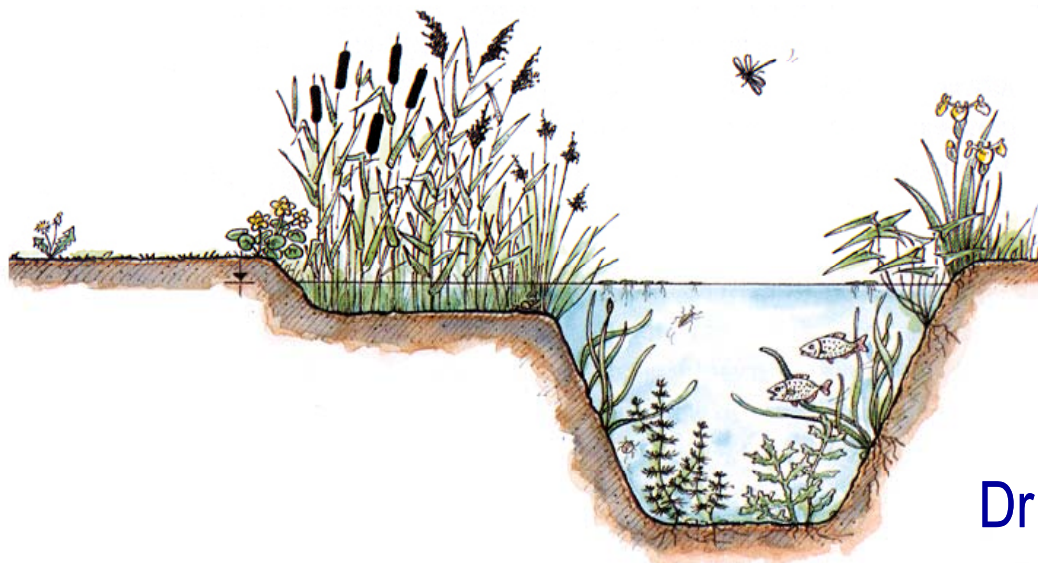




Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Abiotički i biotički procesi transporta i transformacije metala u sistemu voda/sediment



Dr Jasmina Agbaba

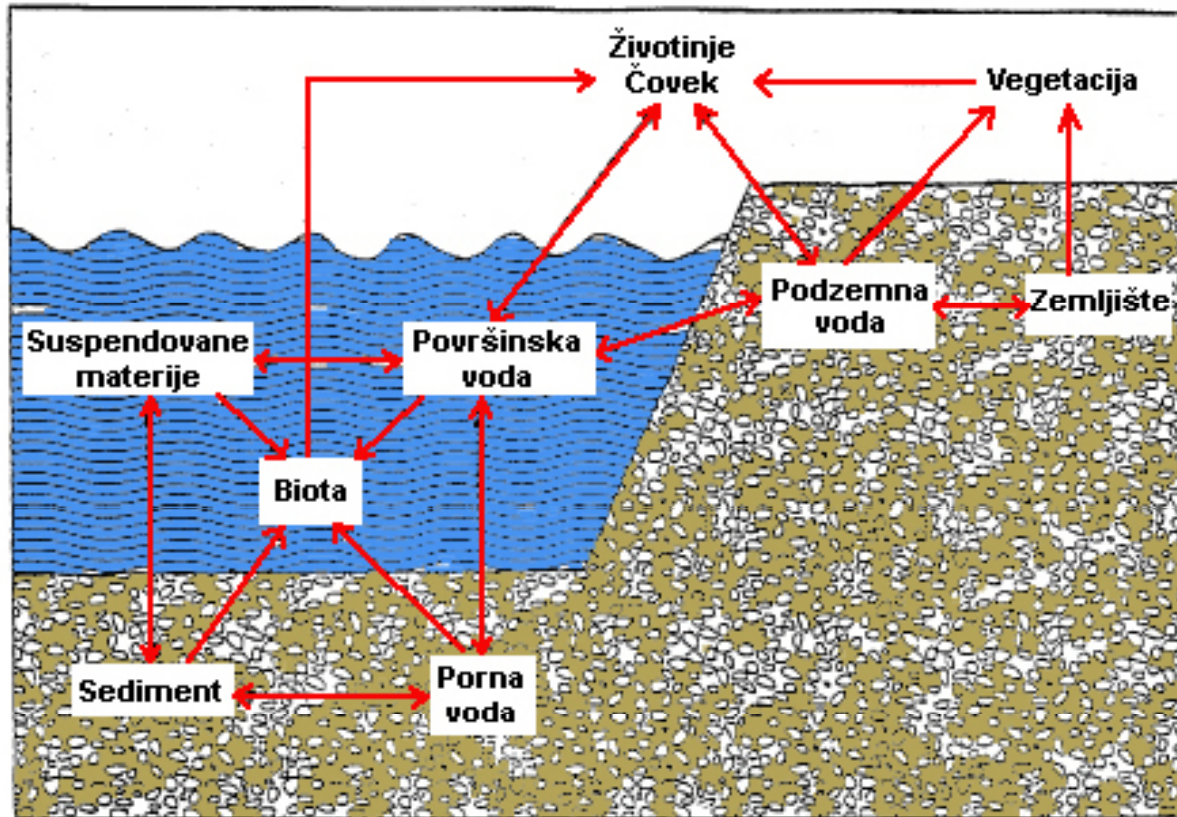
● Prirodne vode i čestične materije u njoj, čine kompleksni heterogeni elektrolitski sistem koji sadrži brojne neorganske i organske vrste razdeljene između tečne i čvrste faze.

● Činjenica da su hemijske supstance prisutne u životnoj sredini ***ne podrazumeva da su one i dostupne za usvajanje od strane živih organizama i inkorporiranje u njima*** - biodostupnost (bioakumulacija).

● Biodostupnost
● Bioakumulacija
● Biomagnifikacija

PROCENA RIZIKA



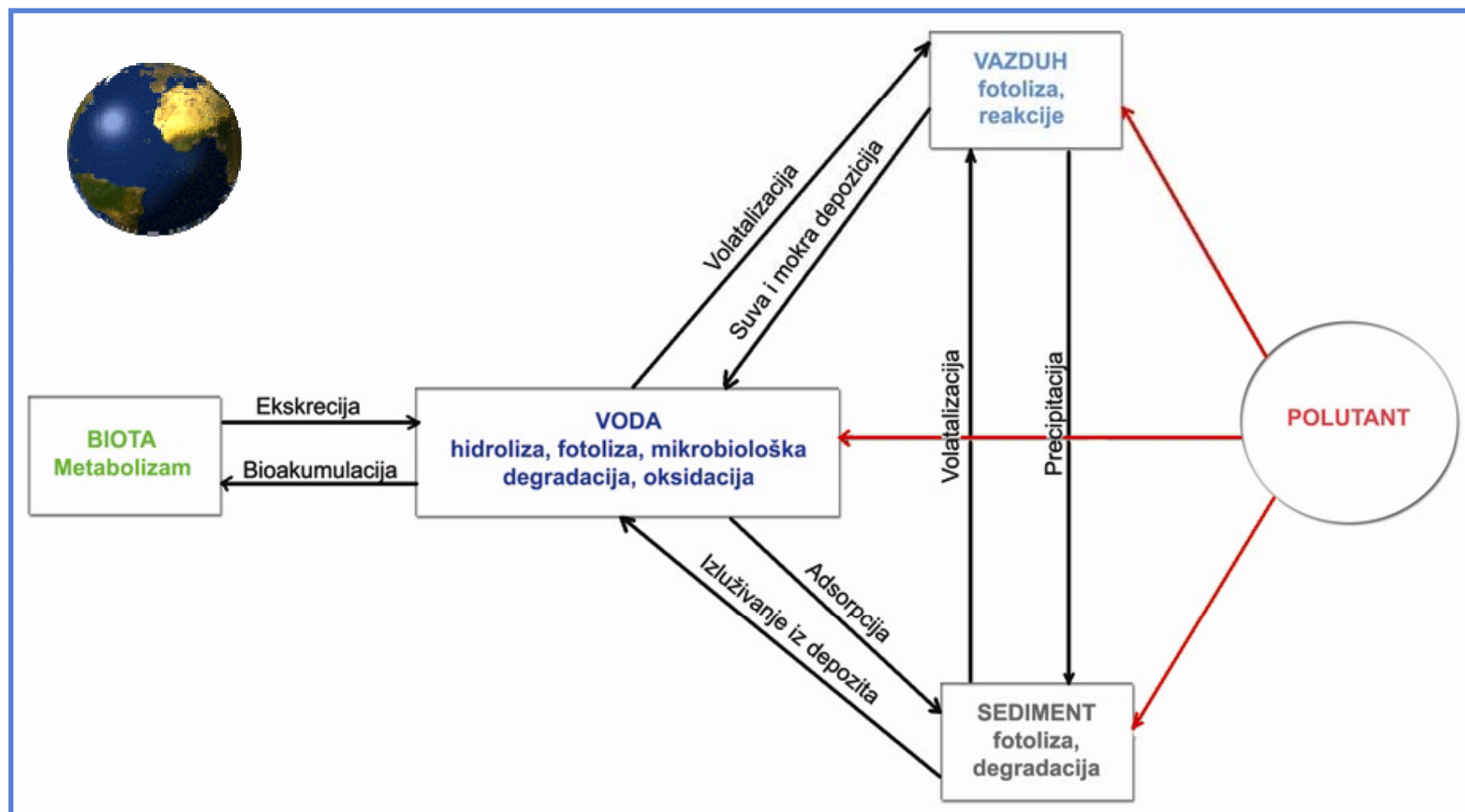


Metali i ostale neorganske komponente mogu biti dispergovani u zemljištu, vodi, sedimetu i vazduhu - *svi fluksevi metala moraju biti razmotreni tokom studija biodostupnosti.*

Transport i transformacije zagađenja u životnoj sredini uslovljeni su:

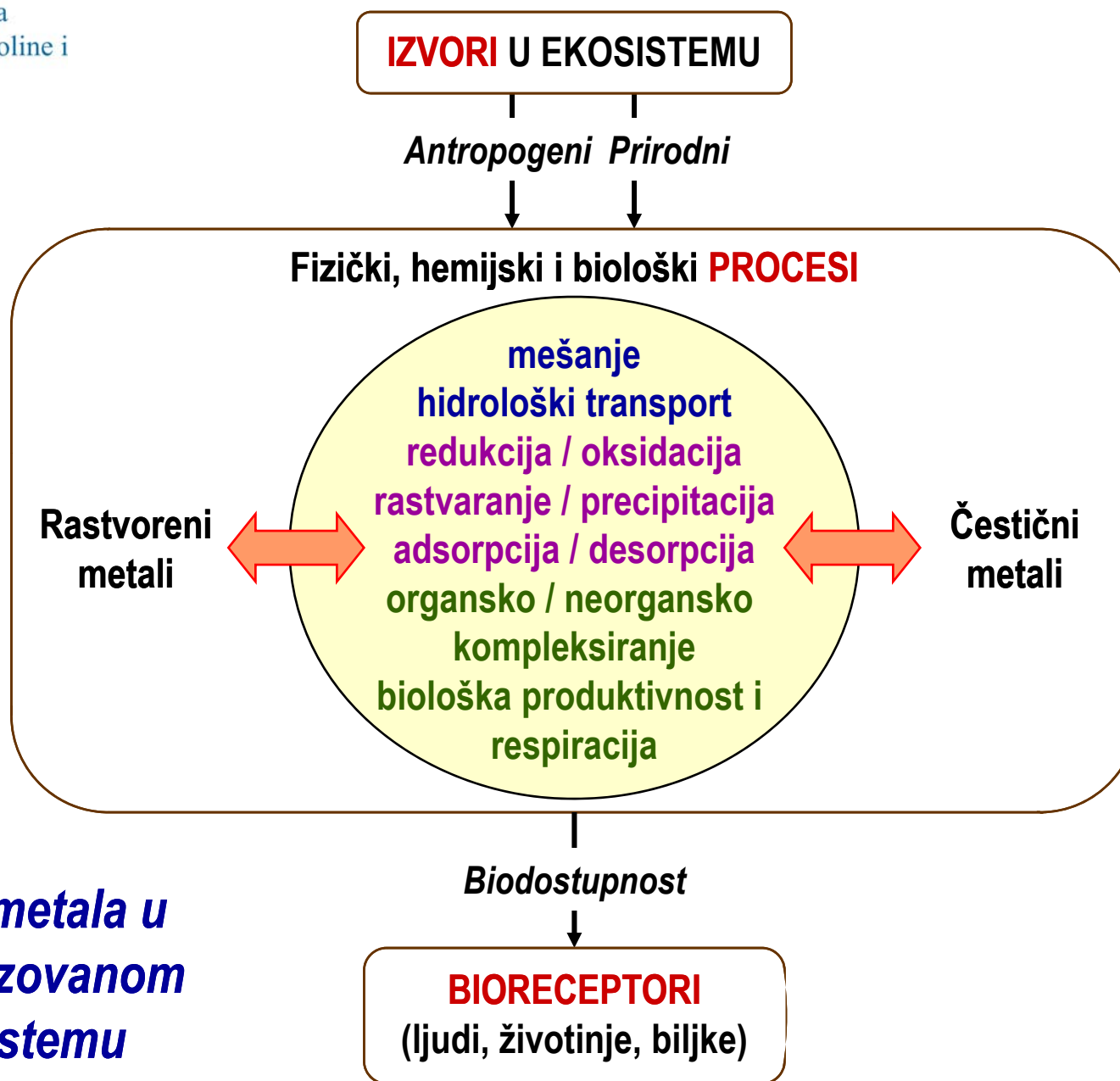
- 💧 *Fizičko-hemijskim karakteristikama kontaminanta*
- 💧 *Procesima transporta u životnoj sredini*
- 💧 *Procesima transformacije (abiotičkim i biotičkim)*

Procesi transporta i transformacije polutanata u životnoj sredini



- Postoje različiti procesi kretanja polutanata u površinskim vodama i vazduhu, kao i globalne distribucije polutanata kroz osnovne komponente životne sredine: vazduh, vodu, zemljište i biotu.
- Na ove procese najviše imaju uticaja **abiotički fizički procesi**, kao što su masovna kretanja vazduha i vode - advekcija i difuzija.
- Takođe su prisutna **lokalna kretanja, koja su više određena biotičkim faktorima (lanci ishrane, migracije organizama i sl.)**.

