

Upotreba ozona u obradi vode za ljudsku potrošnju

Vuksan-Ćusa, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:855783>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija**

Andrea Vuksan-Ćusa
0058217547

UPOTREBA OZONA U OBRADI VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU

ZAVRŠNI RAD

Naziv znanstveno-istraživačkog ili stručnog projekta:

Ublažavanje negativnih utjecaja klimatskih promjena na obradu voda površinskih akumulacija pri dobivanju vode za ljudsku potrošnju flokulacijom i ozoniranjem

Mentor: prof. dr. sc. Marin Matošić

Zagreb, 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Upotreba ozona u obradi vode za ljudsku potrošnju

Andrea Vuksan-Ćusa, 0058217547

Sažetak: Ozon (O_3) je veoma nestabilna i reaktivna molekula koja teži gubljenju trećeg atoma kisika što ju čini jednim od najjačih oksidacijskih sredstava. U obradi vode se zbog velikog oksidacijskog potencijala koristi za dezinfekciju vode, razgradnju i oksidaciju organskih tvari, uklanjanje i taloženje mangana i željeza, smanjenje ili uklanjanje obojenja te poboljšanje mirisa i okusa. Nedostaci ozoniranja su visoka cijena proizvodnje i stvaranje toksičnih nusprodukata bromata zbog čega je od izuzetne važnosti optimirati parametre procesa, prvenstveno dozu ozona. Kako bi se ispitala efikasnost različitih doza pri različitom trajanju ozoniranja i utvrdili optimalni uvjeti obrade vode za ljudsku potrošnju, proveden je niz eksperimenata na vodi iz akumulacije Butoniga u Istri. Eksperimenti su se sastojali od tri dijela: predozoniranja, flokulacije i glavnog ozoniranja, a rezultati su pokazali da su manje doze ozona dovoljno učinkovite u rješavanju svih ustanovljenih nedostataka vode, a pritom ne dolazi do značajnog nastanka bromata kao kod većih.

Ključne riječi: ozon, obrada vode

Rad sadrži: 34 stranica, 2 slike, 16 tablica, 38 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Marin Matošić

Datum obrane: 14. rujna 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Water Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Use of ozone in the treatment of water for human consumption

Andrea Vuksan-Ćusa, 0058217547

Abstract: Ozone (O₃) is a very unstable and reactive molecule that tends to lose the third oxygen atom, which makes it one of the strongest oxidizing agents. In water treatment, due to its high oxidation potential, it is used for water disinfection, decomposition and oxidation of organic matter, removal of manganese and iron, removal of colour and improvement of smell and taste. The disadvantages of ozonation are the high cost of production and the creation of toxic bromate byproducts, which is why it is extremely important to optimize the process parameters, primarily the ozone dose. To test the effectiveness of different doses at different durations of ozonation and determine the optimal conditions for treatment of water for human consumption, a series of experiments was conducted on water from the Butoniga reservoir in Istria. The experiments consisted of three parts: pre-ozonation, flocculation and main ozonation. The results showed that smaller doses of ozone are sufficiently effective in solving all identified water deficiencies, while there is no significant formation of bromate as there is with larger ones.

Keywords: ozone, water treatment

Thesis contains: 34 pages, 2 figures, 16 tables, 38 references

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Full Professor PhD Marin Matošić

Thesis defended: September 14, 2023

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. VODA ZA LJUDSKU POTROŠNJU.....	2
2.1. OZON U OBRADI VODE.....	5
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	6
3.1. MATERIJALI.....	6
3.2. METODE.....	8
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	10
5. ZAKLJUČCI.....	30
6. POPIS LITERATURE.....	31

1. UVOD

Prema zakonu o vodi za ljudsku potrošnju voda namijenjena ljudskoj potrošnji mora biti zdravstveno ispravna i čista odnosno koncentracije štetnih tvari kao i broj mikroorganizama, parazita i njihovih razvojnih oblika moraju biti dovoljno mali da ne predstavljaju rizik za zdravlje ljudi. Pritom mora ispunjavati parametre zdravstvene ispravnosti (mikrobiološke i kemijske), ispravnosti kućne vodoopskrbne mreže, indikatorske te parametre radioaktivnih tvari (navedene u Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju) koji se prate tijekom redovnih monitoringa (NN 30/23, 2023). Najveći dio vode za ljudsku potrošnju čini voda za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava koja potječe iz podzemnih ili površinskih vodotokova i potrebno ju je tehnološki obraditi kako bi zadovoljavala navedene propise i imala dovoljno dobru kvalitetu. Kvaliteta prirodnih voda usko je povezana s klimatskim uvjetima i promjenama jer rastuće temperature remete obrasce padalina i cijeli ciklus vode (UNICEF, 2023). Sve veća učestalost prirodnih nepogoda kao što su suše, ekstremno visoke temperature, olujna nevremena i poplave, na godišnjoj razini dovodi do velikih fluktuacija u razini vodostaja, fizikalno-kemijskim i mikrobiološkim svojstvima vode, naročito kod površinskih voda (UN WATER, 2021). To stvara probleme u planiranju, projektiranju i vođenju procesa kao i izboru metoda obrade vode kako bi ona kontinuirano ispunjavala sve potrebne uvijete kvalitete. Upravo zbog višestrukog djelovanja, ozon postaje sve učestalija tehnologija- osim što veoma brzo i učinkovito dezinficira vodu, zbog jakog oksidacijskog potencijala smanjuje ili uklanja obojenja, poboljšava miris i okus vode, oksidira teške metale kao što su željezo i mangan koji time prelaze u netopljive oblike i talože se (von Gunten, 2003), razgrađuje i oksidira organske tvari (von Gunten, 2018) koje onda gube potencijal za stvaranje toksičnih nusprodukata kao što su trihalometani (engl. trihalomethanes, THM) i haloctena kiselina (engl. haloacetic acid, HAA) tijekom naknadnog kloriranja. Mana su veći troškovi u usporedbi s drugim metodama i stvaranje toksičnih nusprodukata bromata (oksidacijom bromida) (Matošić i Mijatović, 2020) zbog čega je od iznimne važnosti odrediti optimalnu dozu ozona i vrijeme ozoniranja kako bi se osigurala tražena kvaliteta vode sa što manje nepoželjnih tvari, a proces učinio što ekonomičnijim i bržim. Cilj eksperimenta bio je optimirati proces ozoniranja vode iz akumulacije Butoniga koja služi za opskrbu istarske regije vodom za ljudsku potrošnju.

2. VODA ZA LJUDSKU POTROŠNJU

Voda za ljudsku potrošnju je sva voda, bilo u njezinu izvornom stanju ili nakon obrade, koja je namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge potrebe domaćinstva u javnim i privatnim prostorima, kao i voda za proizvodnju, obradu, očuvanje ili stavljanje na tržište proizvoda ili tvari namijenjenih za ljudsku potrošnju, neovisno o njezinu podrijetlu te o tome isporučuje li se iz vodoopskrbne mreže, iz cisterne ili se stavlja u boce ili ambalažu, uključujući izvorsku i stolnu vodu (NN 30/23, 2023). Kao takva mora odgovarati svim kriterijima kvalitete i zdravstvene ispravnosti navedenim u Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Pravilnikom je također propisana učestalost i način uzorkovanja te vrste i postupci analize uzoraka koji se moraju slijediti pri redovnim monitorinzima kvalitete vode. Analiza vode za ljudsku potrošnju uključuje provjeru: organoleptičkih svojstava (voda mora biti bez mirisa i okusa, obojenja najviše do 20 mg/PtCo skale), fizikalno-kemijskih i kemijskih svojstava (mutnoća smije biti najviše 4 NTU, temperatura do 25 °C, pH-vrijednost od 6,5 do 9,5, a propisane su i maksimalno dozvoljene koncentracije za amonijak, kloride, željezo, mangan, organske tvari i druge), mikrobioloških svojstava te prisutnosti toksičnih tvari (kao što su pesticidi, trihalometani, halooctena kiselina, bromati, živa, bakar, itd.) (NN 125/17, 2017).

Voda za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava potječe iz podzemnih ili površinskih vodotokova i svojstva su joj veoma promjenjiva (primarno ovise o okolišnim i vremenskim uvjetima). Kako bi se osigurala kontinuirana ujednačenost svojstava i ispravnost takvih voda, potrebno je provoditi kondicioniranje odgovarajućim fizikalno- kemijskim postupcima kao što su filtracija (radi uklanjanja grubih disperzija u vodi), koagulacija i flokulacija (radi uklanjanja koloidnih disperzija) te dezinfekcija (radi uklanjanja neželjenih mikroorganizama). Površinske vode generalno zahtijevaju opsežniju obradu od podzemnih jer su izloženi onečišćenjima (Matošić i Mijatović, 2020). Česti problemi koji se javljaju pri kondicioniranju vode za ljudsku potrošnju u Hrvatskoj su: loša mikrobiološka slika, prisustvo mangana, željeza, organskih tvari te štetnih nusprodukata same obrade.

