

UTICAJ DOZE OZONA I UV ZRAČENJA NA POTENCIJALNU TOKSIČNOST PODZEMNE VODE NAKON O₃/UV UNAPREĐENOG OKSIDACIONOG PROCESA

Mirjana Petronijević¹, Pavle Mašković², Aleksandra Cvetanović³, Jasmina Agbaba¹, Jelana Molnar Jazić¹, Aleksandra Tubić¹, Božo Dalmacija¹

Apstrakt: U ovom radu ispitivan je uticaj tretmana vode ozonom i primene unapređenog O₃/UV procesa na opštu toksičnost podzemne vode primenom *Allium* anafazno-telofaznog testa. Ispitivani oksidacioni tretmani dovode do povećanja toksičnosti podzemne vode u odnosu na sirovu vodu. Proces ozonizacije dovodi do povećanja toksičnosti vode najvećim delom kao rezultat formiranja bromata. S druge strane, primena O₃/UV procesa dovodi do povećanja toksičnosti vode kao rezultat formiranja bromovanih organskih nusproizvoda.

Gljučne reči: ozonizacija, O₃/UV unapređeni proces, *Allium* anafazno-telofazni test, opšta toksičnost, oksidacioni nusproizvodi

Uvod

Jedan od najvećih problema sa kojim se čovečanstvo danas susreće je obezbeđivanje zdravstveno bezbedne vode za piće. Kako bi se obezbedila voda odgovarajućeg kvaliteta sa mikrobiološkog i hemijskog aspekta primenjuju se različiti oksidacioni tretmani (npr. ozonizacija, O₃/UV unapređeni proces), koji prethode dezinfekciji vode. Oksidacioni procesi na bazi ozona, koji se zasnivaju na generisanju reaktivnih intermedijera kao što su hidroksil radikali, pokazali su visoku efikasnost u uklanjanju organskih polutanata prisutnih u vodi dovodeći do njihove razgradnje ili/i mineralizacije (Matilainen i Sillanpää, 2010).

Međutim, iako se tretmanom vode u značajnoj meri smanjuje ukupan sadržaj polutanata i poboljšavaju se određeni parametri kvaliteta, to ne dovodi do nužnog obezbeđivanja zdravstveno bezbedne vode. Primenjena oksidaciona/dezinfekciona sredstva stupaju u reakciju sa organskom materijom i konstituentima vode dovodeći do formiranja potencijalno toksičnih oksidacionih i/ili dezinfekcionih nusproizvoda kao što su: trihalometani, halosirćetne kiseline, haloacetonitrili, neorganski bromat i mnogi drugi (WHO, 2011). Pokazalo se da se na vrhu skale toksičnosti nalaze jedinjenja koja sadrže azot (Ding i sar., 2013), kao i to da toksičnost raste od hlorovanih ka jodovanim jedinjenjima i sa povećanjem broja halogenih supstituenata (Richardson i sar., 2007).

Zdravstveni rizik povezan sa formiranjem nusproizvoda oksidacije/dezinfekcije je veoma teško kvantifikovati, jer se ti nusproizvodi obično javljaju u koncentracijama koje su previše niske da bi se analitički odredile. Metodologija koja se koristi za

¹Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija

(petronijevic84mirjana@gmail.com)

²Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku, Cara Dušana 34, Čačak, Srbija

³Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija

određivanje toksičnosti uzoraka vode su biološki testovi, koji prikazuju ukupni odgovor kompleksne smeše komponenata uzimajući u obzir i njihove interakcije sa konstituentima vode, tako da je moguće predvideti toksična svojstva složenih vodenih matriksa (Petala i sar., 2008). *Allium* anafazno-telofazni test je osetljiv postupak za merenje ukupne toksičnosti izazvane hemijskim tretmanima, na osnovu koga se može proceniti da li primenjeni tretman doprinosi formiranju toksičnih komponenata u odnosu na vodu pre tretmana. Prethodne studije su primenom bioloških testova toksičnosti utvrdile da primena ozona (Feretti i sar., 2008; Shi i sar., 2009), kao i O_3/UV procesa (Guzella i sar., 2002) u tretmanu vode za piće može generisati potencijalno toksične nusproizvode, zavisno od sastava vode i uslova procesa, tako da je neophodno izvršiti opsežna ispitivanja i optimizovati proces za svaki lokalitet ponaosob.

Cilj rada je ispitivanje uticaja doze ozona i UV zračenja na opštu toksičnost podzemne vode sa teritorije AP Vojvodine nakon tretmana vode ozonom i unapređenog O_3/UV procesa primenom *Allium* anafazno-telofaznog testa.

