopine željezo(III) klorida, bez obzira na promjenu početne pH vrijednosti, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana bila do najviše 20,55%.

5.7.4. Koagulacija sa željezo(III) kloridom heksahidratom

Modelne otopine s početnih 5, 10 i 20 mg/L huminske kiseline obrađene su doziranjem otopina željezova(III) klorida heksahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu (1 g). Učinkovitost obrade i uklanjanje prekursora trihalometana ispitana je u ovisnosti o početnoj pH vrijednosti modelnih otopina (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5). Učinkovitost procesa praćena je mjerenjem apsorbancija te izražena omjerima A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana postignuta je pri obradi modelnih otopina huminske kiseline početne koncentracije 20 mg/L. Najveća učinkovitost od 100% smanjenja THMFP izmjerena je pri obradi modelnih otopina huminske kiseline s početnih 20 mg/L, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, doziranja 1%-tne otopine željezo(III) klorida heksahidrata i aktivnog ugljena u prahu te pri početnoj pH vrijednosti 4,5; 5,5 i 6,5.

Učinkovitost smanjenja THMFP od 100% postignuta je i nakon doziranja 2%-tne otopine otopine željezo(III) klorida heksahidrata pri početnim pH vrijednostima 5,5; 6,5 i 8,5 te i nakon dodavanja 3%-tne otopine istog koagulanta i početnoj pH vrijednosti 8,5.

Najveća učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana u modelnim otopinama huminske kiseline početne koncentracije 20 mg/L postignuta je pri pH vrijednostima 5,5 i 6,5 (100%), dok smanjenje potencijala THMPF nije zabilježeno pri 7,5 (**Slika 39**).

U modelnim otopinama s početnom koncentracijom huminske kiseline 10 mg/L, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana i smanjenja THMFP se smanjila u odnosu na učinkovitost postignutu obradom modelnih otopina s početnom koncentracijom huminske kiseline 20 mg/L. Pri koncentraciji od 10 mg/L najveća učinkovitost od 100% izmjerena je uz dodatak 1%-tne otopine željezo(III) klorida, pri početnoj pH 4,5; 5,5; 6,5 i 7,5 i dodatak aktivnog ugljena u prahu. Porast početne pH vrijednosti na 8,5 imao je negativan učinak na smanjenje THMFP neovisno o koncentraciji dodanog koagulanta. Povećanjem koncentracije otopine željezo(III) klorida, učinkovitost se naglo smanjila pri svim ispitanim pH vrijednostima (**Slika 36**).

Pri obradi modelnih otopina s početnom koncentracijom huminske kiseline 5 mg/L zabilježene su manje vrijednosti učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana u odnosu na učinkovitost uklanjanja pri višim početnim koncentracijama huminske kiseline. Pri koncentraciji od 5 mg/L huminske kiseline, najveća učinkovitost od 74,11% postignuta je pri doziranju 1%-tne otopine željezo(III) klorida uz početnu pH 6,5. Pri nižim pH vrijednostima (4,5; 5,5 i 6,5), doziranje 1%-tne otopine željezo(III) klorida imalo je bolji učinak u odnosu na doziranje pri višim pH vrijednostima (7,5 i 8,5). Pri pH vrijednosti 7,5 i 8,5 učinkovitije uklanjanje prekursora trihalometana postignuto je doziranjem 2%-tne otopine koagulanta, dok daljnje povećanje koncentracije koagulanta nije povećalo učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana (**Slika 33**).

Ispitivanje učinkovitosti željezo(III) klorida, uz dodatak kalijevog permanganata i aktivnog ugljena u prahu, u svrhu smanjenja potencijala nastanka trihalometana, pokazalo je kako

povećanje koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama povećava učinkovitost uklanjanje prekursora trihalometana.

5.7.5. Koagulacija sa željezo(II) sulfatom heptahidratom

U modelne otopine s početnim koncentracijama huminske kiseline 5; 10 i 20 mg/L, dozirane su otopine željezo(II) sulfata heptahidrata (1; 2; 3; 4 i 5%) uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu (1 g). Učinkovitost uklanjanje prekursora trihalometana ispitana je u ovisnosti o početnoj pH vrijednosti modelnih otopina (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5). Učinkovitost procesa praćena je mjerenjem apsorbancija te izražena omjerima A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana od 100% postignuta je obradom modelne otopine huminske kiseline s početnih 20 mg/L, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom, doziranje 2%-tne, 3%-tne, 4%-tne i 5%-tne otopine željezo(II) sulfata heptahidrata, dodatak aktivnog ugljena u prahu i početnoj pH vrijednosti 7,5 i 8,5. Pri nižim pH vrijednostima, učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana se smanjivala ili nije zabilježena (**Slika 40**).

U modelnim otopinama s početnom koncentracijom huminske kiseline 10 mg/L, učinkovitost smanjenja THMFP je bila manja u odnosu na učinkovitost postignutu pri obradi modelnih otopina s početnih 20 mg/L huminske kiseline. Pri koncentraciji od 10 mg/L najveća učinkovitost od 100% zabilježena je pri obradi uzoraka uz početni pH 5,5 te dodatak 2%-tne; 4%-tne i 5%-tne otopine željezo(II) sulfata, doziranje kalijevog permanganata i aktivnog ugljena u prahu.