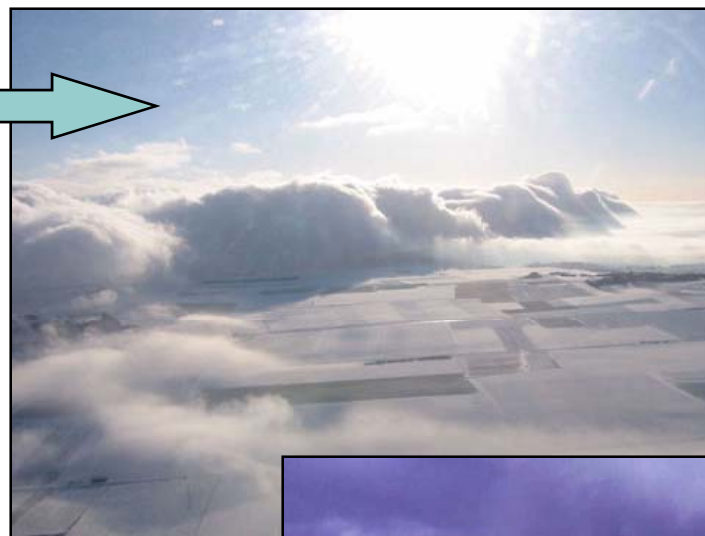
***Putevi metala u
mineralizovanom
ekosistemu***



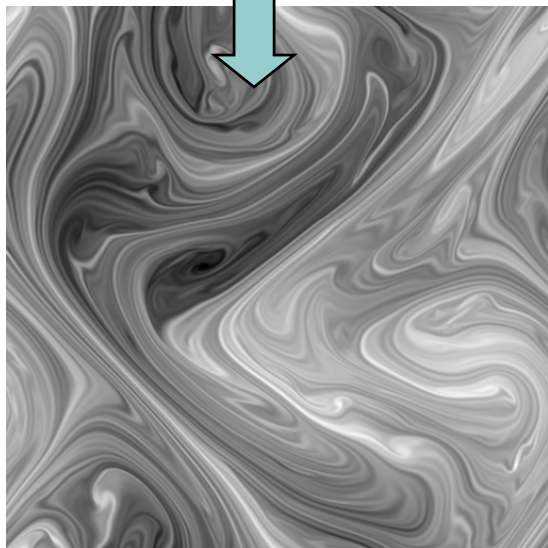
Fizički transport

Osnovni fizički procesi kojima se vrši transport polutanata od izvora

💧 **Advekcija**



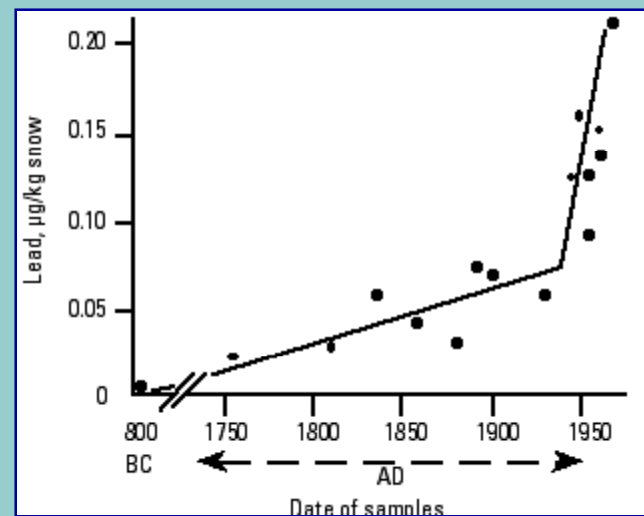
💧 **Difuzija i disperzija**



ADVEKCIJA – prenos horizontalnim kretanjem

- Podrazumeva kretanje sa vazdušnom masom u atmosferi ili pak, sa vodenom masom.
- Polutant je nošen brzinom kretanja vazduha ili vode.
- U slučaju da polutant prelazi iz jedna faze u drugu (npr. aerosoli ili čestične materije u vodu) tada se menja smer njegovog kretanja.

Advekcija - Prenos olova na velike udaljenosti, tako da se sada može pronaći i u područjima na kojima nema industrijske aktivnosti, kao što je npr. Grenland.

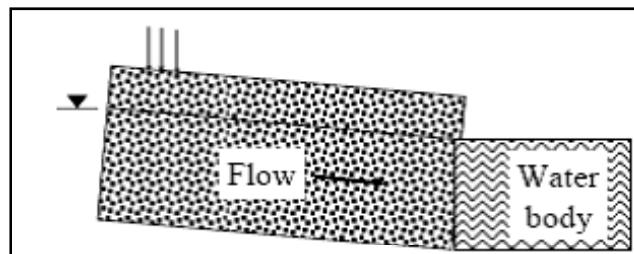


- Voda koja se kreće kroz zemljište, sediment ili izlomljene stene, nije u mogućnosti da prođe kroz celu površinu - može se kretati samo kroz porni prostor

- Aktuelna površina dostupna za protok vode iznosi: $A_{flow} = nA_{total}$

- Pokretačka sila toka vode ispod površine zemlje je razlika u visini:

$$\Delta h = h_1 - h_2$$



Zapreminski protok je sličan protoku kroz otvorenu cev, ali je neophodna korekcija koja uzima u obzir redukovanu putanju vode kroz zemlju:

$$Q = -K \frac{\Delta h}{L} A$$

Za evaluaciju kretanja bilo kog tipa fluida (vode, vazduha) kroz zemljište, primenjuje se parametar **PERMEABILNOST** (k), koji je povezan sa **hidrauličkom provodljivosti** (K , karakteristika zemljišta ili stena) na sledeći način:

$$K = \frac{k \rho g}{\mu}$$

K – hidraulička provodljivost (m/s)

k – permeabilnost (m^2)

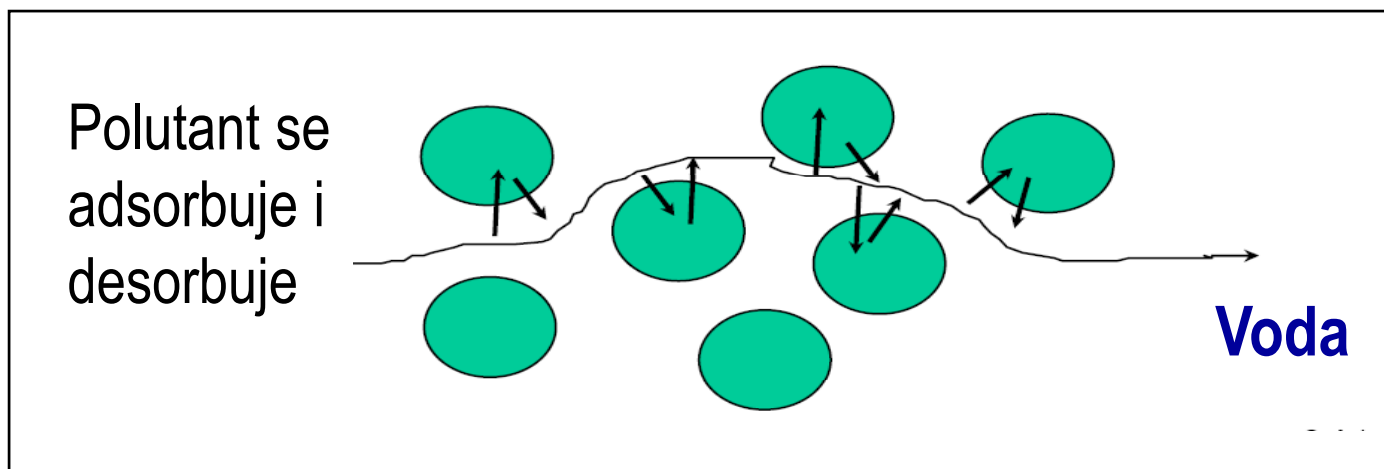
ρ – gustina fluida (kg/m^3)

μ – viskoznost fluida ($kg/m \ s$)

g – gravitaciono ubrzanje ($9,81 \ m/s^2$)

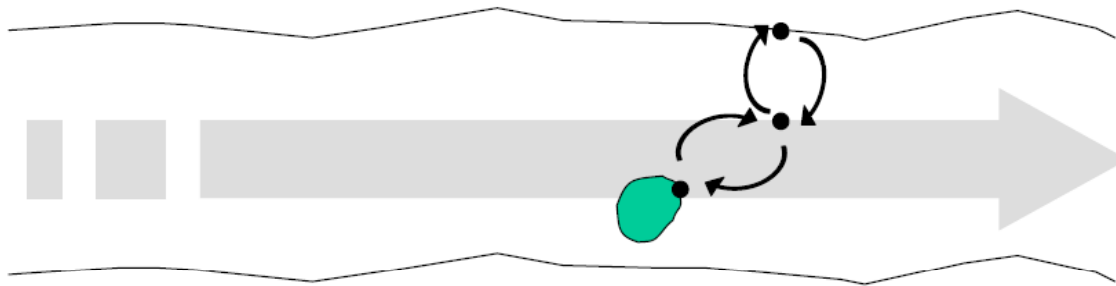
RETARDACIJA

- Brzina kojom se neki polutant sorbuje na zemljištu je manja u odnosu na brzinu toka vode ili gasovite faze.
 - Za neko posmatrano rastojanje polutanti putuju duže u poređenju sa vodom.





Polutant pričvršćen za česticu (koloid) koji se kreće, takođe može da podlegne procesima sorpcije i desorpcije.



• Proces sorpcije tokom transporta - **Retardacija**

- Retardacioni faktor je povezan sa K_d :

$$R = \left[1 + \frac{\rho_s K_d}{n} \right]$$

Hidraulička
gustina provodljivost

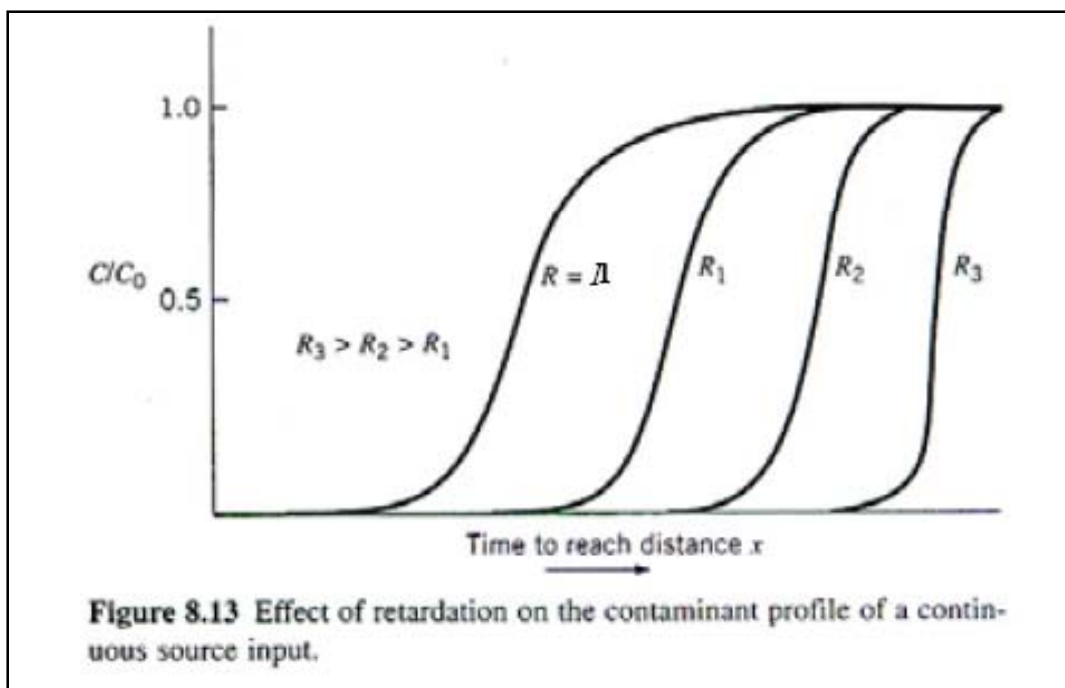
poroznost

- Brzina kretanja polutanta (v_p) u odnosu na brzinu kretanja vode (v_w), je:

$$v_p = v_w / R$$

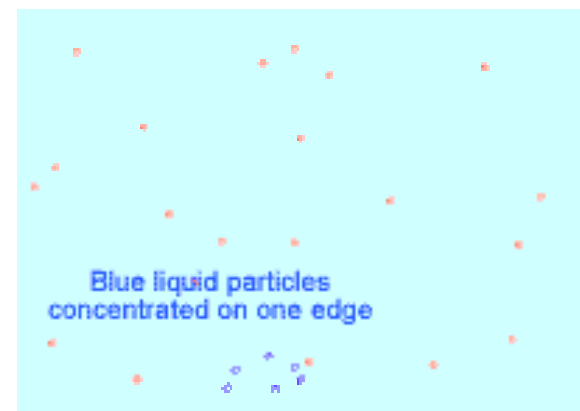
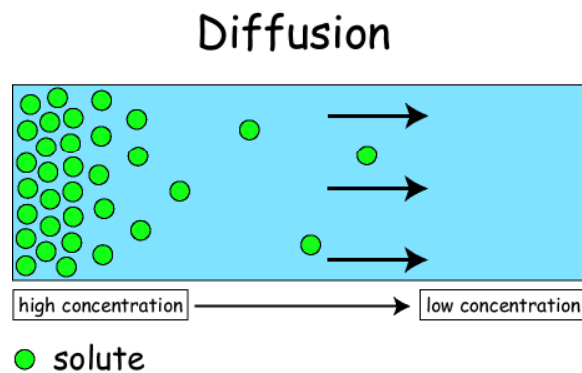
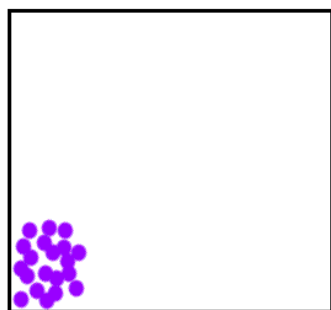
- Indikatori kao što su hlor, brom i sl., ne podležu tipičnoj sorpciji i stoga imaju $R=1$.
- Pod određenim uslovima, oni mogu imati $R<1$ (npr. jonska izmena u glini).
- Ako je $R=10$, tada se polutant kreće brzinom od $1/10$ brzine vode.