Organske tvari su nepoželjne jer utječu na organoleptička svojstva vode, dovode do stvaranja toksičnih i kancerogenih nusprodukata prilikom dezinfekcije (Chaukura i sur., 2020), izazivaju biološke promjene u vodoopskrbnim sustavima (Mallya i sur., 2023) i ometaju neke procese obrade zbog brojnih interakcija s drugim tvarima kao na primjer manganom,

željezom i drugim teškim metalima (Joseph i sur., 2019) ili fluoridima (Santschi i sur., 2017). Količina organske tvari izražava se preko koncentracije otopljenog organskog ugljika (engl. dissolved organic carbon, DOC) čije je povećanje povezano s rastom patogenih mikroorganizama (Mujere i Moyce, 2017), kao i preko ukupnog organskog ugljika (engl. total organic carbon, TOC) i specifične UV apsorbancije (engl. specific UV absorbance, SUVA). Tijekom ljetnih mjeseci količina organskih tvari u vodi raste zbog toplinske stratifikacije (visoka temperatura i obilje svjetlosti u površinskom sloju pogoduju rastu algi i ostalih mikroorganizama) i posljedičnih anoksičnih uvjeta (smanjena količina otopljenog kisika u nižim slojevima vodotoka pogoduje rastu raznih mikroorganizama, oslobađanju dušičnih i sumpornih spojeva, ali ujedno uzrokuje i slabiju mikrobnu razgradnju organskih tvari) (Hou i sur., 2022). Najpodložnije toplinskoj stratifikaciji su površinske akumulacije koje se zbog velike kontaktne površine s vrućim zrakom najlakše zagrijevaju. U jesenskim i proljetnim mjesecima pak količina organske tvari može narasti zbog čestih i/ili obilnih oborina koje dovode do podizanja mulja, poplava i dotoka suspendiranih tvari. Maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) izražena je kao utrošak KMnO_4 i iznosi do 5 mg O_2/L (NN 125/17, 2017), a ukoliko su detektirane veće koncentracije, organska tvar može se ukloniti oksidacijom ozonom, flokulacijom, adsorpcijom, koagulacijom, ionskom izmjenom, nanofiltracijom i drugim membranskim procesima.

Mikrobiološka slika vode prati se preko sljedećih parametara zdravstvene ispravnosti: broja kolonija pri 36 °C/48 h i 22 °C /72 h, broja enterokoka, enterovirusa, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens*, *Pseudomonas aeruginosa* i ukupnih koliforma (NN 125/17, 2017). Patogeni mikroorganizmi su najčešći zdravstveni rizik pri konzumaciji vode za piće (WHO, 2011) i moraju se u potpunosti ukloniti tijekom obrade vode za ljudsku potrošnju dezinfekcijom. Dezinfekcijske metode dijele se na kemijske (pomoću kemijskih sredstava kao što su klor, klorov dioksid, kloramini, ozon) i fizikalne (ultrazvuk, UV-zračenje, ultrafiltracija). Kemijske su češće zbog efikasnosti i naknadnog djelovanja, međutim sredstava koja se dodaju su jaki oksidansi i reagiraju ne samo s mikroorganizmima (koje pritom oksidiraju i inaktiviraju), već i s organskim tvarima, bromidima i jodidima pri čemu nastaju toksični nusprodukti kao što su trihalometani (lakohlapljivi halogenirani ugljikovodici od kojih su najučestaliji kloroform, bromoform, dibromklormetan i bromdiklormetan), haloctene kiseline, bromati i jodati (Richardson i Postigo, 2011). Klor i njegovi spojevi su najčešća sredstva zbog jednostavne nabave, rukovanja, doziranja, mjerenja koncentracije i

transporta, niske cijene te sposobnosti zaštite od naknadne kontaminacije održavanjem dovoljne koncentracije rezidualnog klora u vodi. Osim kao primarno sredstvo dezinfekcije, klor se često koristi i kao sekundarno u kombinaciji s ozonom ili UV- zračenjem kako bi se izbjeglo stvaranje toksičnih nusprodukata, a ostvarila zaštita od ponovne kontaminacije. Klorov dioksid je najefikasniji (ima 2,5 puta jače oksidacijsko djelovanje od elementarnog klora) i za razliku od klora ne stvara trihalometane u reakciji s humusnim tvarima kao ni klorfenole koji vodi daju neugodan okus i miris. Međutim, vrlo je nepostojan i eksplozivan pri zagrijavanju, u dodiru s brojnim organskim tvarima i od električne iskre, zbog čega u praktičnoj uporabi ipak prevladava elementarni klor. Kloramini su spojevi koji nastaju miješanjem otopina klora i amonija, a zanimljivi su zbog produženog dezinfekcijskog djelovanja pa su idealni za vodu koja duže stoji (vodospreme) ili duže cirkulira u vodovodnoj mreži. Također nemaju izražen miris kao ostali klorovi spojevi i stvaraju znatno manje trihalometana, no vrijeme potrebno za dezinfekciju je duže (Matošić i Mijatović, 2020).

Kao što je već spomenuto, trihalometani i haloacetene kiseline su toksični nusprodukti dezinfekcije koji nastaju u vodama koje sadrže humusne tvari najčešće oksidacijom s klorom (Liang i Singer, 2003). Stvaranje ovisi o prisustvu prekursora odnosno organskih tvari (prvenstveno huminske i fulvinske kiseline) (Kitis i sur., 2002) i bromida (Liang i Singer, 2003), dozi klora i trajanju tretmana te ostalim procesnim faktorima kao što je pH (Richardson i Postigo, 2011). Ozon efikasno oksidira reaktivne organske tvari čime one gube potencijal za naknadno stvaranje THM i HAA. Za trihalometane Pravilnikom (NN 125/17, 2017) propisana MDK iznosi 100 µg/L, a za haloacetenu kiselinu ona trenutno nije navedena, ali će se uskoro uvesti, a preporuka od strane američke agencije za zaštitu okoliša (engl. United States Environmental Protection Agency, USEPA) je da koncentracije ne prelaze 60 µg/L (USEPA, 2009).

Mangan i željezo u vodi za piće uzrokuju mutnoću, promjenu boje i okus po tinti (Griffin, 1960), također mogu izazvati razmnožavanje i rast biomase nepoželjnih mikroorganizama u vodovodnoj mreži što često dovodi do sužavanja profila cjevovoda, masovnog mikrobiološkog onečišćenja, oštećenja i korozije cijevi (Barloková i Ilavský, 2010). Stoga su demanganizacija i deferizacija izrazito važni procesi u obradi vode za piće i Pravilnikom (NN 125/17, 2017) su određene MDK od 50 µg/L za mangan i 20 µg/L za željezo. Mangan u vodu najčešće dospijeva otapanjem sedimenta pogotovo ukoliko su postignuti anoksični uvjeti jer bakterije tada dobivaju kisik prvo denitrifikacijom (Tundisi i Matsumura, 1993), a

zatim redukcijom mangana pri čemu on prelazi u topljivi dvovalentni oblik (Engebrigsten, 2010). Željezo se u vodi otapa iz stijena u obliku dvovalentnog iona pri niskim pH-vrijednostima i reduktivnim uvjetima, a povećanjem redoks potencijala dodatkom oksidacijskog sredstva prelazi u netopljivi trovalentni oblik i taloži se. Također može biti anorganski vezano ili u koloidnoj formi vezano na organske spojeve (željezni humat) (Dey i sur., 2022). Otopljeno i anorganski vezno željezo se prvo prevodi u netopljivi oblik oksidacijom sa zrakom (ili kisikom) odnosno aeracijom vode, a humat oksidacijom ozonom ili vodikovim peroksidom, nakon čega se uklanja filtracijom. Mangan se može oksidirati do netopljivog oblika ozonom (najučinkovitiji način, ali i najskuplji), kalijevim permanganatom, manganovim dioksidom i biološkom oksidacijom (kemijska oksidacija zrakom je prespora i zahtijeva visoki pH), a zatim se također filtracijom izdvaja iz vode. Rjeđe korištene metode uklanjanja željeza i mangana uključuju ionsku izmjenu, alkalizaciju (dodatkom vapna) i membranske procese (Barloková i Ilavský, 2010).

2.1. OZON U OBRADI VODE

Ozon (O_3) je nestabilna molekula konfigurirana od tri kisikova atoma. Zbog težnje prema gubitku trećeg atoma, izuzetno je reaktivan i jedno od najjačih poznatih oksidacijskih sredstava. Oksidira sve metale (osim zlata, platine i iridija), reaktivne organske tvari, mikroorganizme (pri čemu ih inaktivira i uništava) i organske boje (Hrvatska enciklopedija, 2023). U čistom elementarnom stanju je plin koji se u prirodi nalazi u atmosferi gdje se proizvodi djelovanjem sunčevog zračenja na kisik i ujedno štiti Zemlju od UV zračenja (Cicerone, 1987). Također se može umjetno proizvesti pomoću električnih generatora iz kisika ili zraka pri čemu je ključno dovesti elementarnom kisiku dovoljno energije za separaciju na dva kisikova atoma koja onda reagiraju s drugim molekulama kisika i stvaraju ozon (Eliasson i sur., 1987). To se postiže izlaganjem kisika ili suhog zraka unutar generatora naponu od 3000-20.000 V i 600-1200 Hz između dvije elektrode pri čemu se molekule kisika ioniziraju s elektronima koje emitira katoda. Nastala smjesa s ozonom se upuhuje u vodu ili se voda raspršuje kroz smjesu pri čemu se ozon otapa u vodi. Od kisika se dobiva smjesa s većom koncentracijom ozona i može se proizvesti više grama ozona po kWh utrošene električne energije, no on nije besplatan kao zrak što čini proizvodnju skupljom. Zrak s druge strane mora biti filtriran kako bi se uklonila prašina i nečistoće i suh radi izbjegavanja stvaranje korozivne dušične kiseline i topljivih dušikovih oksida iz dušika prilikom

električnog pražnjenja. U oba slučaja proces proizvodnje ozona je znatno skuplji od cijene klora i njegovih spojeva, ali zato ozon ima puno jače dezinfekcijsko djelovanje i ne dovodi do stvaranja loših nusprodukata trihalometana, halooctene kiseline i klorfenola. Jednom formiran međutim, brzo se raspada na elementarni kisik zbog čega ga je nužno proizvoditi na mjestu upotrebe i kombinirati s drugim metodama (na primjer kloriranjem) jer ga u vodi nestaje već nakon 30 minuta i ne može se postići stabilna rezidualna koncentracija potrebna u vodoopskrbnim sustavima radi zaštite od naknadne kontaminacije (Matošić i Mijatović, 2020).