Učinkovitost od 100% smanjenja THMFP postignuta je pri pH 8,5 uz dodatak 2%-tne i 3%-tne otopine željezo(II) sulfata te pri pH 4,5 uz dodatak 1%-tne otopine koagulant. Pri ostalim pH vrijednostima i koncentracijama otopine željezo(II) sulfata, učinkovitost se smanjivala ili nije zabilježena (pH 6,5) (**Slika 37**).

Pri koncentraciji od 5 mg/L huminske kiseline, najveća učinkovitost od 100% postignuta je doziranjem 1%-tne otopine željezo(II) sulfata i početnim pH 5,5 i 7,5. Pri pH 5,5, povećavanjem koncentracije koagulant, učinkovitost smanjenja THMFP se proporcionalno smanjivala (**Slika 34**).

5.7.6. Koagulacija sa željezo(III) sulfatom heptahidratom

U modelne otopine s početnim koncentracijama huminske kiseline 5; 10 i 20 mg/L, dozirane su otopine željezova(III) sulfata heptahidrata (1%; 2%; 3%; 4% i 5%) uz predoksidaciju

kalijevim permanganatom i dodatak 1 g aktivnog ugljena u prahu u cilju uklanjanja prekursora trihalometana. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitana je pri početnim pH vrijednostima od 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5, a određena je mjerenjem apsorbancija te izražena omjerima A_{254}/A_{203} te A_{250}/A_{365} .

Najveća učinkovitost smanjenja THMFP zabilježena je pri obradi modelnih otopina huminske kiseline početne koncentracije 20 mg/L. Tako je učinkovitost od 100% smanjenja potencijala nastanka trihalometana postignuta obradom modelnih otopina huminske kiseline s početnih 20 mg/L pri svim pH vrijednostima, a nakon predoksidacije kalijevim permanganatom, doziranja 1%-tne; 2%-tne; 3%-tne i 4%-tne otopine željezo(III) sulfata i aktivnog ugljena u prahu. Obradom uzoraka s 5%-tnom otopinom koagulanata zabilježena je najveća učinkovitost od 42,06%, a učinkovitost smanjenja THMFP se povećanjem pH vrijednosti smanjivala (**Slika 41**).

Pri početnoj koncentraciji od 10 mg/L huminske kiseline, najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 100% zabilježena je uz dodatak 2%-tne otopine željezo(III) sulfata, pri svim pH 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5, uz dodatak kalijevog permangnata i aktivnog ugljena u prahu. Učinkovitost smanjenja THMFP od 100%, izmjerena je i pri dodatku 1%-tne otopine koagulanta i početnih pH 4,5; 5,5 i 6,5 dok je najviša učinkovitost (100%) također postignuta i povećanjem koncentracije koagulanta (3% otopina) pri višim pH vrijednostima 6,5; 7,5 i 8,5. Pri pH 8,5, 100% učinkovitost smanjenja THMFP, postignuta je uz dodatak 4% otopine koagulanta. Dodatkom 5% otopine koagulanta, najveća učinkovitost od 43,14% postignuta je pri pH 7,5 (**Slika 38**).

Pri početnoj koncentraciji huminske kiseline 5 mg/L, najveća učinkovitost smanjenja THMFP od 100% zabilježena je uz dodatak 2%-tne otopine željezo(III) sulfata, pri svim početnim pH 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5, uz dodatak kalijevog permangnata i aktivnog ugljena u prahu, kao i kod modelnih otopina 10 mg/L. Učinkovitost smanjenja THMFP od 100%, izmjerena je i uz dodatak 1%-tne otopine koagulanta pri pH 4,5; 5,5 i 6,5, kao i dodatkom 3%-tne otopine koagulanta pri pH 5,5; 6,5; 7,5 i 8,5. Pri pH 7,5, 100%-tna učinkovitost smanjenja THMFP, postignuta je uz dodatak 4%-tne otopine koagulanta. Dodatkom 5%-tne otopine koagulanta, najveća učinkovitost od 41,28% izmjerena je pri pH 7,5 (**Slika 35**). Najveća učinkovitost smanjenja nastanka THM izmjerena je uz dodatak aktivnog ugljena u prahu pri najvišim početnim koncentracijama huminske kiseline (20 mg/L). Navedeni rezultati povezuju se s dodatkom aktivnog ugljena. Naime, Ali i sur. (2012.) su ispitivali različite adsorbente za uklanjanje organskih onečišćenja iz otpadnih voda te zaključili da se kapacitet adsorpcije adsorbenasa povećava s povećanjem koncentracije organskih onečišćenja (Ali i sur., 2012.).

U postupcima prerade vode, koagulacija se najčešće provodi s željezo(III) kloridom i željezo(III) sulfatom. Optimalna pH vrijednost za učinkovitu koagulaciju sa željezovim koagulantima je u području pH 4,5 – 6,0, s učinkovitošću uklanjanja NOM između 29% i 70% (izraženo kao DOC). Učinkovitost smanjenja THMFP povećava se s povećanjem doze koagulantata do 100 mg/L. Dobiveni rezultati u skladu su i s istraživanjima Sillanpää (2014) koji navodi da se pri niskim dozama koagulantata, anionska huminska struktura reorganizira nakon povezivanja s kationskim koagulantima te nastaje kompaktnija struktura. Kada se doza koagulantata poveća, huminska kiselina se združuje s hidroliziranim željezom koagulantata što se pripisuje se natjecanju između brzine rekonformacije humusne strukture i brzine sudara destabiliziranih koloida (Sillanpää, 2014.).