Retardacija može pomoći u zadržavanju određenog stepena zagađenja, ali takođe ukazuje na neophodnost dugog vremena remedijacije, u cilju uklanjanja polutanata iz zemljišta.



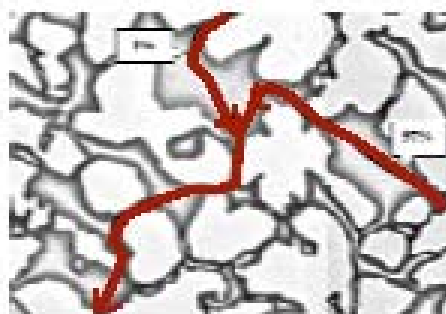
DIFUZIJA

- Šta prouzorkuje difuziju?
 - Termalna difuzija
 - Difuzija duž koncentracionog gradijenta

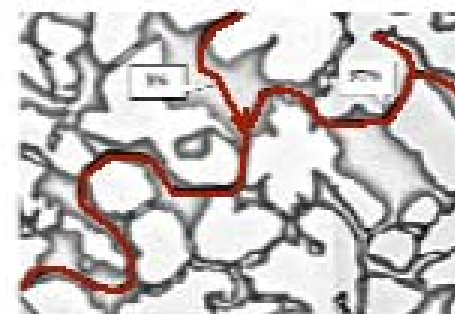


DISPERZIJA

- Kada se polutant kroz određeni medijum kreće rastvoren u tom medijumu (vodi, vazduhu), **interakcije sa čvrstim česticama** rezultuju dodatnim širenjem polutanta u prostoru.



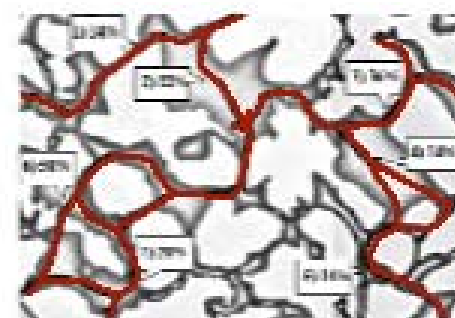
(a)
3.00 um colloid



(b)
2.00 um colloid

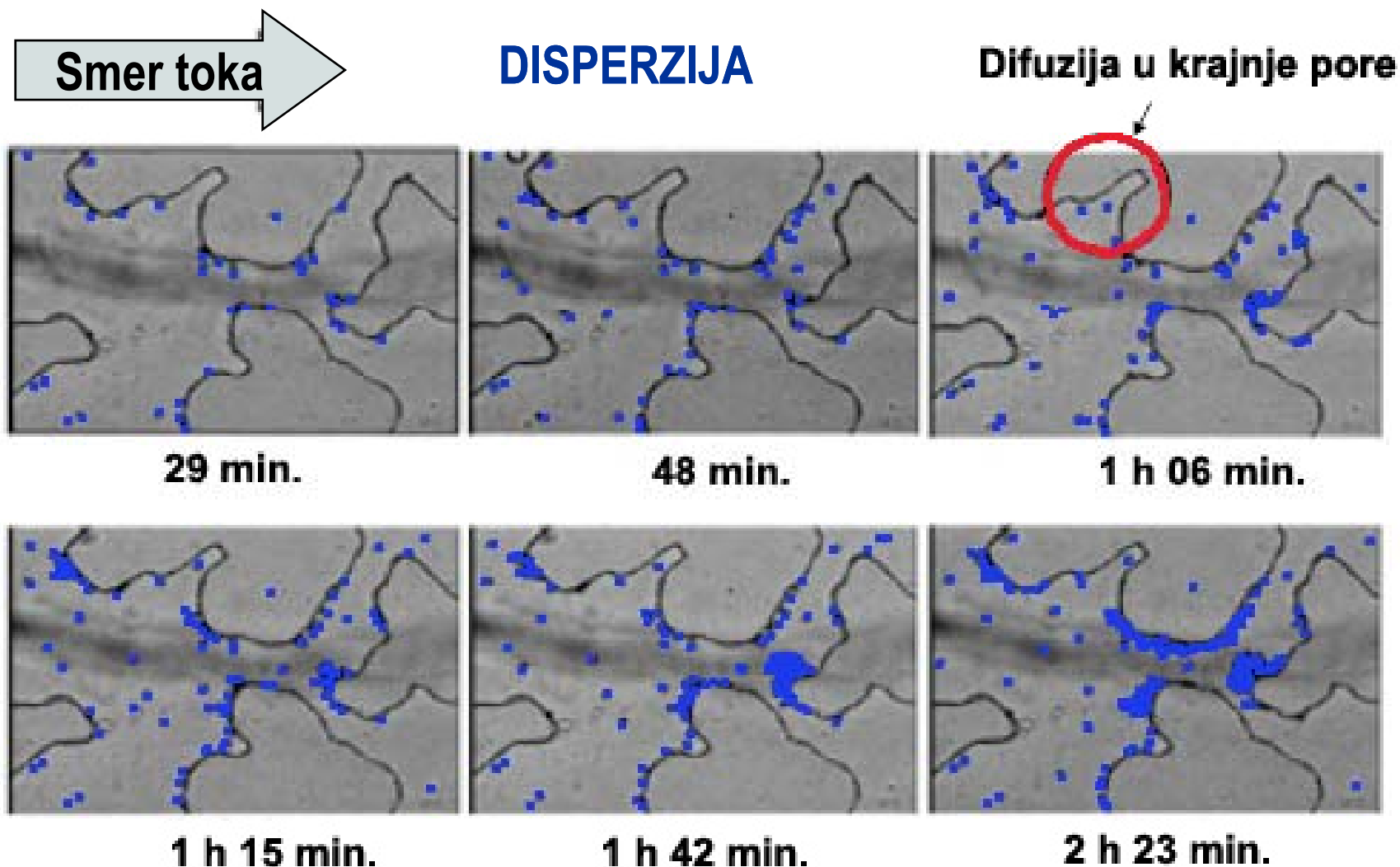


(c)
1.00 um colloid



(d)
0.05 um colloid





- Sličan efekat kao kod difuzije: najčešće se ova dva procesa i odvijaju simultano, što je obuhvaćeno parametrom **“ukupni disperzioni koeficijent” D** .

“ukupni disperzioni koeficijent” - D

Gde je:

- D_m - molekulska difuzija
- D_h - disperzija

$$D = D_m + D_h$$

- Eksperimentalni podaci ukazuju na linearnu zavisnost disperzije i protoka:

$$D_h = \alpha v$$

D_h - disperzija
 α – disperzivnost
 v – protok



Na sudbinu zagađenja u akvatičnom ekosistemu pored fizičkih, utiču i brojni hemijski i biološki procesi:

- *Hemijski specifični faktori koji utiču na raspodelu komponenti između rastvorene i čvrste faze*
- *Interakcije između rastvorene i čestične faze svake komponente (ili grupa komponenti) sa sedimentom, vodom ili biotom*
- *Hemijska raspodela ili transformacija u sedimentu, vodi i bioti*



Sve komponente dospele u životnu sredinu stupaju u interakciju sa česticama sedimenta u određenom stepenu.

Zbog toga je jedno od najznačajnijih pitanja:

Koji je mehanizam vezivanja polutanata za sediment i koja je jačina formirane veze?

- ❖ Vodena sredina je jedan izuzetno kompleksan sistem, tako da prilikom obrađivanja problematike teških metala treba imati u vidu:
 - ❖ *Oblike u kojima se metal pojavljuje*, što zavisi od njegove hemijske prirode, uslova sredine, prisustva kompleksirajućih agenasa, koloidnih disperzija itd.;
 - ❖ *Moguće mehanizme imobilizacije*, koji su u stanju da veoma efikasno snize koncentracije metala u vodi (koagulacija, adsorpcija, koprecipitacija);
 - ❖ *Moguće mehanizme mobilizacije*, koji, takođe veoma efikasno, mogu da otpuste teške metale iz čvrste faze (sediment, zemljište) u vodu. U te mehanizme spadaju: desorpcija, jonska izmena, reduktivno rastvaranje hidroksida, rastvaranje karbonata itd.

Rastvorljivost metala u prirodnim vodama diktirana je sa:

- pH,
 - tipom i koncentracijom liganda i helatnog agensa,
 - oksidacionim stanjem komponenti minerala i
 - redox sredinom sistema
- Osim toga, **dinamička interakcija rastvor-čvrsta materija**, određuje transfer metala između tečne i čvrste faze - *metali u tragovima mogu biti u*

• *Suspendovanom ($>100\ \mu\text{m}$)*

• *Koloidnom ($1-100\ \mu\text{m}$)*

• *Rastvorenom obliku ($<1\ \mu\text{m}$)*

• Joni (jednostavni ili kompleksni), nejonizovani organometalni helati ili kompleksi

• jedinjenja ili heterogene smeše metala u obliku *hidroksida, oksida, silikata ili sulfida*

• U obliku *gline, silikata*, ili organskih materija na koje su metali vezani apsorpcijom, jonskom izmenom ili kompleksirani.

Nekoliko tipova interakcija se javlja između metalnih jona i drugih materija u vodenoj sredini:

- Reakcije hidrolize metalnih jona
- Kompleksiranje metalnih jona

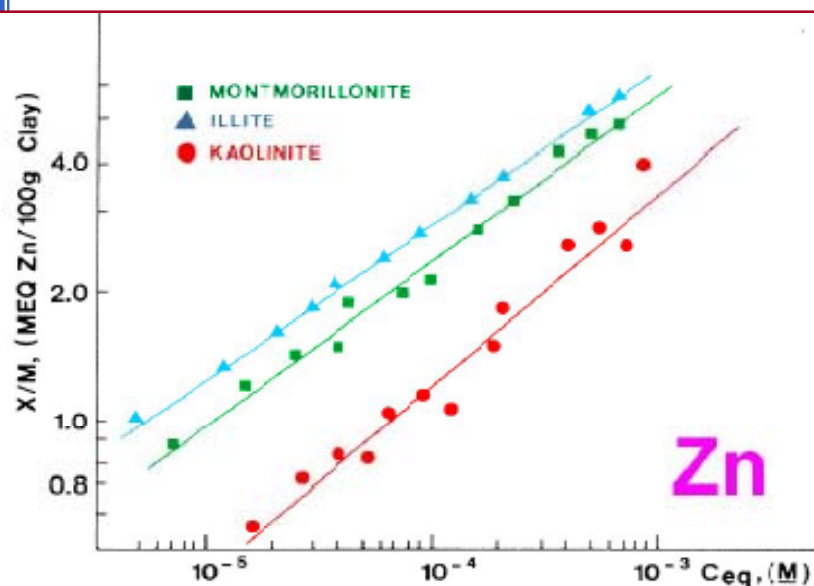


Fig. 59. Adsorption isotherms of zinc on different clay minerals. (Bourg and Filby, 1974. Proc. Int. Conf. Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems, Ottawa)
 Förstner and Wittman, Metal Pollution in the Aquatic Environment

- Druga vrsta udruživanja javlja se kod koloidnih i drugih čestica (glina, hidroksidi Fe, Mn oksidi i organske materije).

Primer sorpcije Zn na površini čestica gline u proporciji sa njegovom koncentracijom u rastvoru

Reakcije hidrolize metalnih jona

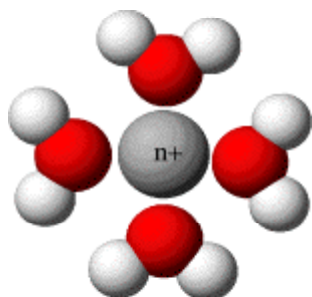
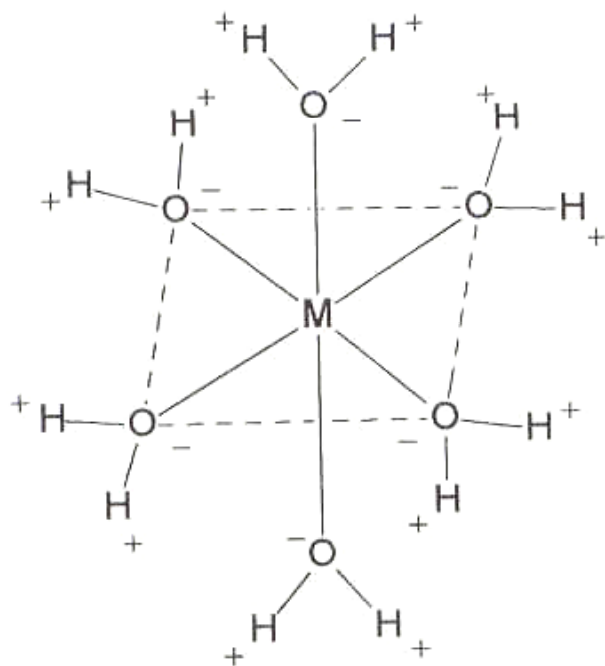
Visoko naelektrisani metalni joni (Fe^{3+} i Cr^{3+}) u vodenom rastvoru su izraženo hidrolizovani i imaju niske $pK1$ vrednosti:



Hidroliza može ići dalje uz gubitak još jednog protona iz koordinativne vode:



Mnogi dvovalentni metali (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , i Zn^{2+}), takođe hidrolizuju u oblasti pH prirodnih voda.



Water molecules around a metal ion in aqueous solution.

Hidroliza metalnih jona u rastvoru može takođe proizvesti polinuklearne komplekse koji sadrže više od jednog metalnog jona:



Polimerne hidrokso forme metalnih jona (Cr^{3+}) mogu vremenom polako kondenzovati u nerastvorne okside ili hidrokside.

Polimeri su važni moderatori visokih koncentracija rastvora metalnih soli.

Kompleksiranje metalnih jona

- Metalni joni takođe reaguju sa neorganskim i organskim kompleksirajućim agensima prisutnim u vodi - **Biodostupnost metala i metaloida je uslovljena hemijskom specijacijom.**
- Metalni katjoni stupaju u kompeticiju sa ostalim katjonima kao *rastvorenim ligandima* (monodentatnim i multidentatnim -helatima), *anjonima* ili *molekulima koji grade koordinacione komponente i komplekse* sa metalima.
 - Ove reakcije su slične hidrolizi metalnih jona i **mogu nastati rastvorni i nerastvorni kompleksi** zavisno od koncentracije metala i liganda i pH
 - Ligandi koji grade komplekse sa metalima uključuju rastvorene i organske i neorganske materije.