Ozon se u obradi vode koristi ne samo radi dezinfekcije, već i radi uklanjanja obojenja, mikroonečišćenja, teških metala (primarno mangana) i organskih tvari oksidacijom te radi poboljšanja okusa i mirisa vode (von Gunten, 2003). Korištena doza (količina) ozona mora biti dovoljno velika za postizanje željenog oksidacijskog djelovanja uz osiguravanje koncentracije rezidualnog ozona od 0,4 mg/L najmanje 4-5 minuta radi dezinfekcije, ali također i dovoljno mala da ne dovede do prekomjernog stvaranja bromata.

Bromati su toksični produkti (oznaka 2B- potencijalno kancerogeni prema IARC-u) dezinfekcije ozonom koji nastaju oksidacijom bromida (WHO, 2005). Stvaranje bromata ponajviše ovisi o koncentraciji bromida u vodi, sastavu i koncentraciji organske tvari, pH i temperaturi vode, amoniju (NH_4^+), prisutnosti vodikovog peroksida, dozi ozona i duljini trajanja ozoniranja (Gillogly, 2001; Song i sur., 1996). Povišena temperatura i alkalnost pojačavaju formiranje bromata (Siddiqui i sur., 1995; Siddiqui i Amy, 1993). Nasuprot tome, nastajanje bromata se reducira pri pH manjem od 8, dodatkom amonija i/ili vodikovog peroksida (Wang i sur., 2021). Propisana maksimalna koncentracija bromata je 10 $\mu\text{g/L}$ (NN 125/17, 2017), a kako se ona ne bi prekoračila ključno je odrediti optimalnu dozu ozona i trajanje ozoniranja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Tijekom provođenja mjerenja i pokusa u laboratoriju je korištena sljedeća oprema: laboratorijski uređaj za ozoniranje (slika 1), generator ozona (A2Z S-10G Industrial Ozone Generator, SAD), sonda za mjerenje doze otopljenog ozona (Sealed Flowcell s Q46H/64 monitorom za otopljeni ozon, Analytical Technology, SAD), Jar test uređaj (slika 2)

(Phipps&Bird 7790-900B), uređaj za ionsku kromatografiju (DIONEX ICS 5000, SAD), TOC analizator (SHIMADZU TOC-L CSH, Japan), spektrofotometar (HACH DR6000, USA).



Slika 1. Laboratorijski uređaj za ozoniranje u laboratoriju na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu.



Slika 2. Flokulacija vode u JAR testeru u laboratoriju na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu.

Od kemikalija korišten je polialuminijev klorid (kao sredstvo za flokulaciju), a od sirovina hranjivi agar (za nacjepljivanje tijekom mikrobioloških analiza). Također je korišten laboratorijski pribor: sterilne staklene boce volumena 1 L, Petrijeve zdjelice, mikroporozni membranski filteri za šprice promjera od 47 mm od 0,22 μm miješanih celuloznih estera (Whatman, UK), plastične šprice različitih volumena, automatske pipete, staklene epruvete i 10 μm filter papir.

3.2. Metode

Uzorci vode jezera Butoniga koje se nalazi u dolini rijeke Mirne u Istri, uzimani su 29.8. i 7.11.2023. na 4. usisnom otvoru vodozahvatnog tornja i sirovoj vodi (engl. raw water, RW) na ulazu u uređaj za kondicioniranje vode postrojenja Butoniga. U laboratorijskim uvjetima uzorci su se obrađivali u tri faze kojima se simulirao proces obrade vode iz postrojenja za kondicioniranje vode Butoniga: prvo se provodilo predozoniranje, zatim flokulacija s naknadnom filtracijom i na kraju glavno ozoniranje.

Predozoniranje i glavno ozoniranje se izvodilo na laboratorijskom uređaju za ozoniranje koji se sastojao od kolone u koju se stavljala voda kroz koju se propuhivao ozon i generatora kisika u kojem je ozon nastajao. Tijekom predtretmana ozoniralo se 3 L uzorka u trajanju od 4 minute s dozom od 0,2 do 2 mg/L, a nakon flokulacije i filtracije u glavnom ozoniranju, ozoniralo se 2 L uzorka u trajanju od 5 do 30 minuta s dozom od 0,1 do 0,5 mg/L. Doze otopljenog ozona mjerene su sondom za otopljeni ozon (Sealed Flowcell s Q46H/64 monitorom za otopljeni ozon, Analytical Technology, SAD), a vrijeme štopericom. Doze su, prije uvođenja u uzorke vode, podešene na temperiranoj destiliranoj vodi (20 °C) u svrhu

optimiranja brzine protoka kisika i proizvodnje ozona kako bi se postigla željena koncentracija ozona i održali konstantni uvjeti tijekom svih pokusa obrade. Spomenuti konstantni uvjeti bili su protok plina 4 L/min, tlak 0,6 bar i temperatura 20 ± 2 °C. Flokulacija se izvodila u Jar test uređaju kroz tri faze pri uvjetima miješanja i doziranja sličnim onima u Postrojenju Butoniga (sredstvo za flokulaciju- polialuminijev klorid se doziralo u istoj koncentraciji kao u postrojenju, u rasponu od 0,95 do 1,28 mg/L, a faze miješanja su bile 2,5 min pri 300 RPM ($G=345 \text{ s}^{-1}$), 7,8 min pri 65 RPM ($G=59 \text{ s}^{-1}$) te 7,4 min pri 50 RPM ($G= 47 \text{ s}^{-1}$). Nakon flokulacije kako bi se uklonile nastale flokule uzorci su se filtrirali na 10 μm filter papiru (u zamjenu za flotaciju koja se za istu svrhu provodi u postrojenju Butoniga, a koja se nije mogla simulirati u laboratoriju).

Na netretiranim uzorcima i uzorcima nakon svake navedene faze mjereni su fizikalno-kemijski parametri: pH, temperatura, otopljeni kisik, redoks potencijal, električna vodljivost, mutnoća, anioni (bromati, bromidi, kloridi, fluoridi, sulfati, nitrati), kationi (manganovi i amonijevi kationi), ukupni organski ugljik, otopljeni organski ugljik, koeficijent spektralne apsorpcije na 254 nm (engl. spectral absorption coefficient, SAC), specifična ultraljubičasta apsorbanca i UV254. Također su na istim provedene mikrobiološke analize za određivanje: ukupnih koliforma, broja kolonija 36 °C/48 h, broja kolonija 22 °C/72 h, bakterija *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* i enterokoka. Bromati i bromidi su u laboratoriju određivani ionskom kromatografijom, otopljeni organski ugljik na TOC analizatoru, a UV254 i mangan spektrofotometrijski. Svi fizikalno-kemijski parametri su analizirani prema standardnim ISO metodama, a uzorci su konzervirani sukladno zahtjevima norme HRN EN ISO 5667-3. SUVA se računala iz UV254 i DOC vrijednosti prema jednadžbi:

$$SUVA = \frac{UV\ 254 \cdot 100}{DOC}$$

Računski su dobivene još i vrijednosti za potencijale nastajanja trihalometana (PN THM) i halooctene kiseline (PN HAA) u uzorcima, pomoću rezultata bromida, UV254 i DOC-a prema modelima prikazanim u radu (Chen i Westerhoff, 2010):

$$PN\ THM = 1147 \cdot UV\ 254^{0,83} \cdot (Br^- + 1)^{0,27}$$

$$PN\ HAA = 1151 \cdot DOC^{0,17} \cdot UV\ 254^{0,89} \cdot (Br^- + 1)^{-0,60}$$

Za kultivacijske mikrobiološke analize uzorci su prikupljeni u sterilne staklene boce volumena 1 L. Ukupan broj kolonija određivan je prema metodi HRN EN ISO 6222:2000 naciepljivanjem na hranjivi agar uz inkubaciju na 22 °C tijekom 3 dana i inkubaciju na 36 °C

tijekom 2 dana. Prisutnost patogenih mikroorganizama je određivana membranskom filtracijom prema metodama HRN EN ISO 7899-2:2000 za crijevne enterokoke, HRN EN ISO 14189:2016 za *Clostridium perfringens* te Colilert metodom HRN EN ISO 9308-2:2014 za detekciju i brojenje ukupnih koliforma i *Escherichia coli*. Rezultati fizikalno-kemijskih i mikrobioloških analiza statistički su obrađeni analizom glavnih komponenata (engl. principal component analysis, PCA) i faktorskom analizom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U postrojenju za kondicioniranje vode za ljudsku potrošnju Butoniga pročišćava se voda iz istoimene akumulacije čija je kvaliteta poprilično promjenjiva tijekom godine i ovisi ponajviše o godišnjem dobu, vremenskim uvjetima, dubini s koje se zahvaća voda za proces i količini vode u akumulaciji. Ona je obično najlošija za vrijeme ljetnih mjeseci zbog suše i visokih temperatura, no netom prije uzorkovanja vode u studenom, pala je velika količina oborina što je dovelo do poplava, podizanja mulja s dna i dotoka suspendiranih tvari tako da je kvaliteta vode i dalje bila dosta loša. Smatra se da će zbog klimatskih promjena ekstremni vremenski uvjeti kao što su poplave, nestašice vode, toplinski valovi i dugotrajne suše sve češće pogađati Europske zemlje (Füssel i sur., 2012) uključujući i Hrvatsku zbog čega je optimiranje i kontinuirana kontrola procesa obrade te praćenje parametara kvalitete vode za ljudsku potrošnju od iznimne važnosti. Proces kondicioniranja na uređaju Butoniga sastoji se od sljedećih faza: predtretmana koji obuhvaća predozoniranje, koagulaciju, flokulaciju i flotaciju; brze filtracije; glavnog ozoniranja; spore filtracije pješčanim filtrima; dezinfekcije kloriranjem i korekcije pH-vrijednosti vapnenom vodom. Cilj eksperimenta bio je optimirati faze obrade s ozonom. Efikasnost ozoniranja najviše ovisi o dozi ozona i trajanju tretmana zbog čega su se ispitivale doze ozona od 0,2 do 2 mg/L tijekom predtretmana, 0,3 do 2,5 mg/L tijekom glavnog ozoniranja, a glavno ozoniranje se izvodilo u intervalima od 5, 15,5 i 30 minuta..