U usporedbi s drugim postupcima za obradu vode s visokim sadržajem organskih tvari kao što su ozonizacija, kombinacija ozon/aktivni ugljen, procesi s aktivnim ugljenom i slično, predoksidacija permanganatom ima za prednosti nisku cijenu, jednostavno rukovanje i održavanje. To može biti ekonomski isplativa metoda za poboljšanje tradicionalnih procesa obrade vode u slučajevima s ograničenim sredstvima za kapitalna ulaganja (Ma i sur., 2001.)

Različite sirove vode sadrže različite količine i sastav prirodnih organskih tvari. Isto tako, karakteristike prirodnih organskih tvari variraju ovisno o geološkom uvjetima vodonosnika i vrste vodnog tijela. Tijekom posljednjih godina, širom svijeta je zabilježeno povećanje koncentracija prirodnih organskih tvari u vodi. Ovisno o godišnjem dobu, čak i na istim lokacijama, poplave ili suše mogu uzrokovati promjene u sastavu vode i koncentraciji prirodnih organskih tvari što proces prerade čini još zahtjevnijim. Stoga je neophodno iznalaženje novih ili poboljšanje postojećih metoda obrade vode koje se provode u cilju uklanjanja prirodnih organskih tvari i smanjenja nastanka dezinfekcijskih nusprodukata u vodi za ljudsku potrošnju (Matilainen i Sillanpää, 2010.).

U posljednje vrijeme, primjena željeznih koagulanata dobiva prednost ispred koagulanata na bazi aluminija, uglavnom zbog sumnje na povećane zdravstvene rizike povezane s reziduama aluminija, ali i bolju učinkovitost željeznih koagulanata pri uklanjanju prirodnih organskih tvari. Mnoge studije su pokazale da su željezne soli sposobne ukloniti više prirodnih organskih tvari nego aluminijeve soli, pri jednakim uvjetima (Sillanpää i sur., 2018.).

Kombinacija adsorpcije s drugim metodama je jedan od najboljih izbora za učinkovito uklanjanje prirodnih organskih tvari. Ovo područje istraživanja ima veliki napredak u poboljšanju i nadi da će se novi i selektivni adsorbenti, komercijalno dostupni, moći primijeniti za uklanjanje prirodnih organskih, odnosno huminskih tvari iz voda (Bhatnagar i Sillanpää, 2017.).

5.8. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA I MEĐUDJELOVANJE POJEDINIH VARIJABLI

U cilju određivanja povezanosti pojedinih varijabli, njihovog međudjelovanja te preliminarne analize za provedbu izrade složenijih modela za opis sustava, napravljena je korelacijska matrica s pripadajućim Pearsonovim koeficijentima (Šošić, 2004.).

Statističkom obradom podataka utvrđeno je najveće standardno odstupanje pri obradi uzoraka s željezovim(II) sulfatom, kao i to da su najveći koeficijenti korelacija (0,98) zabilježeni pri obradi vode 3%-tnim otopinama ispitanih koagulanata.

Povećanjem koncentracije huminske kiseline u modelnim otopinama i dodatkom oksidansa te naknadno i aktivnog ugljena, do tada postojeće statistički značajne i pozitivne korelacije ($r_p=0.88-0,98$ (5mg)) se smanjuju, odnosno više nisu statistički značajne. Slična povezanost dobivenih rezultata i eksperimentalnih uvjeta s vrijednostima standardnog odstupanja uočena je pri dodatku drugih pomoćnih tvari (oksidans, aktivni ugljen) u modelne otopine huminske kiseline u kojima je do tada bio samo koagulant stoga je na temelju dobivenih rezultata moguće odabrati pojedine varijable koje se mogu koristiti za izradu linarnog viševarijabilnog modela kojim bi se opisao promatrani sustav.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- U ovom radu ispitan je utjecaj oksidacije na učinak uklanjanja prekursora trihalometana iz vode metodom koagulacije i flokulacije. Učinkovitost oksidacije prekursora trihalometana ispitana je u ovisnosti o vrsti i koncentraciji oksidacijskog sredstva, vremenu kontakta oksidansa i prekursora, početnoj pH vrijednosti vode te početnoj koncentraciji i vrsti izvora prekursora. Oksidacija prekursora proveda se pomoću dva oksidacijska sredstva, otopinom kalijeva permanganata i ozonom. Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ispitala se i u ovisnosti o vrsti sredstva za koagulaciju (FeCl_3 , FeSO_4 i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) te u ovisnosti o naknadnom doziranju praškastog ili granuliranog aktivnog ugljena.
- Rezultati su pokazali da je najveća učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana iz ispitanih modelnih otopina postignuta obradom uzoraka s $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, uz predoksidaciju kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu.
- Potencijal nastanka trihalometana određen kao omjer A_{254}/A_{203} ukazuje na prisustvo aktivnih aromatskih prstenova u prirodnim organskim tvarima i korelira s tendencijom prirodnih organskih tvari za reakciju s klorom, odnosno potencijalim nastankom trihalometana.
- Omjer apsorbancija A_{250}/A_{365} ukazuje na korelaciju molekularne veličine i aromatičnosti te se koristi kao pokazatelj razgradnje otopljenih huminskih tvari pri čemu veća vrijednost ovog omjera ukazuje na smanjenje molekulske mase. Povećanje vrijednosti A_{250}/A_{365} tijekom procesa oksidacije ukazuje da je došlo do razgradnje organske tvari velike molekularne mase na spojeve male molekularne mase. Dodatak oksidansa kalijevog permanganata učinkovito je djelovalo na razgradnju huminske kiseline.
- Uspoređujući rezultate obrade modelnih otopina huminske kiseline početnih koncentracija 1, 5, 10 i 20 mg/L, uočava se da je pri obradi modelne otopine huminske kiseline početne koncentracije 1 mg/L postignuta najveća učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana, odnosno smanjenja potencijala nastanka THM (66,83%), Navedena učinkovitost postignuta je uz predoksidaciju uzoraka 1,5%-tnom otopinom kalijeva permanganata i pri početnoj pH vrijednosti 4,5. Daljni porast početne pH vrijednosti smanjio je učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana.