Neorganski ligandi

- Glavne neorganske forme obuhvaćene kompleksiranjem metala u prirodnim vodama su:

B(OH)	CO ₃ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	OH ⁻	HS
B(OH) ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Si(OH) ₄	S ²⁻
Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	NH ₃

*Značajni u
anoksičnim
uslovima*



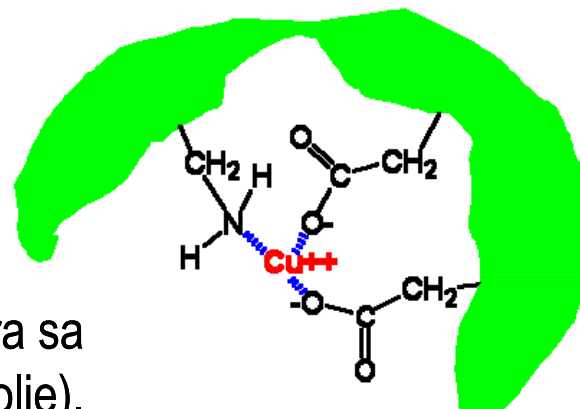
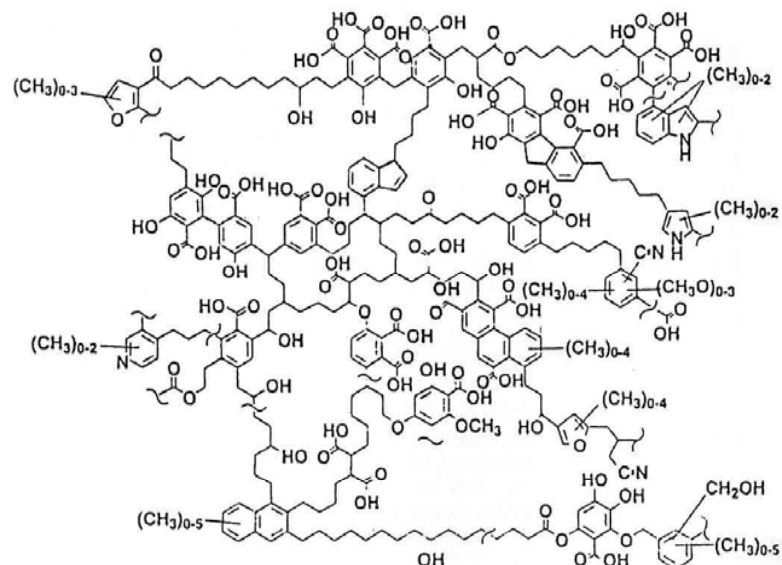
Gradi hidratisanu sferu oko katjona – utiče na biodostupnost, jer veličina i naelektrisanje hidratisanih katjona utiče na njihov prolazak kroz proteinske kanale membrane.

Reaktivnost metala i uslovi pri kojima dolazi do njihove precipitacije

Metal	Hemijska reaktivnost	Uslovi pri kojima dolazi do precipitacije
Cr^{3+} , Al^{3+}	Visoka	$\text{pH} > 5$
Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}	Visoka	$\text{pH} > 7$
Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	Umerena (naročito Cd i Zn u anerobnim sedimentima)	Visok sadržaj karbonata ili sulfida
Sr^{2+} , Ca^{2+}	Niska	Visok sadržaj karbonata
Cs^{+}	Niska (snažno se vezuje za minerale gline vermikulit i ilit)	Ograničeni

Prirodni organski ligandi

- Huminske i fulvinske kiseline
- Širok spektar funkcionalnih grupa od kojih su za kompleksiranje najznačajnije
 - *Karboksilne,*
 - *Fenolne,*
 - *tiolne i*
 - *amino funkcionalne grupe.*



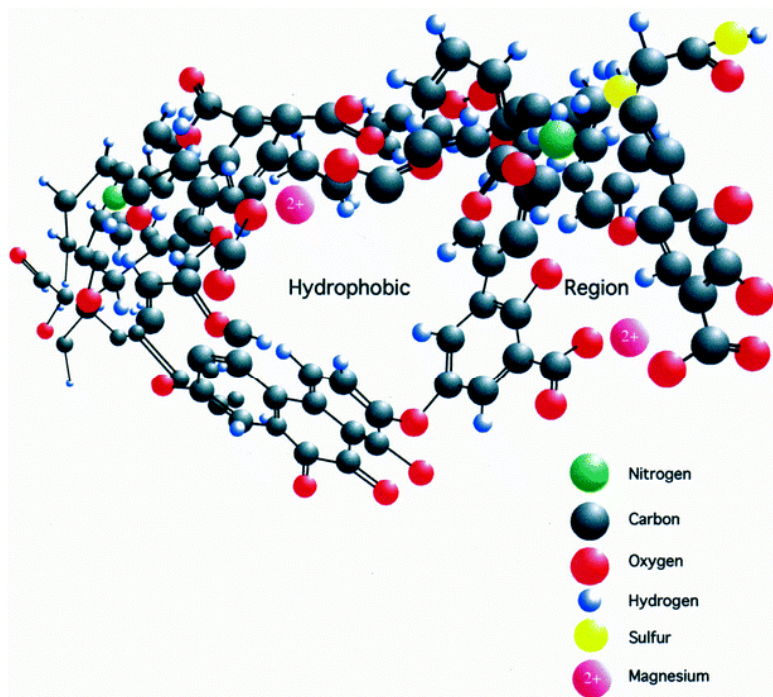
Šematski prikaz helatiranja jona bakra sa prirodnim huminskim kiselinama (zeleno polje).

Nizom testova na akvatičnim organizmima (*Daphnia magna*, *C. dubia* itd.), utvrđeno je da u prisustvu humiskih materija dolazi do **smanjenja biodostupnosti** (sa porastom aromatičnosti HM efekat se intenzivira).

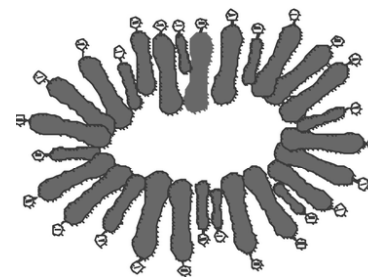
- Međutim, zaštitni efekat HM od toksičnosti metala nije univerzalan.
- Negativni efekti metala na vodene organizme primećeni su i u prisustvu HM:
 - toksičan efekat Cd na vrstu Daphnia je veći u prisustvu HM, a mogući mehanizam delovanja je fotolitičko raskidanje veze metal-HM kompleksu, što ima za posledicu oslobađanje lako biodostupnih metalnih jona,*
 - smrtnost Gammarus sp. se povećava sa povećanjem količine HM u vodi, pri konstantnoj pH vrednosti i koncentraciji Ca, usled veyivanja Ca za HM i nemogućnosti usvajanja od strane organizma radi sinteze egzoskeleta.*

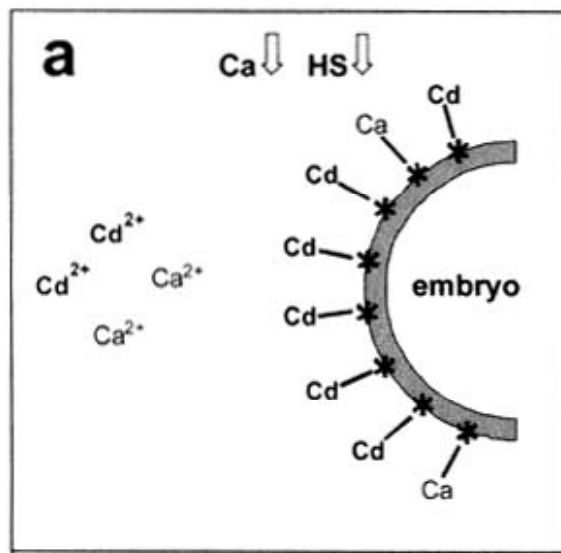
Osim toga, ovaj zaštitni mehanizam za određene metale (Cd, Zn), eliminiše se kada su u sistemu prisutni Ca i Mg:

- ❖ toksičnost Cd i Zn veća je u tvrdim nego u mekim vodama - dejstvo huminskih materija kao antidota smanjeno u prisustvu jona Ca.

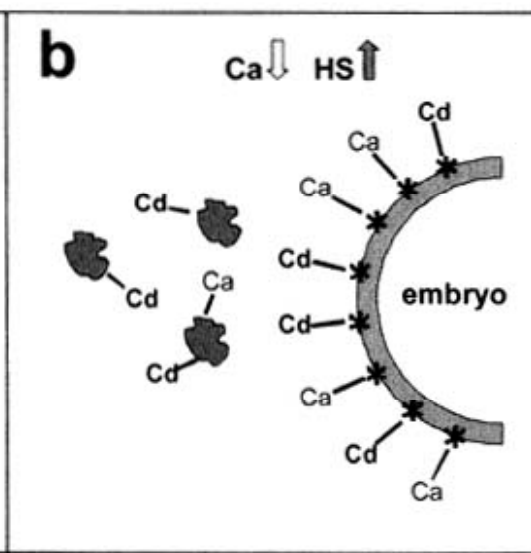


- ❖ Ca i Mg stupaju u kompeticiju sa Cd i Zn za vezivanje na vezivna mesta huminskih materija – sa povećanjem tvrdoće vode usled date kompeticije raste dostupnost Cd i Zn odn., toksičnost.

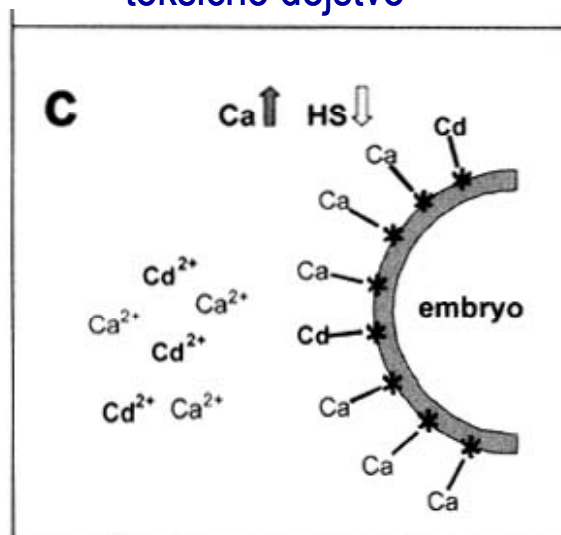




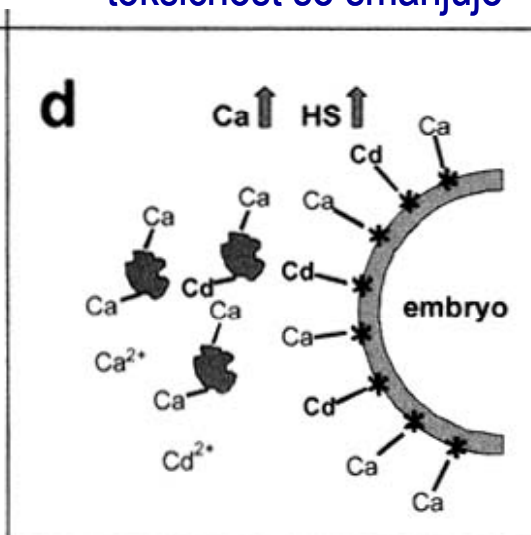
vezivna mesta popunjena kadmijumom - Cd ispoljava jako toksično dejstvo



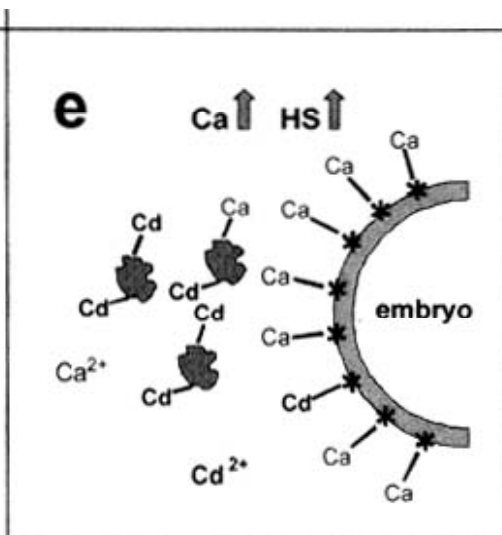
nešto Cd je vezano za HS, manja količina dospeva u embrion - toksičnost se smanjuje



kompeticija između Ca i Cd za vezivna mesta na embrionu - smanjeno vezivanje Cd / toksičnost



velika proporcionalnost Ca i HS - nema mesta gde bi se vezao Cd



da vezivna mesta na HS popune joni Cd - opada toksičnost

Sive flokule – huminski agregati

Sadržaj:

$\text{Ca} \downarrow = 0.2 \text{ mmol/l}$

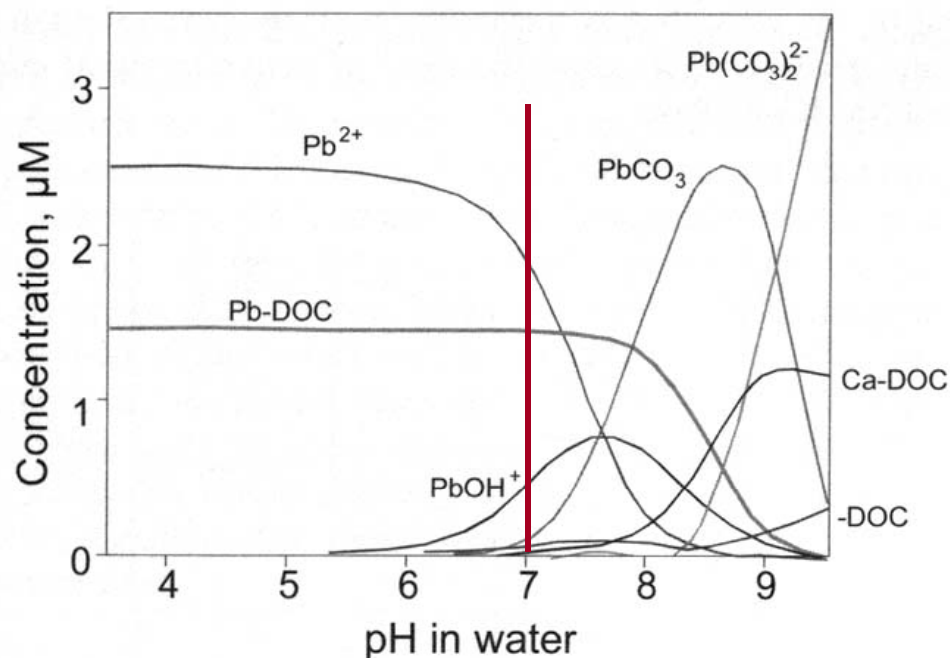
$\text{Ca} \uparrow = 2.0 \text{ mmol/l}$

$\text{HS} \downarrow = 0 \text{ mg DOC/l}$

$\text{HS} \uparrow = 5 \text{ mg DOC/l}$

Dalja istraživanja bi trebalo da idu u smeru upoznavanja **kvantitativne veze između strukture i efekata HM** (npr. kapacitet kompleksiranja Cd raste sa povećanjem aromatičnosti HM).