Materijali i metode

Karakteristike sirove podzemne vode: Ispitivanja su vršena na podzemnoj vodi sa teritorije AP Vojvodine (Republika Srbija) sledećih karakteristika: pH=7,9; alkalitet 982 mg $CaCO_3 l^{-1}$; UV apsorbancija na 254 nm, $UV_{254}=0,05 cm^{-1}$; sadržaj bromida, $Br^{-}=0,05 mg l^{-1}$.

Ekperimentalne procedure: Ozonizacija sirove vode vršena je u staklenoj koloni zapremine 6 l, prečnika 26 cm. Ozon je generisan elektrohemijski iz kiseonika (primenom generatora ozona Argentox, kapacitet 1 g/h) i uveden u vodu kroz difuzer smešten na dnu kolone. Primenjena doza ozona je iznosila 1,0 i 2,0 mg $O_3 l^{-1}$. Koncentracija transferovanog ozona se određuje na osnovu razlike koncentracija ozona u ulaznom i izlaznom gasu pri normalnom pritisku i temperaturi (273 K i 101,2 kPa), na osnovu rezultata dobijenih jodometrijskom titracijom (APHA, 2012). U slučaju O_3/UV procesa, voda nakon ozonizacije je podvrgnuta UV fotolizi, koja je vršena u komercijalno dostupnom reaktoru od nerđajućeg čelika zapremine 0,7 l sa živinom lampom niskog pritiska (*Philips TUV, 16W*). Primenjena doza UV zračenja je iznosila 600 i 3000 mJ/cm^2 . Uzorci sirove vode i vode nakon oksidacionog tretmana se zatim hlorigu prema standardnoj metodi (APHA, 2012) i nakon sedam dana analiziraju na opštu toksičnost, kao i na potencijal ka formiranju nusproizvoda dezinfekcije (rezultati nisu prikazani u ovom radu).

Koncentrisanje uzoraka: Priprema uzoraka za analizu opšte toksičnosti sirove i tretirane vode nakon hlorisanja (2 l), kao i kontrolnog uzorka (destilovana voda, 2 l) je vršena propuštanjem uzorka vode kroz ketridže ispunjene smolom C18 primenom ekstrakcije na čvrstoj fazi, prema standardnoj US EPA metodi 525,2 (USEPA, 1994).

Određivanje opšte toksičnosti: Analiza opšte toksičnosti uzoraka vode je vršena primenom *Fiskesjovog* postupka (1985) modifikovanog od strane Ranka i Nielsena (1993), poznatog pod nazivom *Allium* anafazno-telofazni test opšte toksičnosti i genotoksičnosti. Kao test organizam je korišćen koren crnog luka (*Allium cepa*) mase 2-4 g skladišten u odgovarajućim uslovima. Prethodno odabran luk pripremljen je za test tako što je sa njega uklonjen suvi spoljašnji omotač. Zatim su postavljene serije od po

12 falkona u kojima je sipano po 25 ml uzorka. Za svaki uzorak i dve kontrole upotrebjeno je po dvanaest lukovica. Lukovice su prvobitno stavljane u vodu standardnog kvaliteta u trajanju od 24 časa da bi isključile, a zatim u test uzorke, na temperaturi od 25 °C i u odsustvu svetlosti. Vreme trajanja tretmana je 48 časova uz zamenu uzoraka na svakih 24 časa. Kao pozitivna kontrola je korišten metil metan sulfonat (Sigma M-4016) u koncentraciji od 10 µg l⁻¹. Negativna kontrola je bila voda standardnog kvaliteta. Tokom rada svi uzorci vode čuvani su u frižideru na 4°C. Radi utvrđivanja generalne toksičnosti u svakoj grupi merena je dužina korenčića kod 10 lukovica. Primenom One-Way ANOVA testa poređene su srednje vrednosti dužine rasta korena u analiziranim grupama.

Analitičke metode: pH vrednost je određivana na instrumentu WTW InoLab pH. Alkalitet vode (p- i m- alkalitet) je određen volumetrijski prema standardnoj metodi (APHA, 2012). Sadržaj organskih materija koje apsorbuju UV zračenje na 254 nm određivan je na UV spektrofotometru prema standardnoj metodi (APHA, 2012). Koncentracija bromida je određivana primenom jonske hromatografije na aparatu DIONEX ICS 3000, prema USEPA metodama 317 i 326 (USEPA, 2000, 2002).