Također je zabilježeno da vrijeme vrlo malo utječe na učinkovitost oksidacije huminske kiseline kalijevim permanganatom.

- Pri obradi modelnih otopina početnih koncentracija huminske kiseline 5, 10 i 20 mg/L, učinkovitost oksidacije na uklanjanje prekursora trihalometana se smanjivala proporcionalno s povećanjem početne koncentracije huminske kiseline, a najučinkovitije uklanjanje prekursora trihalometana i smanjenje THMFP za sve tri ispitane početne koncentracije huminske kiseline (5, 10 i 20 mg/L) postignuto je pri početnoj pH vrijednosti 7,5 i uz dodatak kalijeva permanganata 1,5 i 2%.
- Pri obradi realnih uzoraka vode rezultati su pokazali kako je uklanjanje prekursora trihalometana i smanjenje THMFP učinkovitije pri oksidaciji uzoraka vode s ozonom (100% jezero Petnja), dok je predoksidacijom uz doziranje kalijeva permanganata najveća učinkovitost smanjenja potencijala nastanka trihalometana iznosila 11,97% (podzemna voda Slavenskog Broda). Oksidacija uzoraka ozonom bila je učinkovitija pri obradi površinskih voda, a manje učinkovita pri obradi ispitanih uzoraka podzemnih voda. Povećanje doze ozona pozitivno je utjecalo na učinkovitost smanjenja THMFP.
- Pri obradi realnih uzoraka vode nije zabilježeno značajnije smanjenje potencijala nastanka trihalometana jer je oksidans, osim na oksidaciju prirodnih organskih tvari, utrošen i na oksidaciju drugih spojeva prisutnih u realnim uzorcima vode (željeza, mangana, arsena) dok je pri obradi modelnih otopina huminske kiseline oksidans isključivo utrošen za oksidaciju huminske kiseline.
- Uspoređujući učinkovitost sva tri ispitana koagulanta (bez predoksidacije kalijevim permanganatom), uočava se značajna razlika u učinkovitosti. Najučinkovitije smanjenje potencijala nastanka trihalometana postignuto je već pri dodatku koagulanta (66,49% za željezo(III) sulfat, 53,04% za željezo(III) klorid i 28,73% za željezo(II) sulfat). Početna koncentracija huminske kiseline i početna pH vrijednost imaju značajan utjecaj na učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana. Povećanjem koncentracije huminske kiseline, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana se smanjuje. Za sva tri koagulanta najveća učinkovitost postignuta je pri početnoj pH vrijednosti 6,5, dok je početna koncentracija koagulanta od slabog značaja za učinkovitost procesa uklanjanja prekursora trihalometana. Željezo(III)

sulfat je najučinkovitiji pri koncentraciji 1%, a povećanjem koncentracije navedenog koagulanta učinkovitost se smanjuje. Učinkovitije uklanjanje prekursora trihalometana postignuto je doziranjem viših koncentracija željezo(III) klorida i željezo(II) sulfata (4%-tna i 5%-tna otopina).

- Uspoređujući učinkovitost ispitanih koagulanata uz primjenu predoksidacije s kalijevim permanganatom, uočava se značajna razlika u učinkovitosti uklanjanja prekursora trihalometana. Najviše vrijednosti smanjenja THMFP i uklanjanja prekursora trihalometana (100%-tno uklanjanje) ostvarene su obradom uzoraka predoksidacijom kalijevim permanganatom te doziranjem željezo(II) sulfat, te 80,36% doziranjem željezo(III) sulfata i 78,46% doziranjem željezo(II) klorida.
- Na učinkovitost ispitanih koagulanata pri uklanjanju prekursora trihalometana, značajno utječe početna koncentracija huminske kiseline jer je uočeno da se povećanjem početne koncentracije huminske kiseline, učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana smanjuje.
- Učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana ovisi i o koncentraciji koagulanta. Željezo(III) sulfat je najučinkovitiji pri koncentraciji 1%, a povećanjem koncentracije, učinkovitost mu se smanjuje. Željezo(III) klorid i željezo(II) sulfat su učinkovitiji pri višim koncentracijama (4% i 3%).
- Primjena predoksidacije kalijevim permanganatom i dodatak granuliranog aktivnog ugljena značajno utječe na uklanjanje prekursora trihalometana, postignute učinkovitosti uklanjanje prekursora trihalometana i smanjenja THM iznosile su 100% za sva tri koagulanta. Dodatkom granuliranog aktivnog ugljena ostvarena je veća učinkovitost, nego u ispitivanjima bez dodatka aktivnog ugljena.
- Početna koncentracija huminske kiseline ima velik utjecaj na učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana kod primjene željezova(III) klorida i željezova(II) sulfata uz dodatak aktivnog granuliranog aktivnog ugljena. Povećanjem početne koncentracije huminske kiseline, učinkovitost se za navedena dva koagulanta smanjivala, dok se učinkovitost željezo(III) sulfat pokazala neovisnom o početnoj koncentraciji huminske kiseline. Utjecaj pH i koncentracija koagulanta ovdje imaju slab utjecaj na učinkovitost ispitivanja.