- Modelima koji su upotrebljeni za procenu toksičnosti Pb, utvrđeno je da ako pH vode raste, kompleksiranje Pb sa DOC se smanjuje, tako da olovo karbonatni kompleksi oslobađaju mesta na DOC da se za njih veže ili Ca, ili ova mesta ostaju ne popunjena.

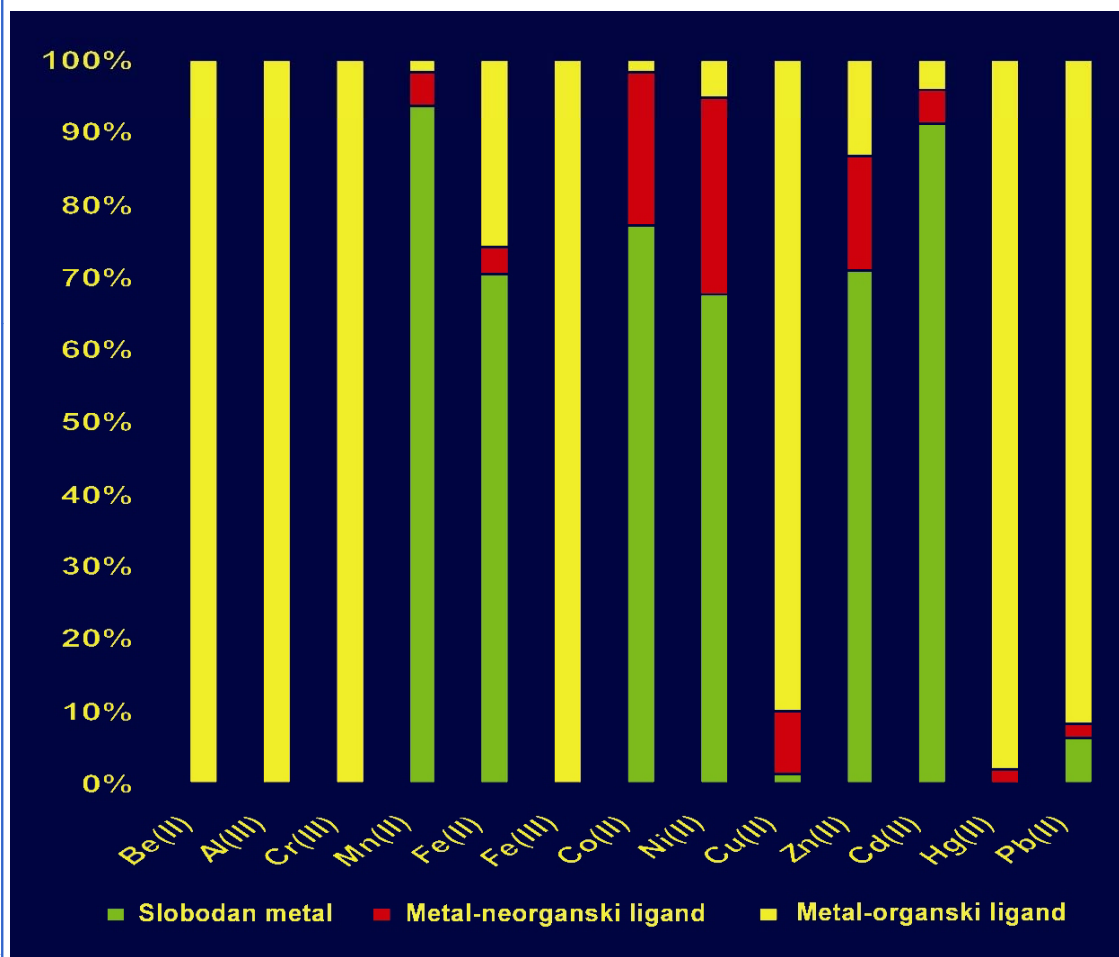


Specijacija olova u vodi u zavisnosti od pH (3.5-9.5)

pri pH>7:

- karbonatno kompleksiranje,
- opada koncentracija Pb^{2+} u vodi,
- smanjuje se stepen vezivanja Pb za DOC i
- omogućava vezivanje Ca.

Specijacija metala u vodi pri pH 6



Prirodne vode:

$5 < \text{pH} < 9,5$

Aerobni uslovi - slobodni metalni joni se javljaju pri nižim pH

sa povećanjem pH -metali precipitiraju kao

karbonati → oksidi → hidroksidi, pa čak i silikati u čvrst precipitat.

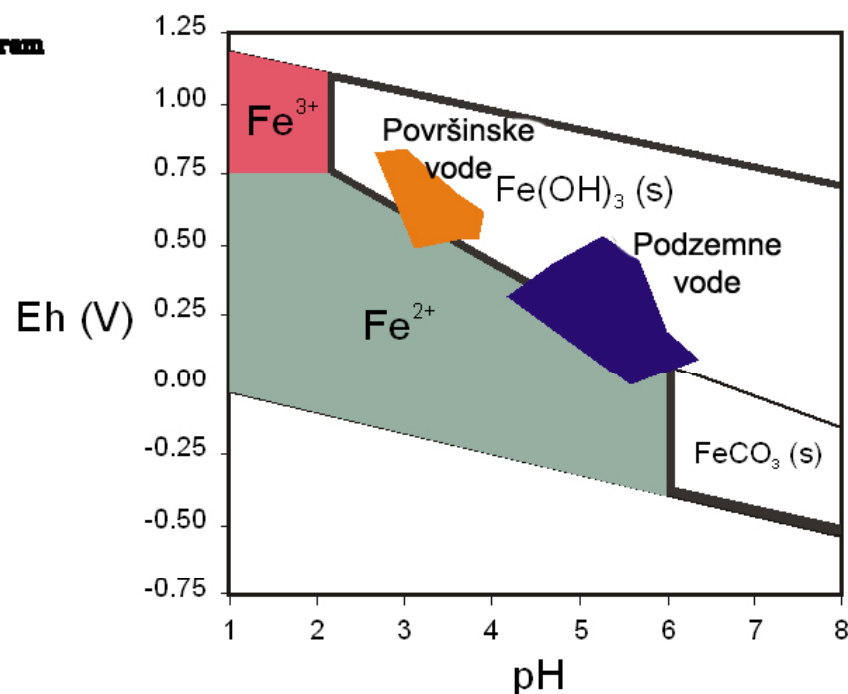
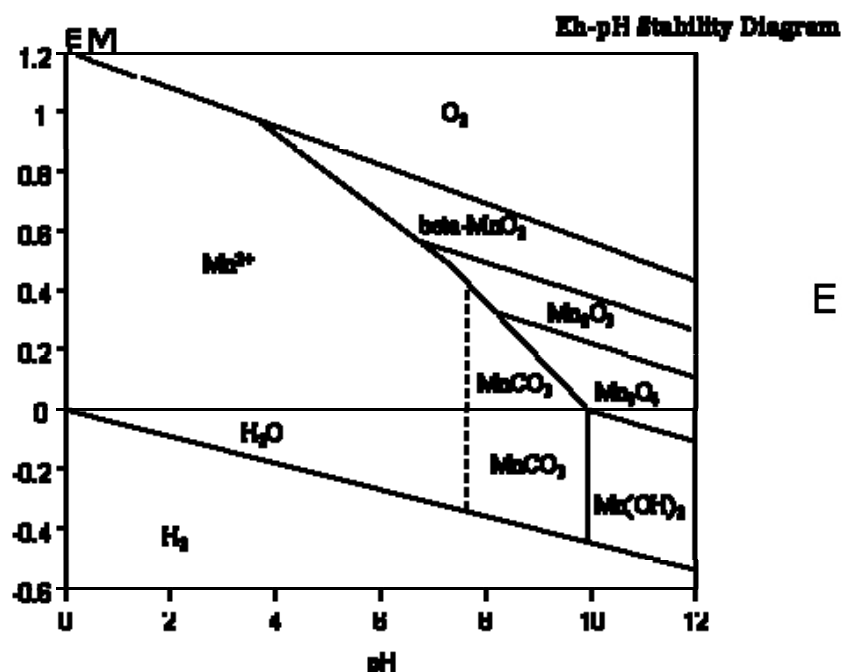
Ponašanje metala takođe zavisi od redoks uslova.

- Redoks sredina u prirodnim vodama je obično kompleksna i može pokazati značajne varijacije i gradijente između vazduh-voda i voda-čvrsta materija ili voda-sediment interakcija.
- Oblici u kojima se metali javljaju u određenoj sredini modifikovani su usled promene:
 - Oksido-redukcionih karakteristika metala*** (direktna promena oksidacionog stanja npr. Fe^{2+} u Fe^{3+} , Mn^{2+} u Mn^{4+}),
 - Oksido-redukcionih sposobnosti sredine*** (npr. redoks promenama u dostupnosti i kompeticiji liganda ili helata).

Tipična redoks sredina u akvatičnim sistemima može se okarakterisati upotrebom Eh-pH dijagrama stabilnosti.

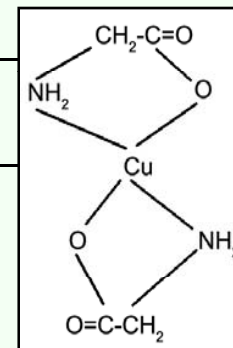
Redoks status sredine određen je kao tendencija da donira ili prihvati elektrone i meri se kao aktivnost prisutnih elektrona (a_{e^-})

$$pE = -\log(a_{e^-})$$

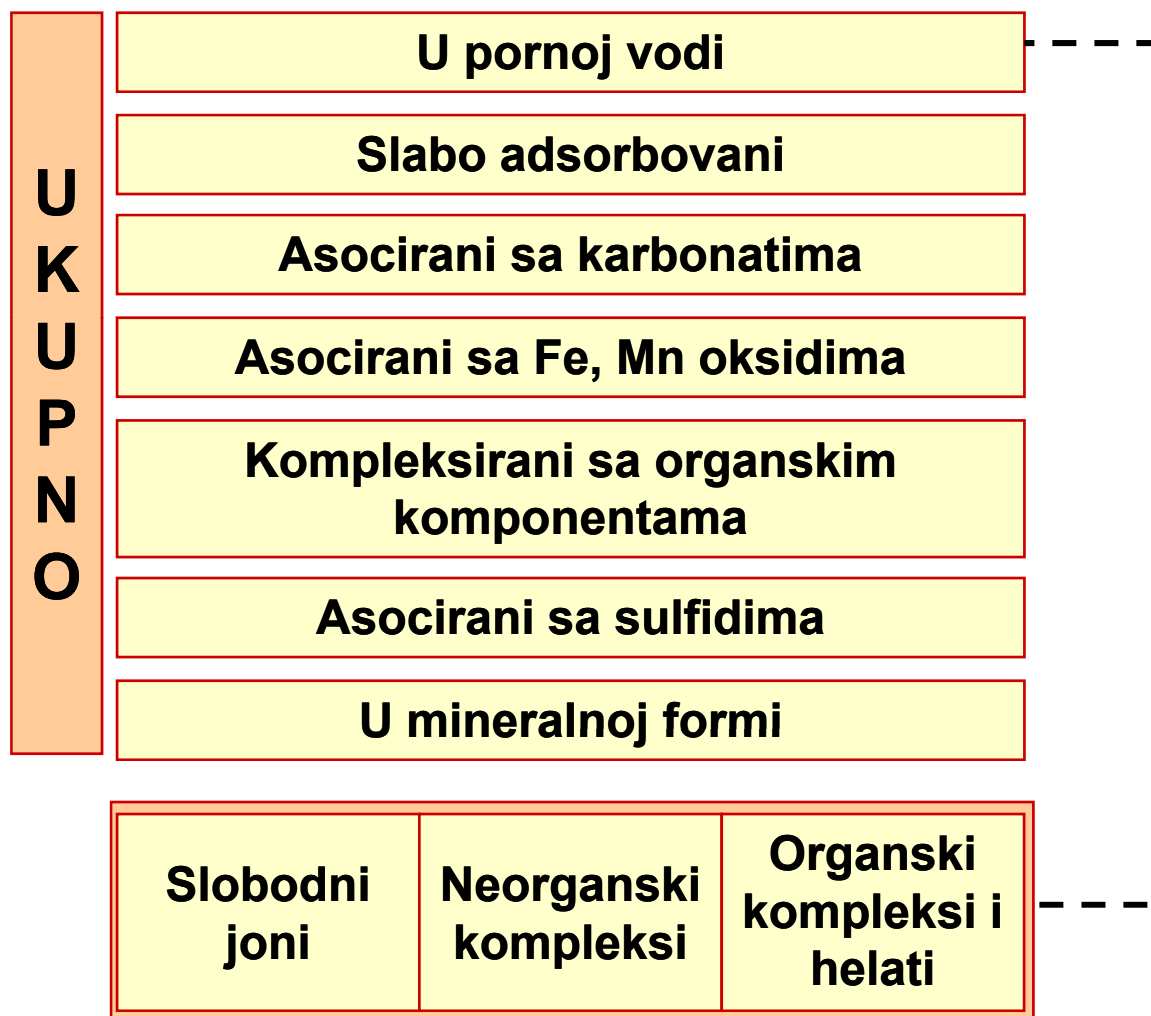


Oblici nalaženja metala u prirodnim vodama

Oblik	Primer
Slobodni joni metala	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$
Neorganski jonski parovi	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
Neorganski kompleksi	CdCl^+
Organski kompleksi	Me-SR, Me-OOCR,
Metalni kompleksi vezani za organske molekule visoke molekulske mase	Me-lipidi, Me-huminske kiseline, Me-polisaharidi
Oblici metala u obliku visoko dispergovanih koloida	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, Mn(IV) oksidi, $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Oblici metala sorbovani na koloidima	$\text{Me}_x(\text{OH})_y$, MeCO_3 , MeS, na glini i dr.
Precipitati, organske čestice, ostaci živih organizama	



Hemijske forme metala u čvrstoj fazi



Termodinamička ravnoteža, distribucija određenih rastvorenih katjona u različitim oblicima, može se proceniti kao funkcija:

- 💧 *koncentracije kompetitivnih katjona,*
- 💧 *pH vrednosti,*
- 💧 *koncentracije liganda,*
- 💧 *temperature i*
- 💧 *jonske jačine*
- 💧 *redoks potencijala*

Predviđanje ili direktno određivanje koncentracije slobodnih jona u rastvoru



Normalizacija koncentracije metala pod različitim uslovima u vodenoj sredini



Bolja procena biodostupnosti metala.