Tablica 1. prikazuje razlike između ulazne vode s uređaja Butoniga i vode iz 4. usisa vodozahvatnog tornja kao i razlike uzrokovane različitim vremenskim uvjetima u 8. i 11. mjesecu. U 11. mjesecu su temperature zraka bile znatno niže pa tako i temperature vode (za više od 7 °C niže). Budući da je topljivost kisika veća u hladnijoj vodi, koncentracija otopljenog kisika je u studenom bila više nego dvostruko veća, a pH niži u usporedbi s

vrijednostima iz uzoraka uzetih u kolovozu. Visoke temperature zraka osim zagrijavanja vode uzrokuju i temperaturnu stratifikaciju jezera što zajedno dovodi do anoksije pri dnu i posljedično do povećane topljivosti mangana iz sedimenta (bakterije u anoksičnim uvjetima dobivaju kisik denitrifikacijom (Tundisi i Matsumura, 1993), a zatim redukcijom mangana pri čemu nastaje topljivi manganov kation (Engebrigsten, 2010)). To je veoma uočljivo iz analiza uzoraka- najveća koncentracija mangana utvrđena je u uzorku ulazne vode u 8. mjesecu i iznosila je 573 µg/L (što je daleko iznad Pravilnikom (NN 125/17, 2017) propisane maksimalne vrijednosti od 50 µg/L), dok je u 11. mjesecu u ulaznoj vodi koncentracija bila tek 2,10 µg/L. U uvjetima smanjene količine ili odsustva kisika također su usporeni ili obustavljeni procesi biološke nitrifikacije (jer je nitrifikacija aeroban proces) zbog čega je u kolovozu vidljiva povećana koncentracija amonija u oba analizirana uzorka (u ulaznoj vodi na uređaju Butoniga koncentracija je bila 1,154 mg/L što je više nego dvostruko od 0,50 mg/L- maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) prema Pravilniku (NN 125/17, 2017)). Zbog manjka kisika, mikrobna razgradnja organske tvari je nepotpuna što je praćeno povišenim vrijednostima ukupnog organskog ugljika. Veća mutnoća i koncentracije mangana i amonija povezane su s porastom bakterija *C. perfringens*, *E. coli* (koja je korelirana s amonijem) i enterokoka (korelacija s manganom) za koje je propisana MDK 0 broj/100 mL (NN 125/17, 2017) te porastom broja kolonija pri 36 °C/48 h (Bošnjak, 2023). Iznad MDK od 0 broj/100 mL (NN 125/17, 2017) porasli su i ukupni koliformi.

Neposredno prije uzimanja uzoraka 7.11.2022. na području Butonige je u kratkom razdoblju pala velika količina oborina i izazvala poplave, posljedica čega je bilo izrazito povećanje mutnoće i organskih tvari što objašnjava skok u SAC i SUVA vrijednostima (oba parametra su pokazatelji organske tvari), a samim time i skok u koncentracijama ukupnog i otopljenog organskog ugljika. Pritom valja istaknuti da Američka agencija za zaštitu okoliša preporučuje da SUVA ne prelazi koncentraciju od 2 L/mg*m (USEPA, 2012), a koja je dosegnuta u oba uzorka vode Butonige iz 11. mjeseca. Pošto je ugljik glavni izvor energije tijekom rasta i razvoja mikroorganizama, a i zbog podizanja mulja s dna tijekom poplava, došlo je do značajnog porasta broja kolonija pri 36 °C/48 h, a pogotovo pri 22 °C/72 h (vrijednosti za 4. usis bile su više nego trostruko, a za ulaznu vodu na uređaju više nego dvostruko veće od MDK koja prema Pravilniku iznosi 100 broj/1 mL (NN 125/17, 2017)). Također je ponovno došlo do porasta ukupnih koliforma i patogenih bakterija *C. perfringens*, *E. coli* i enterokoka čija je propisana MDK 0 broj/100 mL (NN 125/17, 2017). Vidljiv je i blagi porast

koncentracije nitrata (i sulfata u manjoj mjeri) što se može pripisati površinskoj eroziji tla zbog intenzivnih oborina i dospijevanja manjih količina gnojiva i organskog dušika iz tla u akumulaciju. S obzirom na to da organske tvari (skupa s bromidima) pridonose potencijalu za nastajanje trihalometana i halooctene kiseline (prema modelima iz rada (Chen i Westerhoff, 2020)), njihove su vrijednosti također narasle (potencijal za nastanak halooctene kiseline je u svim uzorcima bio viši od preporučenih 60 µg/L (USEPA, 2009), a u uzorcima iz studenog su potencijali za trihalometane također prelazili dozvoljenu koncentraciju od 100 µg/L (NN 125/17, 2017)).

Bromata nema ni u jednom uzorku što je i očekivano budući da oni nastaju tek kasnije prilikom ozoniranja. Generalna sličnost promatranih parametra između uzoraka ulazne vode s uređaja za kondicioniranje vode Butoniga i vode iz 4. usisa je stoga što se voda za obradu u ljetnim i sušnim mjesecima najčešće crpi na 4. usisu gdje je voda najhladnija (temperatura vode viših slojeva se u tom periodu često približava 25 °C, a Pravilnikom (NN 125/17, 2017) je propisano da voda na izlazu iz postrojenja mora biti niža od te temperature). Tijekom ostatka godine voda se najčešće crpi s 3. usisa koji je po većini čimbenika sličan 4. (izuzev ljeti zbog temperaturne stratifikacije).

Tablica 1. Parametri ulazne vode

	Mjerna jedinica	4.usis 8.mj	RW 8.mj	4.usis 11.mj	RW 11.mj
Temperatura	°C	23,8	23,9	16,3	16,6
Otopljeni kisik	mg O ₂ /L	3,01	2,69	7,28	7,07
pH	pH jedinica	8,89	9,35	8,25	8,36
Redoks potencijal	mV	443	389	399	346
Vodljivost	μS/cm	272	262	275	275
Mutnoća	NTU	20,2	15,5	41	32,8
Amonij	mg NH ₄ ⁺ /L	0,190	1,154	0,021	0,021
Bromidi	mg/L	0,027	0,027	0,027	0,028
Bromati	μg/L	0	0	0	0
TOC	mg/L	2,188	2,215	3,245	3,055
DOC	mg/L	2,7	2,8	3,4	3,1
SAC	1/m	4,24	3,94	6,64	6,54
SUVA	L/mg×m	1,6	1,4	2,0	2,1
PN THM	μg/L	84	79	122	120
PN HAA	μg/L	81	76	125	121
Mangan	μg/L	275	573	1,76	2,10
Fluorid	mg/L	0,12	0,12	0,13	0,13
Klorid	mg/L	9,52	9,42	/	9,28
Nitrat	mg/L	0,28	0,41	/	2,48
Sulfat	mg/L	21,34	20,95	/	25,86
Ukupni koliformi	cfu/100 mL	45	380	157	138
Broj kolonija 36 °C /48 h	broj/1 mL	19	96	112	74
Broj kolonija 22 °C /72 h	broj/1 mL	44	106	340	212
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	cfu/100 mL	0	2	0	0
<i>Clostridium perfringens</i>	cfu/100 mL	5	11	31	42
<i>Escherichia coli</i>	cfu/100 mL	2	74	15	10
Enterokoki	cfu/100 mL	0	38	13	11

TOC- ukupni organski ugljik; DOC- otopljeni organski ugljik; SAC- koeficijent spektralne apsorpcije na 254 nm; SUVA- specifična ultraljubičasta apsorpcija; PN THM- potencijal nastanka trihalometana; PN HAA- potencijal nastanka halooctene kiseline; RW- sirova voda (engl. raw water)

Iz svega navedenog može se primijetiti da je obrada vode ozonom odlično rješenje za uklanjanje većine nepoželjnih tvari prisutnih u vodi Butonige jer ozon zbog velikog oksidacijskog potencijala uništava većinu mikroorganizama, oksidira mangan i reaktivne organske tvari koje pritom gube potencijal za stvaranje trihalometana i halooctene kiseline prilikom naknadnog kloriranja. Mangan oksidacijom prelazi u netopljivi oblik koji se uklanja filtracijom.

Tablicama 2., 3., 4., i 5. prikazani su učinci različitih režima ozoniranja na promatrana svojstva: količinu organskih tvari (koja je praćena mjerenjem vrijednosti SAC, DOC i SUVA) koncentraciju mangana, bromida i bromata i potencijale nastanka trihalometana i halooctene kiseline.