- Uklanjanje prekursora trihalometana svim ispitanim koagulantima imalo je visoku učinkovitost (100%) uz primjenu predoksidacije kalijevim permanganatom i dodatak aktivnog ugljena u prahu pri čemu početna koncentracija huminske kiseline nije imala značajan učinak na proces obrade vode. Nasuprot tome, na učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana značajno je utjecala koncentracija koagulanata pri čemu se učinkovitost uklanjanja prekursora trihalometana smanjivala s povećanjem koncentracije ispitivanih koagulanata.

7. LITERATURA

-
- Abouleish MYZ, Wells MJM: Trihalomethane formation potential of aquatic and terrestrial fulvic and humic acids: Sorption on activated carbon. *Science of the Total Environment*, 521-522:293-304, 2015.
- Agbaba J, Tubić A, Molnar J, Watson M, Krčmar D, Dalmacija B: Uticaj predozonizacije na uklanjanje prekursora trihalometana koagulacijom. *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*, 10:43-50, 2014.
- Agbaba J, Molnar Jazić J, Tubić A, Watson M, Maletić S, Kragulj Isakovski M, Dalmacija B: Oxidation of natural organic matter with processes involving O₃, H₂O₂ and UV light: formation of oxidation and disinfection by-products. *RSC Advances*, 89:86212-86219, 2016.
- Ahac I: Optimiranje koagulacijske predobrade sirove vode bogate prirodnim organskim tvarima. *Diplomski rad*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- Albrektienė R, Rimeika M, Zalieckienė E, Šaulys V, Zagorskis A: Determination of Organic Matter by UV Absorption in the Ground Water. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 20(2):163-167, 2012.
- Ali I, Asim M, Khan TA: Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113:170-183, 2012.
- Alvarez-Bastida C, Martínez-Miranda V, Solache-Ríos M, Linares-Hernández I, Teutli-Sequeira A, Vázquez-Mejía G: Drinking water characterisation and removal of manganese. Removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6:2119-2125, 2018.
- Amin MM, Safari M, Maleki A, Ghasemian M, Rezaee R, Hashemi H: Feasibility of humic substances removal by enhanced coagulation process in surface water. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 1:1-8, 2012.
- Aragonés-Beltrána P, Mendoza-Rocab JA, Bes-Piáa A, García-Melónb M, Parra-Ruizb E: Application of multicriteria decision analysis to jar-test results for chemicals selection in the physical–chemical treatment of textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 164:288-295, 2009.
- Areerachakul N: The Coupling of Photocatalytic Oxidation Processes with Activated Carbon Technologies and the Comparison of the Treatment Methods for Organic Removal from Surface Water. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 6:209-213, 2012.
- Aslam ZMM, Leeuwen J, Chow CWK, Drikas M: Peak fitting and modelling of NOM removal by coagulation from River Murray water in South Australia. *19th International Congress on Modelling and Simulation*. str. 3469-3475. Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand, Perth, Australia, 2011.
- Awad J, Van Leeuwen J, Chow C, Drikas M, Smernik RJ, Chittleborough DJ, Bestland E: 2016. Characterization of Dissolved Organic Matter for Prediction of Trihalomethane Formation Potential in Surface and Sub-surface Waters. *Journal of Hazardous Materials*, 308:430-439, 2016.

-
- Banik NL, Bürger S, Kratz JV, Trautmann N: Precipitation of Aldrich Humic Acid in Dependence of pH. *Annual report 2004*. Universitaet Mainz, Institut fuer Kernchemie. J.V. (Ed.). Germany, 2005.
- Basiouny M, Fouad EA, Elmitwalli T, Abu-Elkhair NY: Enhancing purification of surface water by potassium permanganate addition. *Twelfth International Water Technology Conference*, str. 1-11, Water Technology Association, Alexandria, 2008.
- Bhatnagar A, Minocha AK: Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13:203-217, 2006.
- Bhatnagar A, Sillanpää M: Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption. *Chemosphere*, 166:497-510, 2017.
- Blažević M, Samardžić I, Kolumbić Z: Smanjivanje curenja pitke vode u vodoopskrbnoj mreži Slavenskog Broda. *Stručno-poslovni skup Gubici vode u vodoopskrbi i odvodnji: Suvremene metodologije prećenja, pronalaženja i otklanjanja*. str. 39-48. Poreč, 2007.
- Bratby J: Coagulation and Flocculation, With an emphasis on water and wastewater treatment. Uplands Press Ltd, Engleska, 1980.
- Buchanan W, Roddick F, Porter N: Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: comparison between UV and VUV irradiation. *Chemosphere*, 7:1130-1141, 2006.
- Chiang PC, Chang EE, Liang CH: NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere*, 46:929-936, 2002.
- Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G: *MWH's Water Treatment: Principles and Design, 3rd Edition*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
- DECWMD, Department of Environment and Conservation, Water Management Division: *Study on Characteristics and Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Systems in Newfoundland and Labrador*. DECWMD, Kanada, 2011.
- Dolar D: Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda. *Doktorska disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
- Domanya Z, Galambos I, Vataib G, Bekassy-Molnar E: Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*, 145:333-337, 2002.
- Edzwald JK, Becker WC, Wattier KL: Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors. *American Water Works Association*, 77(4):122-132, 1985.
- Eikebrokk B: Coagulation - direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. *Water Science and Technology*, 40:55-62, 1999.
- Fayad PB, Zamyadi A, Broseus R, Prévost M, Sauvé S: Degradation of progestagens by oxidation with potassium permanganate in wastewater effluents. *Chemistry Central Journal*, 7:1-11, 2013.
-