Generalno pravilo:

*Biodostupnost ili toksičnost u korelaciji
su sa koncentracijom slobodnih jona
metala.*



*Slobodni joni metala najbiodostupniji
oblici rastvorenih metala.*

Model aktivnosti slobodnih jona (FIAM, free aion activity model):

*“univerzalni značaj aktivnosti slobodnih jona metala u određivanju
stepena usvajanja, hranljivosti i toksičnosti katjona metala prisutnih u
tragovima”.*

Međutim...

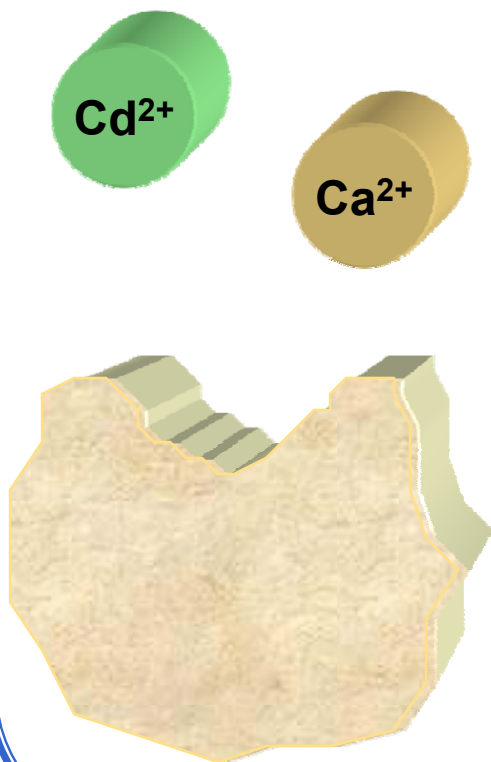
- Koncentracija i drugih oblika metala je takođe u korelaciji sa datom koncentracijom slobodnih jona – teško je difinisati njihovu biodostupnost.
- **Nije uvek slučaj da su slobodni joni najizraženije biodostupnosti ili pak da su jedini biodostupni oblici rastvorenih metala.**
 - *Npr. Neutralni kompleksi određenih metala ($\text{Hg}(\text{Cl})_2^0$) mogu biti izrazito lipofilni u poređenju sa naelektrisanim oblicima (Hg^{2+}), što u slučaju prisustva značajne količine neutralnog hloro kompleksa (npr. u morskoj vodi), može značajno izmeniti njihovu biodostupnost.*

• *Kompeticija metala na mestu usvajanja takođe je modifikovana hemijom vode.*

• *H⁺ joni učestvuju u kompeticiji sa jonima metala na inicijalna mesta adsorpcije (npr. karboksilne grupe pektina ćelija algi)*

• *Rastvoreni metali stupaju u interakciju sa Ca²⁺, Mg²⁺ i Na⁺ jonima na mestima vezivanja za ćeliju.*

• Iako nije u potpunosti objašnjena, kompeticija između metala i katjona tvrdoće vode (Ca i Mg) na različitim biološkim površinama, ukazuje da je ona jedan od razloga smanjenja biodostupnosti (toksičnosti).



Interakcije između vodene i čvrste faze

- Sadržaj i ponašanje metala u vodi** uslovljeno je interakcijama između vodene i čvrste faze odn., ***u zavisnosti je od kapaciteta raspodele između ovih faza (sedimenta i intersticijalne vode).***
- Koeficijent raspodele između vode i sedimenta definisan je kao:

$$K_D = \frac{C_S}{C_W} = f_{OC} \frac{C_{SOC}}{C_W} = f_{OC} K_{OC}$$

C_S/C_{SOC} i C_W koncentracije komponente u sedimentu, organskom ugljeniku sedimenta i vodi

f_{OC} frakcija organskog ugljenika u sedimentu

K_{OC} koeficijent raspodele sediment/voda u smislu organskog ugljenika (C_S/C_{SOC})

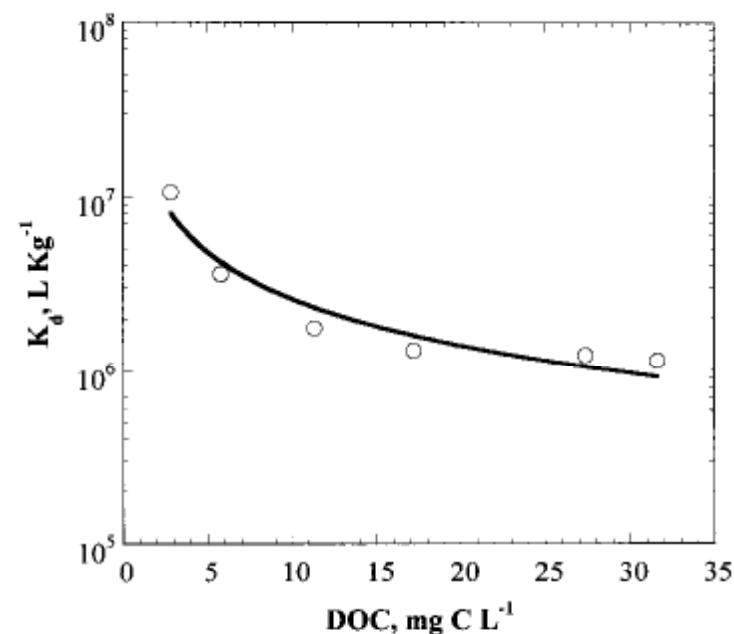


Figure 7. Copper partition coefficient (K_d) for 3.54% HA-coated aluminum oxide determined at different DOC concentrations (TSS = 200 mg L⁻¹, pH = 6.0, I = 0.01 mol L⁻¹ NaNO₃, and T = 25 ± 1 °C).

Noseće supstance i mehanizmi vezivanja metala

Minerali u stenama	Metali predominantno vezani u inertnoj poziciji	
Metali u tragovima: hidroksidi, sulfidi i karbonati	Precipitacija kao rezultat postizanja proizvoda rastvorljivosti u vodi	Za većinu metala moguće su 3 čvrste faze: hidroksidi, karbonati i sulfidi. U prisustvu O_2 , M^{2+} su stabilne na pH <7-8. Stabilnost faze ide od karbonata ka hidroksidima. Za redukovane uslove: sulfidi ostaju stabilni u širokom opsegu pH
Hidroksidi i oksidi Fe/Mn	Uslovljeno pH vrednošću •Fizička sorpcija, Hemijska sorpcija (izmena H^+ jona)	Hidratirani Fe, Mn i Al i delimično Fe i Mn hidroksidi i oksidi pod oksidacionim uslovima, adsorbuju koprecipitate katjona i anjona iz rastvora. Glavni depoi metala u vodenom sistemu. Pod redukovanim uslovima, adsorbovani metali se lako remobilizuju u rastvor – glavni izvor rastvorenih metala. U teško zagađenim vodama zastupljena su oba mehanizma. Uloga sulfida Fe u odnosu na hidrokside je znatno manja.
Sulfidi Fe	Koprecipitacija kao rezultat postizanja proizvoda rastvorljivosti u vodi	
Bitumen, huminske materije, organski rezidual	Uslovljeno pH vrednošću •Fizička sorpcija •Hemijska sorpcija (izmena H^+ jona u karboksilnim i fenolnim funkc. grupama) •Kompleksiranje	Sile privlačenja između jona metala u rastvoru, koloida i organskih čestica u opsegu su od slabih (fizička sorpcija) do jakih (kompleksiranje) Brojni procesi dovode do inkorporacije Me-organskih vrsta u ili na sediment: koagulacija i flokulacija iz rastvora i koloida, direkta precipitacija ili adsorpcija na materijal sedimenta (površina gline)
Kalcijum karbonat i fosfat	•Fizička sorpcija •pseudomorfoza (uslovljena vremenom i dopremanjem) •Koprecipitacija	Adsorpcija karbonata i koprecipitacija metala u tragovima važan je mehanizam uklanjanja brojnih metala: Zn, Co, Cd, Pb u alkalnoj sredini. Joni adsorbovani na površini $CaCO_3$ nastoje prodrati u adsorbent i graditi pseudomorfe. Malo je poznato o aktivnosti nerastvornih fosfata.

Obogaćivanje i remobilizacija metala u sedimentu zavisi od faktora kao što su hemijski sastav (npr. količina rastvorenog Fe i karbonata), salinitet, pH, redox potencijal i hidrodinamički uslovi.

- Faktori sredine koji utiču na obogaćivanje vodenih sedimenata i njihovu funkciju kao metalnih taloga su:
 - ***Čestice minerala***
 - ***Sorpcija***
 - ***Koprecipitacija sa hidratizanim oksidima karbonata Fe i Mn***
 - ***Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama***
 - ***Precipitacija metala***

● **Čestice minerala**

- Prisustvo “teških” minerala u talogu fine frakcije sedimenta rezultuje obogaćivanjem sedimenta metalima, putem procesa površinske adsorpcije.
- Sa druge strane, kvarc, feldspat i karbonati, teže da imaju suprotan efekat.

● **Sorpcija**

- Generalno, kapacitet čvrste faze da adsorbuje teške metale opada u nizu:

MnO_2 > huminske kiseline > Fe oksid > minerali iz gline

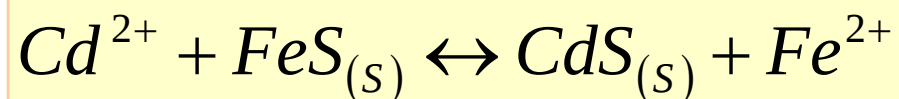
- Sorpcioni kapacitet Fe oksida za metale je najmanje 10 puta manji, nego za Mn oksid.
- Takođe, od ukupnog kapaciteta vezivanja huminskih materija, približno ***2/3 može biti pripisano hemijskoj sorpciji i organskom kompleksiranju, a 1/3 katjonskoj izmeni.***

U oksidovanom sedimentu (oksičnim uslovima), metali mogu biti adsorbovani na česticama gline, oksidima gvožđa, mangana i aluminijuma (koji prekrivaju površinu čestica gline) ili rastvorenim i čestičnim organskim materijama.

- ❖ ***Sa opadanjem koncentracije kiseonika u sedimentu*** i prelaskom sa oksičnih na anoksične uslove, najčešće usled mikrobiološke degradacije organskih materija, ***dolazi do rastvaranja oksida metala na površini čestica sedimenta.***
- ❖ U sedimentima sa deficitom kiseonika, ***mnogi metali stupaju u reakciju sa sulfidima*** nastalim bakterijskom i gljivičnom aktivnosti, ***gradeći nerastvorne metal sulfide – precipitacija metala.***



- U prirodnim, nekontaminiranim vodama pretpostavlja se da su dominantno prisutni *sulfidi Fe i Mg*.
- *Uspostavlja se ravnoteža između ekstremno nerastvornih sulfida metala i sulfida Fe i Mg vodeći precipitaciji:*



- Ovo rezultuje niskom koncentracijom metala u intersticijalnoj vodi čineći metale biološki nedostupnim.

Cd, Cr, Pb, Hg i Ni – biodostupnost u korelaciji sa koncentracijom sulfida (kiseli isparljivi sulfidi, AVS).

💧 **Koprecipitacija sa hidratizanim oksidima i karbonatima Fe i Mn**

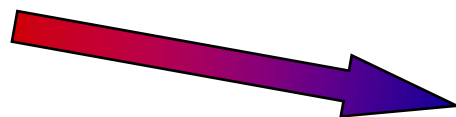
Pod oksidacionim uslovima, hidratizani oksidi Fe i Mn predstavljaju visoko efektivne depoe metala:

Co, Zn i Cu koprecipitiraju iz prirodne jezerske vode sa Fe i Mn hidroksidima u procentima od 67%, 86% i 98% respektivno.