Iz tablice 2. vidljivo je da se već pri najmanjim dozama ozona u predtretmanu i glavnom ozoniranju te pri najkraćem vremenu tretiranja (pokusi 1 i 2), postižu značajna sniženja svih promatranih izlaznih parametara kvalitete vode (izuzev koncentracije DOC jer oksidacija organske tvari nije potpuna nego djelomična), pri čemu su svi sniženi ispod propisanih maksimalno dopuštenih koncentracija. Korištenje većih doza ozona tijekom pokusa 5-13 nije dovelo do značajno veće efikasnosti i bitno većih sniženja vrijednosti ispitivanih parametara kvalitete. Kod pokusa s većim dozama i/ili dužim vremenom tretmana došlo je do nepoželjnih povećanja koncentracije bromata pri čemu je u nekim slučajevima dosegnuta ili čak prekoračena vrijednost MDK od 10 µg/L (NN 125/17, 2017), (pokusi 3, 12 i 13), za razliku od prva dva pokusa u kojima je koncentracija ostala veoma niska (u prvom je koncentracija zadržana na 0 µg/L što je izvrsno).

Tablica 2. Rezultati obrade vode 4.usisa od 29.8.2022.

	Doza PT	Doza MO	Vrijeme	Kol. O ₃	Mn ²⁺	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	SAC	DOC	SUVA	PN THM	PN HAA
m.j.	mg/L	mg/L	min	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	1/m	mg/L	L/mg×m	µg/L	µg/L
RW	/	/	/	/	275	27,0	0	4,24	2,7	1,6	84	81
1	0,2	0,1	15,5	0,3	7,47	36,0	0	1,47	2,3	0,6	35	30
2	0,2	0,3	5,0	0,5	2,00	34,0	1,2	1,38	2,3	0,6	33	29
3	0,2	0,3	30,0	0,5	22,1	26,0	10,0	1,07	2,1	0,5	27	23
4	0,2	0,5	15,5	0,7	6,53	27,0	3,5	1,13	2,0	0,6	28	24
5	1,1	0,1	5,0	1,2	5,16	31,0	2,9	1,41	2,1	0,7	34	29
6	1,1	0,1	30,0	1,2	5,38	31,0	2,9	1,19	2,5	0,5	29	26
7	1,1	0,3	15,5	1,4	5,80	27,6	5,5	1,63	2,3	0,7	38	33
8	1,1	0,5	5,0	1,6	4,37	30,0	4,3	1,19	2,3	0,5	29	25
9	1,1	0,5	30,0	1,6	9,50	25,0	9,4	1,10	2,5	0,4	27	24
10	2,0	0,1	15,5	2,1	5,70	27,0	4,9	1,36	2,4	0,6	33	29
11	2,0	0,3	5,0	2,3	11,7	28,0	7,3	1,02	2,1	0,5	26	22
12	2,0	0,3	30,0	2,3	7,56	23,0	11,2	1,03	2,4	0,4	26	22
13	2,0	0,5	15,5	2,5	18,9	25,0	10,0	1,06	2,3	0,5	27	23

PT- predtretman; MO- glavno ozoniranje (engl. main ozonation); kol.- količina; PN THM- potencijal nastanka trihalometana; PN HAA- potencijal nastanka halooctene kiseline; DOC- otopljeni organski ugljik; SUVA- specifična ultraljubičasta apsorbancija; SAC- koeficijent spektralne apsorpcije na 254 nm; RW- sirova voda (engl. raw water); m.j.- mjerna jedinica

Većina parametara kvalitete ulazne vode na uređaju Butoniga od 29.8. je bila slična onima vode iz 4. usisa od 29.8. izuzev koncentracije mangana koja je bila više nego dvostruko veća. Međutim, kao što je vidljivo u tablici 3., to ne predstavlja problem jer je već u 1. pokusu došlo do znatnog sniženja mangana, daleko ispod MDK od 50 µg/L (NN 125/17, 2017). Ponovno je došlo do zadovoljavajućih sniženja vrijednosti svih parametara kvalitete već u prva dva pokusa u kojima su korištene najniže doze ozona (što je opet u skladu s očekivanjima pošto ozon veoma učinkovito oksidira organske tvari i mangan), a pri upotrebi većih doza u sukcesivnim pokusima nisu uočena značajnija daljnja sniženja. U čak 6 pokusa (7, 9, 10, 11, 12, 13) došlo je do prekoračenja MDK bromata, a u pokusima 9 i 12 (u kojima su korištene veće doze i najduže vrijeme tretmana- 30 min) dosegnute su vrijednosti više

nego dvostruko veće od dopuštene (22 i 25 µg/L). Stoga su se optimalnima pokazale niže doze i kraći tretmani u prva dva pokusa u kojima su koncentracije bromata ostale izuzetno niske.

Tablica 3. Rezultati obrade ulazne vode uređaja Butoniga od 29.8.2022.

	Doza PT	Doza MO	vrijeme	Kol. O ₃	Mn ²⁺	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	SAC	DOC	SUVA	PN THM	PN HAA
m.j.	mg/L	mg/L	min	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	1/m	mg/L	L/mg×m	µg/L	µg/L
RW	/	/	/	/	573	27	0	3,94	2,8	1,4	79	76
1	0,2	0,1	15,5	0,3	2,78	29	1,4	1,32	2,2	0,6	32	27
2	0,2	0,3	5,0	0,5	/	29	1,0	1,24	2,2	0,6	30	26
3	0,2	0,3	30,0	0,5	/	21	8,9	1,06	2,4	0,4	26	23
4	0,2	0,5	15,5	0,7	/	24	6,0	1,20	2,2	0,5	29	25
5	1,1	0,1	5,0	1,2	1,47	25	7,2	1,14	2,0	0,6	28	24
6	1,1	0,1	30,0	1,2	/	27	5,6	1,16	2,2	0,5	29	25
7	1,1	0,3	15,5	1,4	3,56	26	12,2	1,00	2,2	0,5	25	22
8	1,1	0,5	5,0	1,6	/	31	7,1	1,12	2,0	0,6	28	23
9	1,1	0,5	30,0	1,6	2,17	17	22,0	0,89	2,2	0,4	23	19
10	2,0	0,1	15,5	2,1	/	29	12,3	1,13	2,3	0,5	28	24
11	2,0	0,3	5,0	2,3	/	28	14,0	1,04	2,3	0,5	26	22
12	2,0	0,3	30,0	2,3	/	16	25,2	0,99	2,2	0,5	25	21
13	2,0	0,5	15,5	2,5	3,13	22	15,2	1,09	2,5	0,4	27	24

PT- predtretman; MO- glavno ozoniranje (engl. main ozonation); kol.- količina; PN THM- potencijal nastanka trihalometana; PN HAA- potencijal nastanka halooctene kiseline; DOC- otopljeni organski ugljik; SUVA- specifična ultraljubičasta apsorbancija; SAC- koeficijent spektralne apsorpcije na 254 nm; RW- sirova voda (engl. raw water); m.j.- mjerna jedinica

Za razliku od uzoraka iz kolovoza, koncentracije mangana su u studenom bile veoma niske i nisu predstavljale poteškoću u obradi vode. Međutim kao što je već spomenuto, obilne oborine, posljedična poplava i podizanje mulja uzrokovali su miješanje različitih slojeva vode u akumulaciji (zbog čega su kvaliteta i ispitivani parametri vode s 4. usisa i ulazne vode na uređaju Butoniga od 7.11. bili veoma slični), kao i znatno povećanje koncentracije organske tvari što je vidljivo po povećanim SAC, DOC i SUVA vrijednostima te po povećanim

potencijalima nastanka trihalometana i halooctene kiseline koji su prelazili propisane MDK od 100 i 60 µg/L (NN 125/17, 2017; USEPA, 2009). Ozon se ponovno pokazao kao efikasno rješenje za navedene probleme jer su već u prva dva pokusa uvelike sniženi svi pokazatelji organske tvari i sve promatrane vrijednosti su spuštene značajno ispod propisanih i preporučenih MDK što je prikazano u tablicama 4. i 5. Prilikom obrade vode većim dozama ozona i dužim tretmanima u ostalim pokusima nije došlo do puno većih sniženja, ali je do povećanja koncentracije bromata i to u pokusima 9-13 bitno iznad MDK od 10 µg/L (NN 125/17, 2017) u oba uzorka čiji su rezultati obrade predočeni u tablicama 4. i 5.

Tablica 4. Rezultati obrade vode 4.usisa od 7.11.2022.

	Doza PT	Doza MO	Vrijeme	Kol. O ₃	Mn ²⁺	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	SAC	DOC	SUVA	PN THM	PN HAA
m.j.	mg/L	mg/L	min	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	1/m	mg/L	L/mg×m	µg/L	µg/L
RW	/	/	/	/	1,76	27	0	6,64	3,40	2,0	122	125
1	0,2	0,1	15,5	0,3	2,15	33	0	2,11	2,55	0,8	47	43
2	0,2	0,3	5,0	0,5	/	32	0	2,44	2,71	0,9	53	49
3	0,2	0,3	30,0	0,5	/	24	10,6	1,48	2,48	0,6	35	31
4	0,2	0,5	15,5	0,7	/	28	4,6	2,03	2,71	0,7	46	42
5	1,1	0,1	5,0	1,2	4,13	30	3,1	1,87	2,64	0,7	43	39
6	1,1	0,1	30,0	1,2	/	28	6,3	1,96	2,93	0,7	44	41
7	1,1	0,3	15,5	1,4	3,89	26	6,8	1,64	2,65	0,6	38	34
8	1,1	0,5	5,0	1,6	/	28	6,5	1,77	2,50	0,7	41	36
9	1,1	0,5	30,0	1,6	3,06	21	13,5	2,02	3,02	0,7	45	43
10	2,0	0,1	15,5	2,1	/	24	10,2	2,21	2,42	0,9	49	44
11	2,0	0,3	5,0	2,3	/	25	10,2	1,88	2,55	0,7	43	39
12	2,0	0,3	30,0	2,3	/	20	15,2	1,52	2,89	0,5	36	33
13	2,0	0,5	15,5	2,5	3,72	21	13,9	1,72	2,82	0,6	40	36

PT- predtretman; MO- glavno ozoniranje (engl. main ozonation); kol.- količina; PN THM- potencijal nastanka trihalometana; PN HAA- potencijal nastanka halooctene kiseline; DOC- otopljeni organski ugljik; SUVA- specifična ultraljubičasta apsorbancija; SAC- koeficijent spektralne apsorpcije na 254 nm; RW- sirova voda (engl. raw water); m.j.- mjerna jedinica

Tablica 5. Rezultati obrade ulazne vode uređaja Butoniga od 7.11.2022.