- Ghernaout D, Moulay S, Messaoudene NA, Aichoun IM, Naceur MW, Boucherit A: Coagulation and Chlorination of NOM and Algae in Water Treatment – A Review. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 2(6-1):23-34, 2014.
- Golea DM, Upton A, Jarvis P, Moore G, Sutherland S, Parsons SA, Judd SJ: THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research*. 112:226–235, 2017.
- Graham NJD: Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes - a review. *Water Science and Technology*, 40:141-148, 1999.
- Gulić I: *Kondicioniranje vode*. Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.
- Habuda-Stanić M, Medverec Knežević Z, Gašo-Sokač D, Romić Ž, Pleština M, Šiljeg M, Rakić A: Primjena kemijske oksidacije u procesima prerade vode za piće. XXI. *Znanstveno-stručni skup "Voda i javna vodoopskrba"*, Korčula, str. 152-157. Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, 2017.
- Habuda-Stanić M, Nujić M, Mikić G, Romić Ž, Ivić M: Utjecaj mješanja na učinkovitost procesa koagulacije i flokulacije pri kondicioniranju vode. *Elektronički časopis Građevinskog fakulteta Osijek – e-GFOS*, 7:1-11, 2013.
- Hajdú Z: Rijeka Drava kao administrativna i politička granica. *Ekonomika i ekohistorija*, 7(1):64-79, 2011.
- Hayder G, Rahim AA: Effect of Mixing Natural Coagulant with Alum on Water Treatment. *The 3rd National Graduate Conference*, str. 206-209. Universiti Tenaga Nasional, Putrajaya Campus, Malezija, 2015.
- Hongve D, Baann J, Becher G, Beckmann A: Experiences from operation and regeneration of an anionic exchanger for natural organic matter (NOM) removal. *Water Science and Technology*, 40:215-221, 1999.
- Hozalski RM, Bouwer EJ, Goel S: Removal of natural organic matter (NOM) from drinking water supplies by ozone-biofiltration. *Water Science and Technology*, 40:157-163, 1999.
- IARC, International Agency for Research on Cancer: Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC, Francuska, 2013.
- Ivešić M, Krivohlavek A, Žuntar I, Tolić S, Šikić S, Musić V, Pavlič I, Bursik A, Galić N: Monitoring of selected pharmaceuticals in surface waters of Croatia. *Environmental science and pollution research*, 24 (29): 23389-23400, 2017.
- Joseph L, Flora JRV, Park Y, Badawy M, Saleh H, Yoon Y: Removal of natural organic matter from potential drinking water sources by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials. *Separation and Purification Technology*, 95:64-72, 2012.
- Juretić H: Primjena oksidacijskih postupaka u obradi bunarskih voda istočne Slavonije. *Magistarski rad*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2004.
- Juretić H: Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastnih voda. *Doktorska disertacija*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.

- Juretić H, Cajner H, Smoljanić G, Ahac I, Ljubas D: Optimiranje koagulacijske predobrade sirove bunarske vode bogate prirodnim organskim tvarima. *2nd International and 6th Croatian Scientific and Professional Conference "Water for all"*, str. 29-31, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2016.
- Kalajdžić B: Primjena naprednih oksidacijskih postupaka na bazi Fentonovog procesa za oksidaciju prirodnih organskih tvari u podzemnoj vodi. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2012.
- Kim HC, Yu MJ: Characterisation of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research*, 39:4779-4789, 2005.
- Kim HC, Park SJ, Lee CG, Han YU, Park JA, Kim SB: Humic acid removal from water by iron-coated sand: A Column Experiment. *Environmental Engineering Research*, 14:41-47, 2009.
- Korać V: *Tehnologija vode za potrebe industrije*. Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985.
- Krasner SW: The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 367:4077-4095, 2009.
- Kremer NF: *Nalkov Priručnik za vodu*, Građevinska knjiga, Novi Sad, 2005.
- Kristiana I, Joll C, Heitz A: Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: Application in a Western Australian water treatment plant. *Chemosphere*, 83:661-667, 2011.
- Kukučka MĐ, Kukučka NM: *Fizičko-kemijski sastav svetskih prirodnih voda*. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2013.
- Kumar Pramanik B, Choo K, Kumar Pramanik S, Suja F: Comparison between biological filtration and coagulation processes for the removal of dissolved organic nitrogen and disinfection by-products precursors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104:164-169, 2015.
- Kurtanjek Ž: *Mjerenje i vođenje procesa (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2002.
- Ljubas D: Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda. *Magistarski rad*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
- Ma J, Li GB: Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid to the coagulation. *Water Science and Technology*, 27(11):47-54, 1993.
- Ma J, Graham N: Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation – Destruction of precursors. *Aqua*, 45:308-315, 1996.
- Ma J, Graham N, Li G: Effect of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters – Laboratory case studies. *Aqua*, 46:1-10, 1997.