Transport oksidacionih produkata u površinske vode

Ispiranje

H⁺, Fe,
SO₄²⁻, Mn,
ΣM



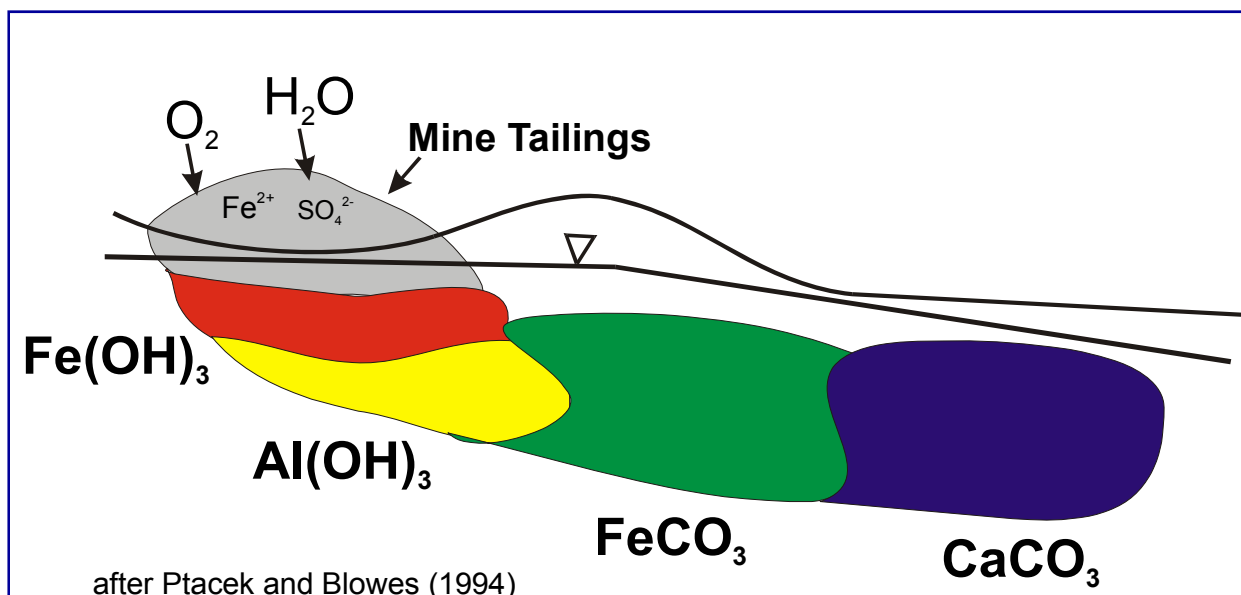
Mešanje/
razblaženje

Površinska voda

- Povećanje pH
- Precipitati "Fe(OH)₃", "Al(OH)₃"
- Razblaženji/sorbovani sulfati
- Metali sorbovani/ koprecipitirani sa Fe i Al

Trend sorpcije na Fe precipitate
Pb>Hg>Ag>As>Ni>Cu>Cd>Zn

- **Koprecipitacija sa karbonatima može biti važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd kada su karbonati glavna komponenta**
 - *kada su drugi substrati, naročito hidratizani Fe oksidi ili organske supstance, prisutni u manjoj količini.*



💧 ***Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama***

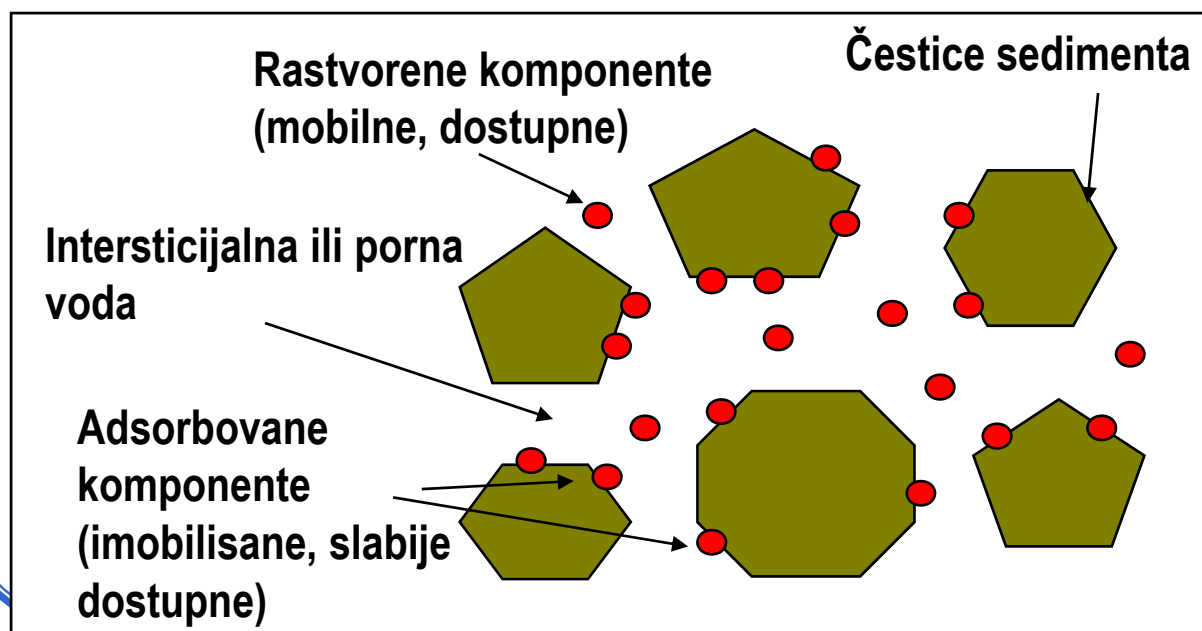
- 💧 U sistemima bogatim sa organskim materijama, uloga Fe i Mn oksida je od manjeg značaja zbog kompeticije znatno reaktivnijih huminskih kiselina, organo-gline i oksida prekrivenih organskim materijama.
- 💧 Organski omotač značajno utiče na kapacitet adsorpcije sedimenta i suspendovanih materija.
- 💧 Metali kompleksirani sa huminskim kiselinama postaju nedostupni za formiranje sulfida, hidroksida i karbonata - sprečeno formiranje nerastvornih soli.
- 💧 Hemijski i elektrostatički procesi rezultuju flokulacijom Fe, Al i humata (posebno u morskim ušćima).

Značaj različitih mehanizama vezivanja i odgovarajućih supstrata za vezivanje teških metala za sediment

	Minerali, organske komponente	Reaktivne organske komponente	Metali u tragovima, hidroksidi, karbonati, sulfidi	Hidratizirani oksidi Fe i Mn	CaCO ₃
Inkorporacija u inertnoj poziciji	xx	(x)			
Adsorpcija = fizička sorpcija	x	x	(x)	(x)	(x)
Katjonska izmena = hemisorpcija	x	x	(x)		(x)
Precipitacija			xx		
Koprecipitacija				xxx	x
Kompleksiranje + flokulacija		xxx			

Mobilizacija metala iz sedimenata

- Pod pogodnim uslovima, neki metali u sklopu sedimenata i suspendovanih čestica se vraćaju u gornji sloj vode vršeći remobilizaciju i difuziju na gore.
- Ovaj proces može biti značajan izvor zagađenja metalima.



Relativna mobilnost i dostupnost metala u tragovima

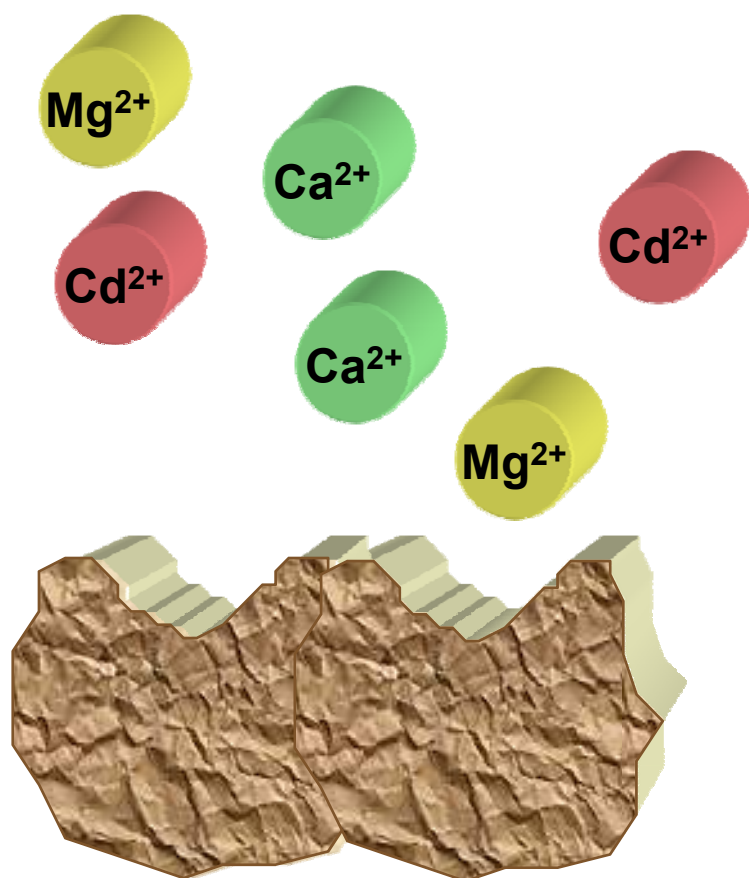
Forme metala i asocijacija	Mobilnost
Izmenljivi (rastvoreni) katjoni	Visoka. Promene u osnovnoj katjonskoj kompoziciji mogu prouzrokovati oslobađanje metala usled jonske izmene
Metali asocirani sa Fe-Mn oksidima	Srednja. Promene u redoks uslovima sredine mogu prouzrokovati oslobađanje metala, ali neki od metala precipitiraju ako su prisutni nerastvorni sulfidni minerali
Metali asocirani sa organskim materijama	Srednja/Visoka. Tokom vremena odvija se dekompozicija/oksidacija organskih materija
Metali asocirani sa sulfidnim mineralima	Mobilnost je strogo uslovljena uslovima u životnoj sredini. Pri uslovima bogatim kiseonikom dolazi do oksidacije sulfidnih minerala i oslobađanja metala.
Metali fiksirani u kristalnoj fazi	Niska. Dostupni su samo nakon rastvaranja ili dekompozicije

Najmanje 5 glavnih procesa utiče na oslobađanje metala iz sedimenta

1. *Povećana koncentracija soli*
(alkalnih i zemnoalkalnih katjona)
2. *Promene redox uslova*
3. *Promene pH*
4. *Prisustvo kompleksirajućih agenasa*
5. *Biohemiska transformacija*



Povećana koncentracija soli



Povećana koncentracija alkalnih
i zemnoalkalnih katjona



kompeticija katjona u adsorpciji
na čvrstim česticama

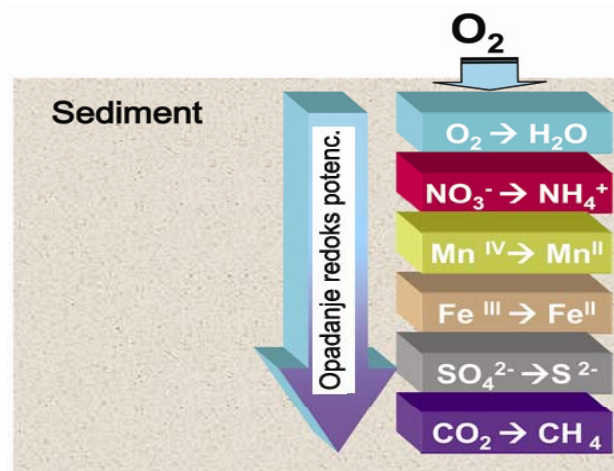


izmeštanje adsorbovanih
metalnih jona

Promene redox uslova

- Smanjenje redoks potencijala u sedimentima rezultuje promenom hemijskog oblika metala i stoga promenom u rastvorljivosti u vodi.
- Pod redukcionim uslovima, metali se u pornoj vodi javljaju kao:

- a) *sulfidni kompleksi,*
- b) *organski kompleksi Fe i Ni,*
- c) *hloridni kompleksi Mn, i*
- d) *hidroksidni kompleksi Cr.*

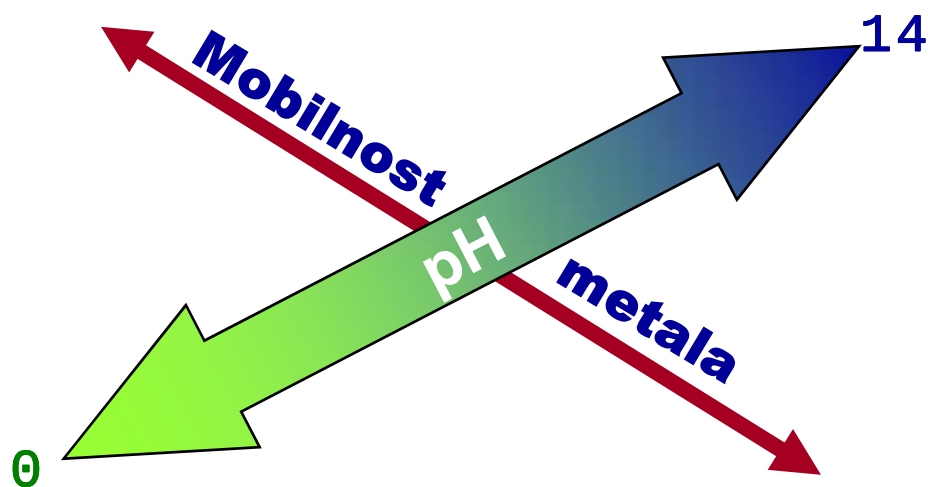


- Razvojem oksidacionih uslova, na rastvorljivost metala utiče postepena promena metalnih sulfida u karbonate, hidrokside, oksihidrokside, okside ili silikate.

Promene pH vrednosti

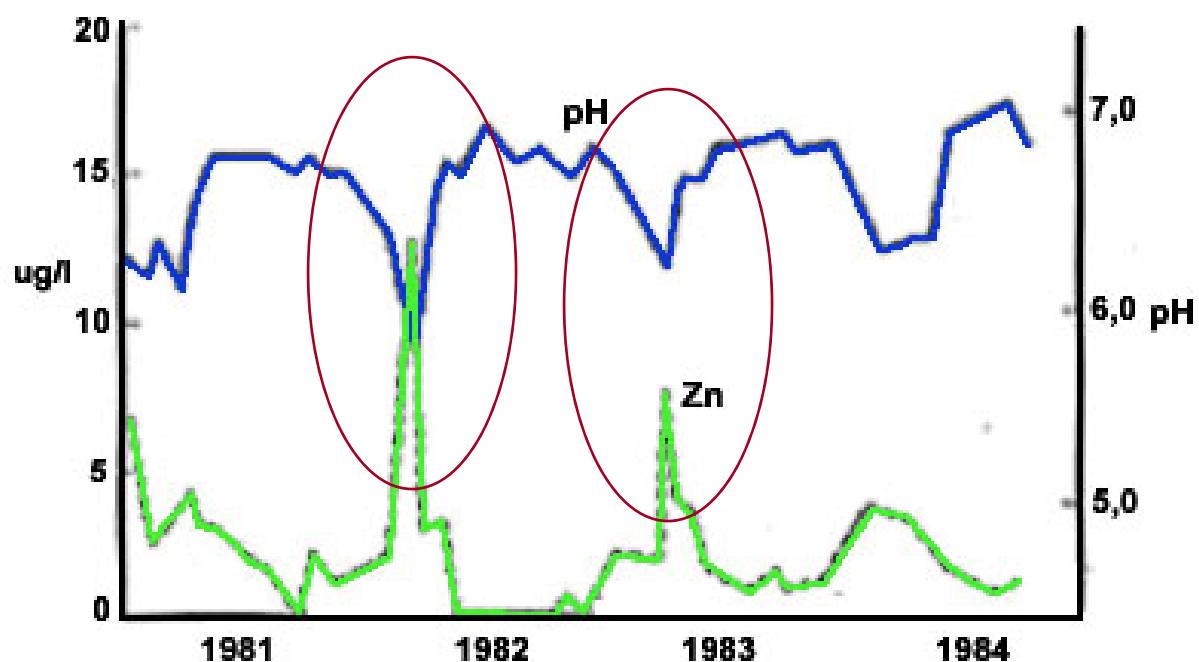
- Smanjenje pH vodi ka rastvaranju karbonata i hidroksida, kao i povećanju desorpcije metalnih katjona kroz kompeticiju sa H^+ jonima.