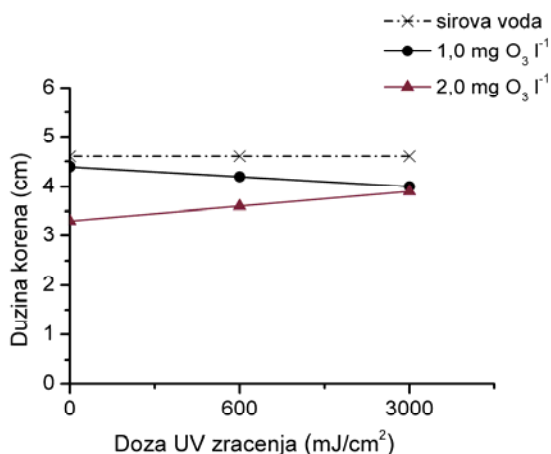
Rezultati istraživanja i diskusija

U cilju maksimalnog smanjenja rizika od primene oksidacionih tretmana, koji se koriste za pripremu vode za piće, neophodno je poznavati njihov uticaj na potencijalnu toksičnost podzemne vode. Uzorci ispitivane podzemne vode, pre i nakon tretmana vode ozonom i primene O₃/UV procesa, su analizirani na potencijalnu toksičnost primenom *Allium* anafazno-telofaznog testa i rezultati su prikazani na slici 1. Stepentoksičnosti ispitivanih uzoraka vode je ocenjen na osnovu srednje dužine rasta korena crnog luka nakon 72 časa stajanja u uzorku, koji je izražen kao promena dužine korena u odnosu na negativnu kontrolu. Porast/smanjenje toksičnosti tretirane vode se manifestuje kao povećanje/inhibicija rasta korenčića crnog luka u odnosu na vrednost zabeleženu u sirovoj vodi.

Dužina korena crnog luka u podzemnoj vodi pre tretmana je iznosila 4,6±0,9 cm. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 1. može se uočiti da primena oksidacionih procesa (ozonizacija, O₃/UV proces) pri svim reakcionim uslovima dovodi do inhibicije rasta korenčića crnog luka u poređenju sa dužinom zabeleženom u sirovoj vodi, što ukazuje na porast toksičnosti vode nakon tretmana. Primenom ispitivanih oksidacionih procesa dolazi do formiranja oksidacionih/dezinfekcionih nusproizvoda koji povećavaju toksičnost tretirane vode.

Tretman vode ozonom (1,0 mg O₃ l⁻¹) dovodi do blagog porasta toksičnosti (za 4%), dok se daljim povećanjem primenjene doze ozona (2,0 mg O₃ l⁻¹) toksičnost značajno povećava (za 28%) u odnosu na vrednost u sirovoj vodi. Tokom procesa ozonizacije dolazi do formiranja bromovanih trihalometana i bromata (Petronijević i sar., 2016), čiji sadržaj u vodi raste sa povećanjem doze ozona. Rezultati toksikoloških studija na test organizmima su pokazali da trihalometani i bromat prisutni u vodi za piće ispoljavaju kancerogena svojstva i druge toksične efekte po zdravlje ljudi (Richardson i sar., 2007). Iako koncentracija bromata u ozoniranoj vodi (do 9,75 µg l⁻¹) (Petronijević i sar., 2016)

ne prekoračuje maksimalnu dozvoljenu vrednost u vodi za piće od $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (Službeni list SRJ, br. 42/98-4), ima značajan uticaj na porast toksičnosti tretirane vode.



Sl. 1. Uticaj ispitivanih oksidacionih tretmana na opštu toksičnost podzemne vode
 Sl. 1. *The impact of investigated oxidation treatments on the general toxicity of the groundwater*

Uvođenje procesa UV fotolize nakon ozonizacije pri nižoj dozi ozona od $1,0 \text{ mg O}_3 \text{ l}^{-1}$ dodatno inhibira rast korenčića u poređenju sa samom ozonizacijom, samim tim povećavajući toksičnost tretirane vode. Sa povećanjem doze UV zračenja u kombinaciji sa ozonom povećava se i toksičnost vode nakon unapređenog tretmana za do 13% u odnosu na sirovu vodu, najvećim delom kao rezultat formiranja bromovanih trihalometana. Tokom O_3/UV procesa ne dolazi do formiranja bromata.

Međutim, primena unapređenog procesa pri dozi ozona od $2,0 \text{ mg O}_3 \text{ l}^{-1}$ dovodi do smanjenja toksičnosti tretirane vode sa povećanjem doze UV zračenja, u odnosu na vrednost dobijenu samom ozonizacijom. U zavisnosti od primenjene doze UV zračenja toksičnost podzemne vode raste za do 22% u odnosu na sirovu vodu. Može se zaključiti da primena O_3/UV procesa pri visokim dozama ozona i UV zračenja dovodi do razgradnje i mineralizacije organske materije prisutne u podzemnoj vodi, koje predstavljaju glavne prekursore trihalometana, samim tim smanjujući produkciju ovih toksičnih jedinjenja. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima prethodnih studija (Guzella i sar., 2002; Feretti i sar., 2008), koje ukazuju da primena oksidacionih procesa (ozonizacije, O_3/UV procesa) može povećati toksičnost ispitivane vode.