-
- Ma J, Li GB, Chen ZL, Xu GR, Cai GQ: Enhanced coagulation of surface waters with high organic content by permanganate preoxidation. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1:51-61, 2001.
- Mamba BB, Krause RW, Malefetse TJ, Sithole SP, Nkambule TI: Humic acid as a model for natural organic matter (NOM) in the removal of odorants from water by cyclodextrin polyurethanes. *Water SA*, 35(1):117-120, 2009.
- Marsh H, Rodriguez-Reinoso F: *Activated Carbon*. Elsevier Science, Velika Britanija, 2006.
- Matilainen A, Sillanpää M: Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80:351-365, 2010.
- Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M: Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159:189-197, 2010.
- Matilainen A, Gjessing ET, Lahtinen T, Hed L, Bhatnagar A, Sillanpää M: An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83:1431-1442, 2011.
- Matsui Y, Yuasa A, Li FS: Pretreatment effects on activated carbon adsorption of humic substances: distributed fictive component analysis. *Water Science and Technology*, 40:223-230, 1999.
- Melin ES, Ødegaard H: Biofiltration of ozonated humic water in expanded clay aggregate filters. *Water Science and Technology*, 40:165-172, 1999.
- Metcalf D, Rockey C, Jefferson B, Judd S, Jarvis P: Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and innovative suspended ion exchange process. *Water Research*, 87:20-28, 2015.
- Meyn T, Leiknes T: Comparison of optional process configurations and operating conditions for ceramic membrane MF coupled with coagulation/flocculation pre-treatment for the removal of NOM in drinking water production. *Journal of Water Supply: Research and Technology –Aqua*, 59(2-3):81-91, 2010.
- Mijatović I, Matošić M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
- Molnar J, Agbaba J, Dalmacija B, Rončević S, Prica M, Tubić A: Influence of pH and ozone dose on the content and structure of haloacetic acid precursors in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8): 3079–3086, 2012.
- Molnar J, Agbaba J, Dalmacija B, Tubić T, Krčmar D, Maletić S, Tomašević D: The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 222:435–443, 2013.
- MZ, Ministarstvo zdravstva RH: *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe*. Narodne novine 125/17, 2017.

-
- Nađ K: Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda i naprednih oksidacijskih procesa. *Doktorski rad*, Tehnički fakultet, Rijeka, 2015.
- Newcombe G: Charge vs. porosity - some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon. *Water Science and Technology*, 40:191-198, 1999.
- Nikolić I, Antonijević MM: Primena ozona u postupku prečišćavanja voda. *Zaštita materijala*, 47:36-58, 2006.
- Nujić M, Habuda-Stanić M, Žigić M, Romić Ž, Ivić M, Kuveždić Z, Kralj E: Uklanjanje organskih tvari iz podzemnih voda željezovim koagulantima. *International Scientific and Professional Conference "14th Ružička days"* Vukovar, str. 363-373, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2012.
- Ødegaard H, Eikebrokk B, Storhaug R: Processes for the removal of humic substances from water - an overview based on Norwegian experiences. *Water Science and Technology*, 40:37-46, 1999.
- Ødegaard H, Østerhus S, Melin E, Eikebrokk B: NOM removal technologies – Norwegian experiences. *Drinking Water Engineering and Science*, 3:1-9, 2010.
- Park KY, Yu YJ, Yun SJ, Kweon JH: Natural organic matter removal from algal-rich water and disinfection by-products formation potential reduction by powdered activated carbon adsorption. *Journal of Environmental Management*, 235:310–318, 2019.
- Pekaš Ž, Čupić D: Opće stanje gospodarenja podzemnim vodama u Hrvatskoj. *Građevinar*, 10:925-930, 2007.
- Perić J, Vukojević Medvidović N, Nuić I: *Inženjerstvo otpadnih voda*. Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, 2012.
- Purger J J: *Priručnik za istraživanje bioraznolikosti duž rijeke Drave*. Sveučilište u Pečuhu, Pečuh, 2007.
- Ramavandi B, Farjadfard S, Ardjmand M, Dobaradaran S: Effect of water quality and operational parameters on trihalomethanes formation potential in Dez Riverwater, Iran. *Water Resources and Industry*, 11:1-12, 2015.
- Richardson SD, Postigo C: Drinking Water Disinfection By-products. In *The Handbook of Environmental Chemistry: Emerging Organic Contaminants and Human Health*. Springer, New York, 20:93-137, 2012.
- Rodrigues A, Brito A, Janknecht P, Proenca MF, Nogueira R: Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. *Journal of Environmental Monitoring*, 11:377-382, 2009.
- Romić Ž: Arsen u podzemnoj vodi osječkog vodocrpilišta i oksidacija arsenita pri kondicioniranju vode. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2009.
- Rositano J, Newcombe G, Nicholson B, Sztajnbock P: Ozonation of nom and algal toxins in four treated waters. *Water Research*, 35:1:23-32, 2001.