	Doza PT	Doza MO	Vrijeme	Kol. O ₃	Mn ²⁺	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	SAC	DOC	SUVA	PN THM	PN HAA
m.j.	mg/L	mg/L	min	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	1/m	mg/L	L/mg×m	µg/L	µg/L
RW	/	/	/	/	2,1	28	0	6,54	3,1	2,1	120	121
1	0,2	0,1	15,5	0,3	2,67	33	0	2,12	2,79	0,8	47	44
2	0,2	0,3	5,0	0,5	/	34	0	2,29	2,73	0,8	50	46
3	0,2	0,3	30,0	0,5	/	29	1,6	1,97	2,80	0,7	44	41
4	0,2	0,5	15,5	0,7	/	26	5,6	1,71	2,58	0,7	39	36
5	1,1	0,1	5,0	1,2	2,51	30	3,9	1,75	2,48	0,7	40	36
6	1,1	0,1	30,0	1,2	/	26	7,3	1,67	2,53	0,7	39	35
7	1,1	0,3	15,5	1,4	1,92	26	8,2	1,77	2,64	0,7	41	37
8	1,1	0,5	5,0	1,6	/	29	4,2	1,88	2,65	0,7	43	39
9	1,1	0,5	30,0	1,6	2,12	19	16,7	1,55	2,37	0,7	36	32
10	2,0	0,1	15,5	2,1	/	25	11,0	1,77	2,73	0,6	41	37
11	2,0	0,3	5,0	2,3	/	22	12,3	1,77	2,66	0,7	41	37
12	2,0	0,3	30,0	2,3	/	19	17,0	1,23	2,56	0,5	30	27
13	2,0	0,5	15,5	2,5	1,95	19	14,9	2,08	2,71	0,8	46	43

PT- predtretman; MO- glavno ozoniranje (engl. main ozonation); kol.- količina; PN THM- potencijal nastanka trihalometana; PN HAA- potencijal nastanka halooctene kiseline; DOC- otopljeni organski ugljik; SUVA- specifična ultraljubičasta apsorbancija; SAC- koeficijent spektralne apsorpcije na 254 nm; RW- sirova voda (engl. raw water); m.j.- mjerna jedinica

Parametri čija se uspješnost uklanjanja prilikom obrade ozonom nadalje zasebno analizirala zbog značajnog utjecaja na kvalitetu vode za piće su: koncentracija mangana, koncentracija bromata i potencijali nastajanja trihalometana i halooctene kiseline.

U vodi Butonige mangan je u većim koncentracijama prisutan samo u ljetnim mjesecima kada se zbog zagrijavanja, temperaturne stratifikacije i posljedične anoksije jače otapa iz sedimenta. Kao što je vidljivo iz tablice 6. visoke koncentracije mangana snižavaju se već tijekom predozoniranja čak i najnižom dozom ozona (jer ozon veoma učinkovito oksidira mangan u netopljivi oblik) značajno ispod propisane MDK vrijednosti od 50 µg/L (NN 125/17, 2017).

Tablica 6. Rezultati mangana u vodi iz 4. usisa od 29.8.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
Konc. mangana $\mu\text{g/L}$	Doza ozona mg/L	Konc. mangana $\mu\text{g/L}$	Doza ozona mg/L	Konc. mangana $\mu\text{g/L}$	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	Konc. mangana $\mu\text{g/L}$
275	0,2	22,45	0,2	22,63	15,5	0,3	7,47
					5	0,5	2,0
					30	0,5	22,10
					15,5	0,7	6,53
	1,1	14,41	1,1	29,23	5	1,2	5,16
					30	1,2	5,38
					15,5	1,4	5,80
					5	1,6	4,37
	2,0	17,56	2,0	31,33	30	1,6	9,5
					15,5	2,1	5,70
					5	2,3	11,70
					30	2,3	7,56
					15,5	2,5	18,90

Tablice 7., 8., 9. i 10. pokazuju koncentracije bromata nakon obrade uzoraka različitim režimima ozoniranja u laboratoriju (početne koncentracije u svim su uzorcima bile 0 $\mu\text{g/L}$), a koje prema Pravilniku ne smiju prelaziti 10 $\mu\text{g/L}$ (NN 125/17, 2017). Vidljivo je da je konačna koncentracija bromata na kraju obrade pozitivno korelirana s korištenom dozom ozona u predozoniranju i glavnom ozoniranju kao i s trajanjem glavnog ozoniranja.

U svim je uzorcima optimalna doza ozona tijekom predozoniranja bila 0,2 mg/L jer ni u jednom nije dovela do stvaranja bromata dok je doza od 2 mg/L definitivno prevelika i u tri od četiri uzorka došlo je do prekoračenja zadane MDK (jedino u uzorku vode s 4. usisa od 29.8.2022. prikazanog tablicom 7. nije, ali je i dalje postignuta značajno visoka koncentracija). Flokulacija nije imala značajan utjecaj na postignute koncentracije bromata.

Nakon glavnog ozoniranja najniže koncentracije bromata zabilježene su u svim uzorcima u prva dva pokusa, odnosno prilikom korištenja doze ozona od 0,3 mg/L i trajanja tretmana od

15,5 minuta (konačna koncentracija je bila 0 µg/L u svim uzorcima osim u onom ulazne vode na uređaju Butoniga od 29.8.2022. prikazanom tablicom 8.) i doze od 0,5 mg/L te tretmana od 5 minuta (u uzorcima od 29.8.2022. završne koncentracije su bile oko 1 µg/L, a u uzorcima od 7.11.2022. 0 µg/L). Ta se dva režima obrade mogu smatrati optimalnima jer su pri većim dozama i/ili dužim tretmanima koncentracije bromata nerijetko prelazile ili bile vrlo blizu propisanoj MDK. Najviša koncentracija je u svim uzorcima dosegnuta nakon glavnog ozoniranja dozom od 2,3 mg/L ozona tijekom 30 minuta.

Tablica 7. Rezultati bromata u vodi iz 4.usisa od 29.8.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
Konc. bromata µg/L	Doza ozona mg/L	Konc. bromata µg/L	Doza ozona mg/L	Konc. bromata µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	Konc. bromata µg/L
0	0,2	0	0,2	0	15,5	0,3	0
					5	0,5	1,2
					30	0,5	10,0
					15,5	0,7	3,5
	1,1	2,7	1,1	2,7	5	1,2	2,9
					30	1,2	2,9
					15,5	1,4	5,5
					5	1,6	4,3
	2,0	6,8	2,0	6,5	30	1,6	9,4
					15,5	2,1	4,9
					5	2,3	7,3
					30	2,3	11,2
					15,5	2,5	10,0

Na uzorku ulazne vode uređaja Butoniga od 29.8.2022, prikazanog tablicom 8., su dosegnute daleko najviše koncentracije bromata (22 i 25 µg/L) iako su režim obrade kao i početna koncentracija bromida u svim uzorcima bili jednaki (početna koncentracija bromida prije obrade je za sve uzorke bila 27 µg/L osim za uzorak ulazne vode uređaja Butoniga od 7.11.2022. u kojem je bila 28 µg/L). Razlog tome je vjerojatno viša temperatura vode u

kolovozu (23,8 °C) u usporedbi s temperaturom iz studenog (oko 16 °C) kao i povećana pH vrijednosti koja je u tom uzorku iznosila 9,35 što je bilo znatno veće od ostalih uzoraka (povišena temperatura i alkalnost pojačavaju formiranje bromata (Siddiqui i sur., 1995; Siddiqui i Amy, 1993).