Zaključak

Primena procesa ozonizacije ($1,0$ i $2,0$ mg O_3 l^{-1}) i O_3/UV unapređenog procesa ($1,0$ - $2,0$ mg O_3 l^{-1} ; 600 i 3000 $mJ\ cm^{-2}$) u tretmanu podzemne vode sa teritorije Vojvodine (koja u svom sastavu sadrži srednji nivo bromida), dovodi do povećanja opšte toksičnosti vode nakon tretmana (*Allium* anafazno-telofazni test), kao rezultat formiranja toksičnih nusproizvoda oksidacije. Najveća toksičnost tretirane vode (za 28% veća u odnosu na sirovu vodu) je zabeležena nakon ozonizacije ($2,0$ mg O_3 l^{-1}), kao rezultat formiranja bromata. Nakon O_3/UV procesa, u zavisnosti od primenjene doze ozona i UV zračenja, toksičnost podzemne vode raste za 9 - 22% u odnosu na sirovu vodu, kao rezultat formiranja bromovanih organskih jedinjenja. Da bi se smanjio rizik od formiranja toksičnih nusproizvoda oksidacije neophodno je uvesti dodatni tretman prerade vode, kao što je npr. apsorpcija sa aktivnim ugljem.

Literatura

- APHA (2012). American Public Health Association, American Water Works Association. Water Pollution Control Federation. 20th Edition. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Ding H., Meng L., Zhang H., Yu J., An W., Hu J., Yang M. (2013). Occurrence, profiling and prioritization of halogenated disinfection by-products in drinking water of China. *Environmental Science Processes Impacts*. 15: 1424-1429.
- Feretti D., Zerbini I., Ceretti E., Villarini M., Zani C., Moretti M., Fatigoni C., Orizio G., Donato F., Monarca S. (2008). Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests. *Water Research*. 42: 4075-4082.
- Matilainen A., Sillanpää M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 80: 351-365.
- Guzzella L., Feretti D., Monarca S. (2002). Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply. *Water Research*. 36: 4307-4318.
- Petala M., Samaras P., Zouboulis A., Kungolos A., Sakellaropoulos G.P. (2008). Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. *Water Research*. 42: 4929-4940.
- Petronijević M., Agbaba J., Molnar Jazić J., Ražić S., Tubić A., Watson M., Dalmacija B. (2015). Impact of ozone dose on natural organic matter content and bromate formation in water. 23th Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry, University of Novi Sad Faculty of Sciences in Novi Sad, 28. June - 1. July, Novi Sad, Serbia, Book of abstracts, 56.
- Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1998). (Službeni list SRJ, br. 42/98-4).
- Rank J., Nielsen M.H. (1993). A modified *Allium* test as a tool in the screening of genotoxicity of complex mixtures. *Hereditas*. 118: 49-53.
- Richardson S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., Demarini D.M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging

- disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation Research*. 636: 178-242.
- Shi Y., Cao X., Tang F., Du H., Wang Y., Qiu X., Yu H., Lu B. (2009). In vitro toxicity of surface water disinfected by different sequential treatments. *Water Research*. 43: 218-228.
- USEPA (1994). Method 525.2 Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. US Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, OH, USA.
- USEPA (2000). Method 317.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection byproducts in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
- USEPA (2002). Method 326.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection byproducts in drinking water using ion chromatography incorporating the addition of a suppressor acidified postcolumn reagent for trace bromate analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.

INFLUENCE OF OZONE DOSE AND UV IRRADIATION ON POTENTIAL TOXICITY OF GROUNDWATER AFTER O₃/UV ADVANCED OXIDATION PROCESS

Mirjana Petronijević¹, Pavle Mašković², Aleksandra Cvetanović³, Jasmina Agbaba¹, Jelana Molnar Jazić¹, Aleksandra Tubić¹, Božo Dalmacija¹

Abstract: In this study the impact of ozonation and advanced O₃/UV oxidation process on the general toxicity of the groundwater was examined by using the *Allium* anaphase-telophase test. Investigated oxidation treatments lead to increasing the toxicity of groundwater in comparison to raw water. Ozonation process lead to increasing of toxicity mostly as a consequence of bromate formation. On the other hand O₃/UV process lead to increasing of toxicity as a result of formation of brominated organic by-products.

Key words: ozonation, O₃/UV advanced oxidation process, *Allium* anaphase-telophase test, general toxicity, oxidation by-products