-
- Sanly L, Lim M, Chiang K, Amal R, Fabris R, Chow C, Dirkas M: A study on the removal of humic acid using advanced oxidation processes. *Separation Science and Tehnology*, 42:1391-1404, 2007.
- Santos AF, Paiva PM, Teixeira JA, Brito AG, Coelho LC, Nogueira R: Coagulant properties of Moringa oleifera protein preparations: application to humic acid removal. *Environmental Technology*, 33:69-75, 2012.
- Seredyńska-Sobecka B, Tomaszewska M, Morawski AW: Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process. *Desalination*, 198:265-273, 2006.
- Sillanpää M: Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. IWA Publishing, Elsevier, Ujedinjeno Kraljevstvo, 2014.
- Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M: Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 190:54-71, 2018.
- Singer PC, Bochardt JH, Colthurst JM: The effects of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water. *American Water Works Association*, 72(10):573–578, 1980.
- Singer PC, Brown RA, Wiseman JF: *Formation of halogenated organics during wastewater disinfection*. Water Resources Research Institute of The University of North Carolina, Raleigh, 1988.
- Sîrbu CE, Cioroianu TM, Rotaru P: About the humic acids and thermal behaviour of some humic acids. *Physics AUC*, 20:120-126, 2010.
- Sonntag C, Gunten U: Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. IWA Publishing, London, 2012.
- Spiegel MR: *Schaum's outline of Theory and Problems of Statistics*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.
- Symons J, Stevens A, Clark R, Geldreich E, Love O: *Removing trihalomethanes from drinking water - an overview of treatment techniques*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2002.
- Šikić Z: *Sustavi gospodarenja vodom*. Sveučilište u Zadru, Zadar, 2016.
- Šošić I: *Primijenjena statistika*. Školska knjiga, Zagreb, 2004.
- Tian X, Zhang R, Huang T, Wen G: The simultaneous removal of ammonium and manganese from surface water by MeOx: Side effect of ammonium presence on manganese removal. *Journal of Environmental Sciences*, 77:346-353, 2019.
- Tseng WP, Lou JC, Wu MC, Fang HM: Reducing Humic Acid and Disinfection by-products in Raw Water using a Bio-activated Carbon Filter. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 6:308-311, 2012.

-
- Tubić A, Agbaba J, Dalmacija B, Molnar J, Maletić S, Watson M, Ugarčina Perović S: Insight into changes during coagulation in NOM reactivity for trihalomethanes and haloacetic acids formation. *Journal of Environmental Management*, 118:153-160, 2013.
- US EPA, The Environmental Protection Agency: *Alternative Disinfectants and Oxidants, Guidance Manual*. US EPA, 1999.
- US EPA, The Environmental Protection Agency: EPA Drinking Water Guidance on Disinfection By-Products, Advice Note No. 4. Version 2. Disinfection By-Products in Drinking Water. US EPA, 2012.
- Uyguner CS, Suphandag SA, Kerc A, Bekbolet M: Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination*, 210:183-193, 2007.
- Vidović MM, Milovanović B, Trajković IS, Momić JG, Tomić I: Reduction of Trihalomethanes Forming Potential by Adsorption of Natural Organic Matter on Ionic Exchange Resins. *Journal of Water Resource and Protection*, 2:137-142, 2010.
- Vujević D, Mikić A, Lenček S, Dogančić D, Zavrtnik S, Premur V, Anić Vučinić A: Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda. *Inženjerstvo okoliša*, 1:25-32, 2014.
- Vukojević D: Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa. *Doktorska disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- Wang Y, Wang Q, Gao BY, Yue Q, Zhao Y: The disinfection by-products precursors removal efficiency and the subsequent effects on chlorine decay for humic acid synthetic water treated by coagulation process and coagulation-ultrafiltration process. *Chemical Engineering Journal*, 193-194:59-67, 2012.
- Web 1 Vodovod Slavonski Brod:
<http://www.vodovod-sb.hr/index.php/voda/kvaliteta-vode/analiza-vode> [21.10.2017.]
- Web 2 Vodovod Osijek:
<https://vodovod.com/usluge/vodoopskrba/> [21.10.2017.]
- Web 3 Aktivni ugljen:
<http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon/powdered>
[25.10.2017.]
- Web 4 Aktivni ugljen (peleti):
<https://www.indiamart.com/proddetail/activated-carbon-pellets-17342465573.html>
[03.11.2017.]
- Web 5 Fulvinska kiselina:
<https://manicbotanix.com/fulvic-acid-hydroponics/> [22.01.2018.]
-

Web 6 Jezero Petnja

<http://academi.bike/geo/jezero-petnja/> [22.01.2019.]

- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K: Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science and Technology*, 37:4702-4708, 2003.
- WHO, World Health Organization: *Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO, 2017.
- Yan M, Wang D, Shi B, Wang M, Yan Y: Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water. *Chemosphere*, 69:1695-1702, 2007.
- Zhao H, Wang L, Zhang H, Wu X, Zhao B, Han F: Effect of potassium permanganate dosing position on the performance of coagulation/ultrafiltration combined process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26:89-95, 2018.
- ZhiJun R, Graham N: Effect and mechanism of manganate preoxidation for organics removal. *Science China Technological Sciences*, 57:1160-1164, 2014.
- Žugaj R: Hidrologija za branu i akumulacijsko jezero Petnja. *Elaborat*. Rudarsko-geološko naftni fakultet, Zagreb, 1998.