Tablica 8. Rezultati bromata u ulaznoj vodi uređaja Butoniga od 29.8.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
Konc. bromata µg/L	Doza ozona mg/L	Konc. bromata µg/L	Doza ozona mg/L	Konc. bromata µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	Konc. bromata µg/L
0	0,2	0	0,2	0	15,5	0,3	1,4
					5	0,5	1,0
					30	0,5	8,9
					15,5	0,7	6,0
	1,1	5,7	1,1	5,4	5	1,2	7,2
					30	1,2	5,6
					15,5	1,4	12,2
					5	1,6	7,1
	2,0	11,4	2,0	11,5	30	1,6	22
					15,5	2,1	12,3
					5	2,3	14,0
					30	2,3	25,2
					15,5	2,5	15,2

Tablica 9. Rezultati bromata u vodi iz 4.usisa od 7.11.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
Konc. bromata $\mu\text{g/L}$	Doza ozona mg/L	Konc. bromata $\mu\text{g/L}$	Doza ozona mg/L	Konc. bromata $\mu\text{g/L}$	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	Konc. bromata $\mu\text{g/L}$
0	0,2	0	0,2	0	15,5	0,3	0
					5	0,5	0
					30	0,5	10,6
					15,5	0,7	4,6
	1,1	5,0	1,1	4,7	5	1,2	3,1
					30	1,2	6,3
					15,5	1,4	6,8
					5	1,6	6,5
					30	1,6	13,5
	2,0	11,0	2,0	10,6	15,5	2,1	10,2
					5	2,3	10,2
					30	2,3	15,2
					15,5	2,5	13,9

Tablica 10. Rezultati bromata u ulaznoj vodi uređaja Butoniga od 7.11.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
Konc. bromata $\mu\text{g/L}$	Doza ozona mg/L	Konc. bromata $\mu\text{g/L}$	Doza ozona mg/L	Konc. bromata $\mu\text{g/L}$	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	Konc. bromata $\mu\text{g/L}$
0	0,2	0	0,2	0	15,5	0,3	0
					5	0,5	0
					30	0,5	1,6
					15,5	0,7	5,6
	1,1	4,0	1,1	3,9	5	1,2	3,9
					30	1,2	7,3
					15,5	1,4	8,2
					5	1,6	4,2
	2,0	10,6	2,0	10,6	30	1,6	16,7
					15,5	2,1	11,0
					5	2,3	12,3
					30	2,3	17,0
					15,5	2,5	14,9

Tablice 11-14. pokazuju utjecaj ozona na potencijal nastanka halooctene kiseline. Vidljivo je da se on značajno smanjuje već nakon predozoniranja. U uzorcima od 29.8.2022. izračunati potencijali nastajanja bili su manji od MDK (koja iznosi 60 $\mu\text{g/L}$) nakon predtretmana sa svim dozama, a u uzorcima od 7.11.2022. (gdje su polazni potencijali bili znatno veći) nakon predtretmana najvećom dozom od 2 mg/L ozona. Smanjenje potencijala pozitivno je korelirano s korištenom dozom ozona. S obzirom na navedeno, optimalnom dozom tijekom predtretmana se za uzorke iz kolovoza može smatrati doza od 0,2 mg/L , a za uzorke iz studenog je potrebna veća, pošto se uzorci kasnije izlažu glavnom ozoniranju kojim se potencijal dodatno smanjuje, vjerojatno između 0,2 mg/L i 1,1 mg/L ovisno o odabranim parametrima glavnog ozoniranja. Flokulacijom se potencijal dodatno smanjuje, ali u manjoj mjeri.

Glavno ozoniranje je očekivano dovelo do daljnjih smanjenja u svim uzorcima međutim, korelacija vremena i doze ozona sa smanjenjem nije potpuna. Optimalnima se za uzorke iz

kolovoza (prikazanima tablicama 11. i 12.) mogu smatrati prva dva pokusa; prvi u kojem je korištena najniža doza od 0,3 mg/L ozona, a tretman je trajao 15,5 minuta i drugi u kojem je doza bila 0,5 mg/L, ali vrijeme tretiranja samo 5 minuta. Njima je izračunati rizik nastanka halooctene kiseline snižen na koncentracije značajno niže od propisane MDK od 60 µg/L, a u ostalim pokusima s većim dozama i dužim trajanjem ozoniranja nije došlo do daljnjih bitno većih sniženja.

Tablica 11. Rezultati potencijala nastajanja halooctene kiseline (PN HAA) u ulaznoj vodi uređaja Butoniga od 29.8.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L
76	0,2	43	0,2	36	15,5	0,3	27
					5	0,5	26
					30	0,5	23
					15,5	0,7	25
	1,1	41	1,1	32	5	1,2	24
					30	1,2	25
					15,5	1,4	22
					5	1,6	23
	2,0	35	2,0	28	30	1,6	19
					15,5	2,1	24
					5	2,3	22
					30	2,3	21
					15,5	2,5	24

Tablica 12. Rezultati potencijala nastajanja halooctene kiseline (PN HAA) u vodi iz 4.usisa od 29.8.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE			
PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	
81	0,2	47	0,2	36	15,5	0,3	30	
					5	0,5	29	
					30	0,5	23	
					15,5	0,7	24	
	1,1	42	1,1	33	5	1,2	29	
					30	1,2	26	
					15,5	1,4	33	
					5	1,6	25	
	2,0	42	2,0	30	30	1,6	24	
					15,5	2,1	29	
					5	2,3	22	
					30	2,3	22	
						15,5	2,5	23

Kao što je već spomenuto, uzorci iz studenog prikazani tablicama 13. i 14., imali su veće početne vrijednosti potencijala pa bi se u svrhu osiguravanja što manjih rizika stvaranja halooctene kiseline tijekom kloriranja, moglo razmotriti korištenje režima s većim dozama i/ili dužim tretmanima glavnog ozoniranja iako su i u prva dva pokusa potencijali nastanka HAA bili manji od zadane MDK. Razlog većim inicijalnim potencijalima je vjerojatno niži pH vode u studenom nego u kolovozu (snižavanjem pH povećava se stvaranje halooctenih kiselina (Liang i Singer, 2003)).

Tablica 13. Rezultati potencijala nastajanja halooctene kiseline (PN HAA) u ulaznoj vodi uređaja Butoniga od 7.11.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L
121	0,2	82	0,2	64	15,5	0,3	44
					5	0,5	46
					30	0,5	41
					15,5	0,7	36
	1,1	64	1,1	47	5	1,2	36
					30	1,2	35
					15,5	1,4	37
					5	1,6	39
	2,0	59	2,0	42	30	1,6	32
					15,5	2,1	37
					5	2,3	37
					30	2,3	27
					15,5	2,5	43

Tablica 14. Rezultati potencijala nastajanja halooctene kiseline (PN HAA) u vodi iz 4.usisa od 7.11.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	PN HAA µg/L
125	0,2	81	0,2	64	15,5	0,3	43
					5	0,5	49
					30	0,5	31
					15,5	0,7	42
	1,1	63	1,1	48	5	1,2	39
					30	1,2	41
					15,5	1,4	34
					5	1,6	36
	2,0	59	2,0	45	30	1,6	43
					15,5	2,1	44
					5	2,3	39
					30	2,3	33
					15,5	2,5	36

Tablice 15. i 16. pokazuju utjecaj obrade ozonom na potencijale nastanka trihalometana u uzorcima vode od 7.11.2022. pošto su u uzorcima od 29.8.2022. koncentracije trihalometana izračunate preko potencijala nastajanja bile niže od MDK vrijednosti od 100 µg/L (NN 125/17, 2017) i nisu predstavljale problem. Razlog povećanim potencijalima u studenom bila je povećana količina organske tvari u vodi zbog velike količine oborina kao i niži pH (snižavanjem pH smanjuje se stvaranje trihalometana, a dezinfekcija je učinkovitija (Liang i Singer, 2003)). Može se uočiti da su u oba uzorka već nakon predtretmana potencijali nastajanja sniženi ispod zadane MDK pri upotrebi svih ispitivanih doza ozona. Doze korištene tijekom predozoniranja pozitivno su korelirane sa sniženjem potencijala (pri najvećoj dozi od 2 mg/L sniženi su za čak 50 %), no optimalna je najniža jer je postignuto sniženje potencijala znatno ispod MDK i nema potrebe za korištenjem većih doza. Flokulacijom su potencijali dodatno sniženi, a nadalje i glavnim ozoniranjem.

Sve promatrane doze ozona i trajanja tretmana glavnog ozoniranja doveli su do sniženja potencijala daleko ispod MDK vrijednosti. Korelacija sniženja međutim, kao i kod potencijala nastanka HAA, s upotrijebljenom dozom i vremenom nije potpuna. S obzirom na to da su prva dva eksperimenta s najmanjom dozom i najkraćim vremenom tretmana dali zadovoljavajuće rezultate kojima se uspješno uklonio rizik prevelikog nastanka trihalometana tijekom naknadnog kloriranja, ti režimi obrade se mogu smatrati optimalnima (jer veće doze i duža tretiranja dovode do povećanog stvaranja nepoželjnih bromata).

Tablica 15. Rezultati potencijala nastajanja trihalometana (PN THM) u vodi iz 4.usisa od 7.11.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
PN THM µg/L	Doza ozona mg/L	PN THM µg/L	Doza ozona mg/L	PN THM µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	PN THM µg/L
122	0,2	83	0,2	67	15,5	0,3	47
					5	0,5	53
					30	0,5	35
					15,5	0,7	46
	1,1	65	1,1	52	5	1,2	43
					30	1,2	44
					15,5	1,4	38
					5	1,6	41
	2,0	61	2,0	49	30	1,6	45
					15,5	2,1	49
					5	2,3	43
					30	2,3	36
					15,5	2,5	40

Tablica 16. Rezultati potencijala nastajanja trihalometana (PN THM) u ulaznoj vodi uređaja Butoniga od 7.11.2022.

ULAZ	PREDTRETMAN		FLOKULACIJA		GLAVNO OZONIRANJE		
PN THM µg/L	Doza ozona mg/L	PN THM µg/L	Doza ozona mg/L	PN THM µg/L	Vrijeme tretmana min	Doza ozona mg/L	PN THM µg/L
120	0,2	84	0,2	66	15,5	0,3	47
					5	0,5	50
					30	0,5	44
					15,5	0,7	39
	1,1	66	1,1	51	5	1,2	40
					30	1,2	39
					15,5	1,4	41
					5	1,6	43
	2,0	61	2,0	46	30	1,6	36
					15,5	2,1	41
					5	2,3	41
					30	2,3	30
					15,5	2,5	46

5. ZAKLJUČCI

1. Eksperimentima je utvrđeno da se mangan čak i u visokim koncentracijama učinkovito uklanja tijekom predtretmana ozoniranjem najnižom ispitivanom dozom ozona od 0,2 mg/L. Slični su rezultati dobiveni i za potencijale nastanka trihalometana i halooctene kiseline koji su značajno sniženi, često ispod Pravilnikom zadane maksimalno dopuštene koncentracije već nakon predozoniranja. Koncentracija mangana kao i potencijali dodatno su sniženi naknadnom flokulacijom i glavnim ozoniranjem na vrijednosti znatno niže od maksimalno dopuštenih. Parametri kojima je praćena količina organske tvari (SAC, DOC, SUVA) također su uvelike sniženi već pri upotrebi najnižih doza ozona i najkraćih tretmana.
2. Sniženja svih navedenih parametara pozitivno su korelirala s upotrijebljenom dozom ozona tijekom predtretmana, a kako se najniža od 0,2 mg/L pokazala dovoljno efektivnom ona se može smatrati optimalnom. Ukoliko voda pokazuje iznimno veliku količinu organskih tvari ta se doza može povećati iako zbog stvaranja nepoželjnih bromata pri većim dozama, treba stremiti korištenju što manjih. Naime, pri dozi od 0,2 mg/L koncentracija bromata ostala je 0 µg/L u svim uzorcima, dok je pri 2 mg/L gotovo u svima na kraju predtretmana prelazila dozvoljenu vrijednost od 10 µg/L što tu dozu čini neadekvatnom.
3. Tijekom glavnog ozoniranja doza ozona kao i trajanje tretmana nisu pokazali potpunu korelaciju sa sniženjima, odnosno veće doze i dulji tretmani nisu doveli do bitno većih sniženja vrijednosti promatranih parametara. Svi pokusi su i dalje rezultirali sniženjem svih analiziranih parametara kvalitete ispod propisanih vrijednosti. Optimalnima se stoga mogu smatrati prva dva režima- prvi u kojem je korištena doza ozona od 0,3 mg/L, a tretman je trajao 15,5 minuta i drugi s dozom 0,5 mg/L i tretmanom od 5 minuta. Ta dva režima pokazala su se optimalnima i pri promatranju stvaranja bromata jer ili nisu doveli do njihovog nastanka ili su konačne koncentracije bile izuzetno male (oko 1 µg/L) dok su u ostalim pokusima nerijetko bile više od dozvoljene.

6. POPIS LITERATURE

- Barloková D, Ilavský J (2010) Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials. *Pol J Environ Stud* **19**, 1117–1122.
- Bošnjak MU (2023) Ublažavanje negativnih utjecaja klimatskih promjena na obradu voda površinskih akumulacija pri dobivanju vode za ljudsku potrošnju flokulacijom i ozoniranjem. Hrvatski zavod za javno zdravstvo.
- Chaukura N, Marais SS, Moyo W, Mbali N, Thakalekoala LC, Ingwani T, i sur. (2020) Contemporary issues on the occurrence and removal of disinfection byproducts in drinking water - A review. *J Environ Chem Eng* **8**, 103659.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103659>
- Chen B, Westerhoff P (2010) Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Res* **44**, 3755–3762. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.04.009>
- Cicerone RJ (1987) Changes in Stratospheric Ozone. *Science* (1979) **237**, 35–42.
<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.237.4810.35>
- Dey S, Kotaru NSA, Veerendra GTN, Sambangi A (2022) The removal of iron from synthetic water by the applications of plants leaf biosorbents. *Clean Eng Technol* **9**, 100530.
<https://doi.org/10.1016/J.CLET.2022.100530>
- Eliasson B, Hirth M, Kogelschatz U (1987) Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *J Phys D Appl Phys* **20**, 1421. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/20/11/010>
- Engebrigtsen P (2010) The influence of mechanical circulation on water column stability and dissolved oxygen in stratified lakes. Old Dominion University.
- Füssel H-M, Jol A, Kurnik B, Hemming D (2012) Climate change, impacts and vulnerability in Europe 2012: an indicator-based report. *EEA Report 304*. <https://doi.org/10.2800/66071>
- Gillogly T (2001) Bromate formation and control during ozonation of low bromide waters. *American Water Works Association*.
- Griffin AE (1960) Significance and removal of manganese in water supplies. *J Am Water Works Assoc*, **52**, 1326.-1324. <https://doi.org/10.1002/J.1551-8833.1960.TB00599.X>
- Hrvatska enciklopedija (2021) Ozon. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=46028>
Pristupljeno: 5. rujna 2023.

Hou P, Chang F, Duan L, Zhang Y, Zhang H (2022) Seasonal Variation and Spatial Heterogeneity of Water Quality Parameters in Lake Chenghai in Southwestern China. *Water* (Switzerland) **14**. <https://doi.org/10.3390/W14101640>

Joseph L, Jun BM, Flora JRV, Park CM, Yoon Y (2019) Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere* **229**, 142–159. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.04.198>

Kitis M, Karanfil T, Wigton A, Kilduff JE (2002) Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Res* **36**, 3834–3848. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00094-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00094-5)

Langlais B, Reckhow DA, Brink DR (1991) *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*, 1 izd., CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203744635>

Liang L, Singer PC (2003) Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environ Sci Technol* **37**, 2920–2928. https://doi.org/10.1021/ES026230Q/SUPPL_FILE/ES026230Q_S.PDF

Magara Y, Itoh M, Morioka T (1995) Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy* **29**, 175–182. [https://doi.org/10.1016/0149-1970\(95\)00041-H](https://doi.org/10.1016/0149-1970(95)00041-H)

Mallya DS, Abdikheibari S, Dumée LF, Muthukumaran S, Lei W, Baskaran K (2023) Removal of natural organic matter from surface water sources by nanofiltration and surface engineering membranes for fouling mitigation – A review. *Chemosphere* **321**, 138070. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138070>

Mijatović I, Matošić M (2020) Voda za piće. *Tehnologija vode* **2**, 22-67. Prehrambeno biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Mujere N, Moyce W (2017) Climate change impacts on surface water quality. *Hydrology and Water Resource Management: Breakthroughs in Research and Practice* 97–115. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-3427-3.CH004>

Pravilnik (2017) 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, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html.

Pristupljeno 5. rujna 2023a.

Richardson SD, Postigo C (2011) Drinking Water Disinfection By-products. *Emerging Organic Contaminants and Human Health* **4**, 93–137. <https://doi.org/10.1007/698-2011-125>

Santschi PH, Xu C, Zhang S, Schwehr KA, Lin P, Yeager CM, i sur. (2017) Recent advances in the detection of specific natural organic compounds as carriers for radionuclides in soil and water environments, with examples of radioiodine and plutonium. *J Environ Radioact* **171**, 226–233. <https://doi.org/10.1016/J.JENVRAD.2017.02.023>

Siddiqui MS, Amy GL (1993) Factors Affecting DBP Formation During Ozone-Bromide Reactions. *J Am Water Works Assoc* **85**, 63–72. <https://doi.org/10.1002/J.1551-8833.1993.TB05922.X>

Siddiqui MS, Amy GL, Rice RG (1995) Bromate ion formation: a critical review. *J Am Water Works Assoc* **87**, 58–70. <https://doi.org/10.1002/J.1551-8833.1995.TB06435.X>

Song R, Donohoe C, Minear R, Westerhoff P, Ozekin K, Amy G (1996) Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters. *Water Res* **30**, 1161–1168. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00302-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00302-9)

Tundisi JG, Matsumura-Tundisi T, Calijuri MC (1993) Limnology and management of reservoirs in Brazil. *Comparative reservoir limnology and water quality management* 25–55. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1096-1_2

USEPA (2009) National Primary Drinking Water Guidelines. *Epa 816-F-09-004*, 1. USEPA- United States Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016_06/documents/npwdr_complete_table.pdf

USEPA (2012) EPA drinking water guidance on disinfection by-products advice note no. 4. Version 2. Disinfection by-products in drinking water. *EPA Advice Note on Disinfection By-Products in Drinking Water*, 1–27. USEPA- United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/DrinkingWaterGuide4.pdf>

Von Gunten U (2018) Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track? *Environ Sci Technol* **52**, 5062–5075. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.8B00586/SUPPL_FILE/ES8B00586_SI_001.PDF

Von Gunten U (2003) Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res* **37**, 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)

Wang Y, Man T, Zhang R, Yan X, Wang S, Zhang M, i sur. (2021) Effects of organic matter, ammonia, bromide, and hydrogen peroxide on bromate formation during water ozonation.

Chemosphere **285**, 131352. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131352>

UNICEF (2023) Water and the global climate crisis: 10 things you should know. UNICEF-United Nations International Children's Emergency Fund.

<https://www.unicef.org/stories/water-and-climate-change-10-things-you-should-know>

Pristupljeno 5. rujna 2023b.

UN- Water (2023) Water and Climate Change. UN- Water- United Nations Water

<https://www.unwater.org/water-facts/water-and-climate-change>

Pristupljeno 5. rujna 2023c.

WHO (2005) Bromate in Drinking-water. WHO- World Health Organisation,

<http://www.who.int>

Pristupljeno 5. rujna 2023d.

WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality. WHO- World Health Organisation

<http://www.who.int>

Pristupljeno 5. rujna 2023e.

Zakon (2023) Zakon o vodi za ljudsku potrošnju. Narodne novine 30, Zagreb.

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_03_30_509.html.

Pristupljeno 5. rujna 2023f.

Izjava o izvornosti

Ja Andrea Vuksan-Ćusa izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Vlastoručni potpis