Precipitacija značajne količine Fe i Cu daje dnu narandžasto-braon boju.

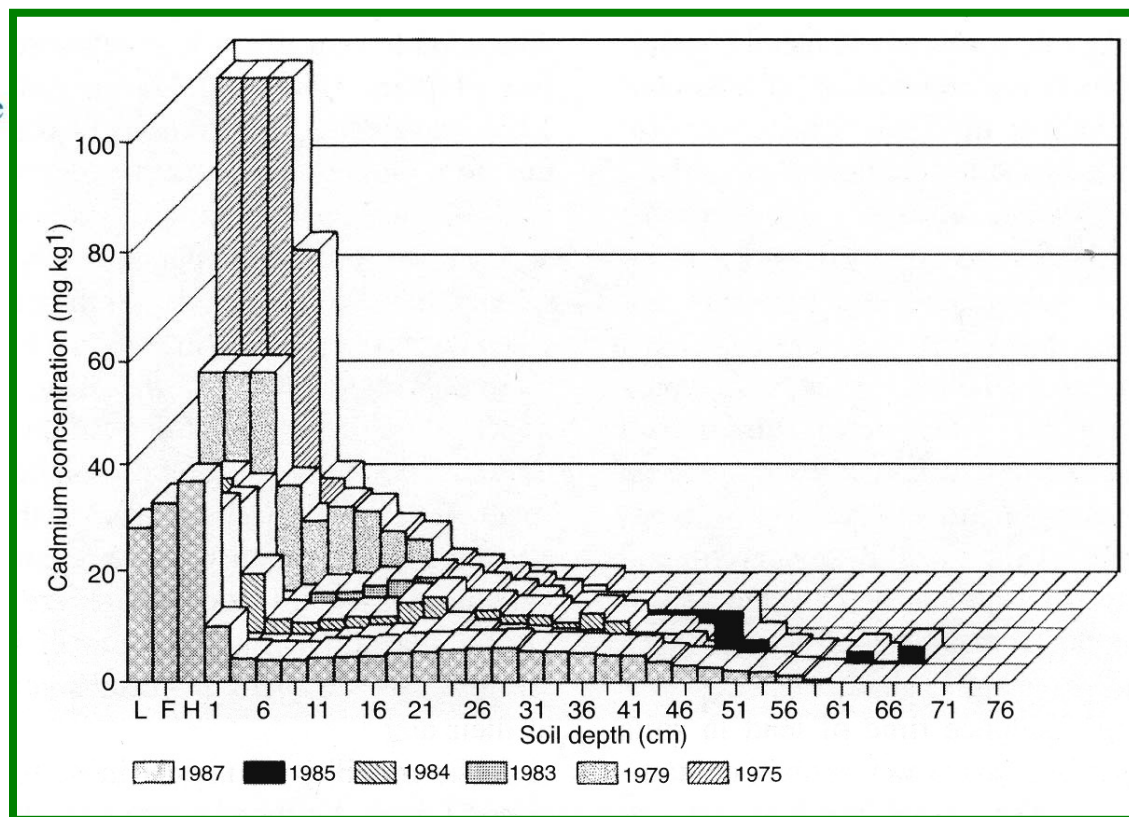


• Kisela depozicija se može dešavati i na snegu i odatle se oslobađati za vreme topljenja snega u proleće.

• Kao rezultat smanjenja pH vrednosti izaziva povećanje nivoa rastvornih metala u jezerima i rekama:



Varijacije pH vrednosti i koncentracije zinka sa vremenom u Jezeru 2011, Holmeshultasjön, Švedska. Vidi se povezanost smanjenja pH vrednosti i povećanja koncentracije zinka.



Koncentracija kadmijuma (mg/kg suve mase) u slojevima zemljišta u *Hallen Wood* - 3 km severoistočno od topionice kadmijuma, olova i cinka u Avonmouth-u, jugoistočna Engleska. Profili pokazuju dve osnovne osobine:

- 1) *redukciju sa vremenom u primarnom sloju (L, F i H);*
- 2) *progresivan talas pomeranja kadmijuma kroz profile prema dubljim slojevima.*

Povećana mobilnost kadmijuma je posledica povećane kiselosti u pošumljenom zemljištu zbog izgradnje visokih dimnjaka na postrojenju za sumpornu kiselinu u topionici (sredinom 1970-ih).

Prisustvo kompleksirajucih agenasa

- Povećana upotreba prirodnih i sintetičkih kompleksirajućih agenasa, može dovesti do formiranja stabilnih rastvornih metalnih kompleksa koji se inače adsorbuju na čvrste čestice.



- Generalni trend je da što je veći sadržaj gline i organskih materija, kao i što je viša pH vrednost - to je duže vreme zadržavanje metala u ovakvoj sredini.

Biohemijska transformacija

- Ovo može dovesti do prenosa metala iz sedimenta u vodenu fazu ili njihovog konzumiranja od strane vodenih organizama i postepenog oslobađanja preko produkata razlaganja.



Remobilizacija se može pojaviti preko mikrobioloških procesa.





Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

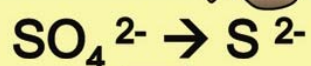
TRANSPORT I TRANSFORMACIJE METALA U BIOTI



Abiotički i biotički procesi su fundamentalno povezani

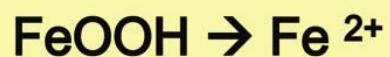
Biotički procesi

Sulfat redukujuće bakterije



Precipitacija
metalnih sulfida

Gvožđe redukujuće bakterije



Reaktivna površinska
asocijacija

Abiotički procesi

Pod uticajem su

- Hidroloških uslova
- Procesa sorpcije
- Vremena zadržavanja

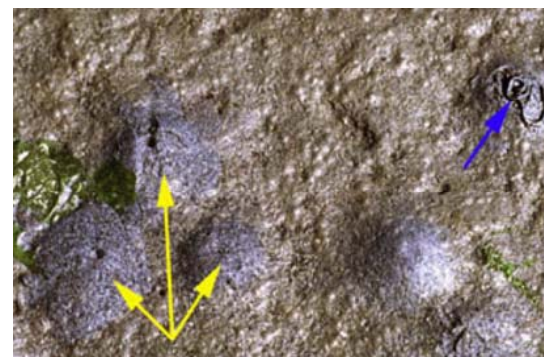
Biotički procesi koji utiču na sudbinu kontaminanta

● Direktni

- Transformacija kontaminanta u direktnoj je vezi sa fiziološkim procesima – oksidacija, redukcija komponenti, reakcije ko-metabolizma

● Indirektni

- Organizmi proizvode krajnje produkte koji utiču na transformisanje kontaminanta – precipitacija metala sulfidima.



Biološka aktivnost na površini sedimenta

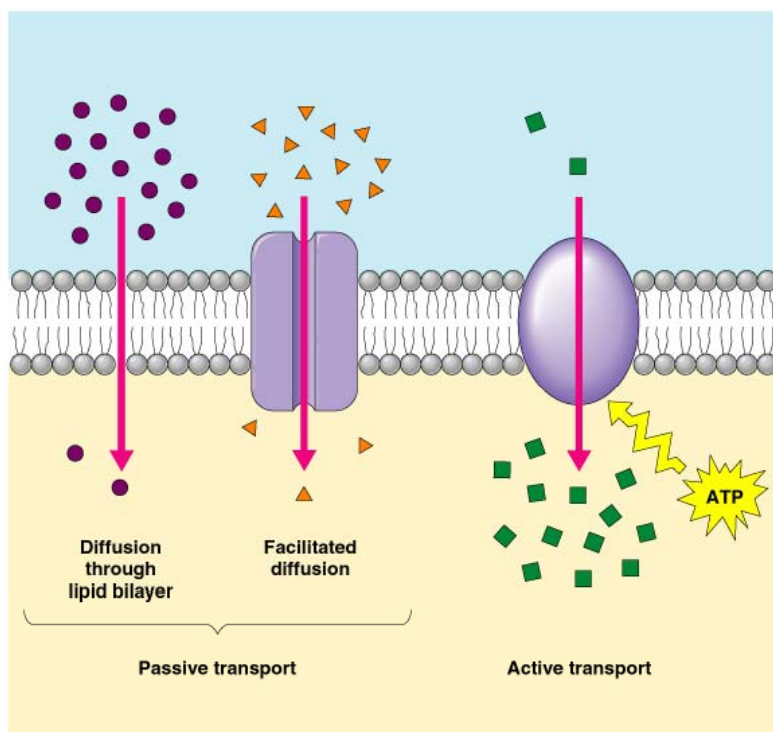


Interakcije mikroorganizmi-metal

- Postoje 3 glavna mikrobiološka procesa koji utiču na prenos metala u sredini:
 1. *razgradnja organskih materija do jedinjenja nižih molekulskih masa* - pogodnija za kompleksiranje metalnih jona;
 2. *promene u fizičko-hemijskim osobinama sredine i hemijsko formiranje metaboličkom aktivnošću* - npr. oksido-redukциони potencijal i pH uslovi;
 3. *konverzija neorganskih jedinjenja u organometalni oblik kroz oksido-redukcione procese* - bakterijska metilacija brojnih elemenata (Hg, As, Pb, Se, Sn), pri čemu kao primarni metilujući agens nastaje kobalamin (vitamin B12).
- Mikrobiološka oksidacija jedan od najznačajnijih puteva biotransformacije u blizini površine, dok proces redukcije preovladava u sedimentu.

Usvajanje

- Usvajanje (prenos kontaminanta u, i u određenim slučajevina, na organizam), odvija se putem nekoliko mehanizama preko kože, respiratornog trakta, gastrointestinalnog trakta ili škrge.



- Proces započinje interakcijom sa ćelijama tkiva.**
- Usvajanje od strane ćelije kategorisano je na osnovu prolaza na:
 - Lipidni put**
 - Vodeni put**
 - Endocitozni put**

Usvajanje metala

- Inicijalno usvajanje metala od strane akvatičnih organizama dominantno se vrši:
 1. *iz vode respiracijom (npr. škrge)*
 2. *adsorpcijom iz vode na površinu organizma i*
 3. *unešenom hranom, česticama ili vodom preko digestivnog sistema.*
- Kod foto- i hemoautotrofnih organizama, usvajanje metala vrši se direktno iz rastvora, a kod viših biljaka preko korena.
 - *Fitoplankton na primer, absorbuje preko površine ćelije, odakle difunduje kroz ćelijsku membranu i adsorbuje se ili vezuje za protein (jonska izmena) u ćeliji.*

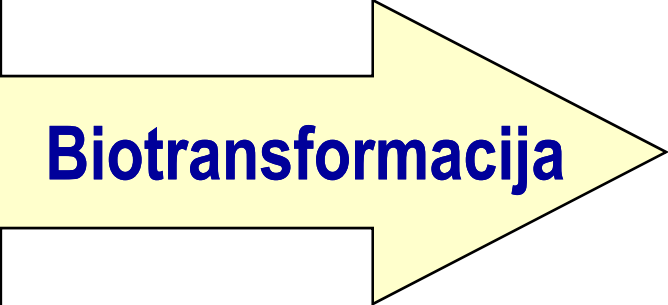
Mehanizmi usvajanja metala kod nekih akvatičnih organizama

Klasa organiz.	Izvor	Proces / mehanizam
Fito-plankton	Voda	Procesi jonske izmene koji uključuju organske molekule kao što su proteini: brza adsorpcija na površini ćelije, difuzija kroz ćelijsku membranu i adsorpcija na mestu jonske izmene u ćeliji (npr. Zn)
Makroalge	Voda	Procesi adsorpcije ili jonske izmene koji uključuju ćelijske proteine i polisaharide.
	Sediment	Apsorpcija metala iz intersticijalne ili porne vode preko korenovog sistema: inicijalni prodor metala u prostor oko korena verovatno je posledica pasivnog transporta protokom vode. Ako je brzina apsorpcije jednaka protoku, onda je unos metala u funkciji brzine transpiracije. Međutim, ako je brzina apsorpcije veća od brzine protoka, tada se oko korena formira zona čiji koncentracioni gradijent pospešuje difuziju metala iz sedimenta ka korenu. Niska molekularna masa helata značajna je za ovaj proces.
Mekušci	Voda	Adsorpcija metala iz sluzi može pospešiti difuziju kroz površinu tela organizma ili može doći do apsorpcije metala u slučaju da sluz prolazi kroz digestivni sistem.
	Hrana	Mekušci metale u organizam češće unose ingestijom čestica, nego iz rastvora.
Ribe	Voda	Apsorpcija metala pasivnim transportom preko škrge. Proces je favorizovan koncentracioim gradijentom koji se postiže adsorpcijom metala na krljušti koja prekriva škrge i akumulacijom u tkivu škrge.
	Hrana	Apsorpcija preko ingestirane hrane značajniji je mehanizam unosa metala u poređenju sa apsorpcijom iz rastvora preko škrge.

Unos metala preko hrane u poređenju sa direktnom adsorpcijom iz rastvora je od fundamentalnog značaja kod heterotrofnih vodenih organizama.

- U zagađenoj akvatičnoj sredini, unos preko hrane je značajniji od unosa preko vode, zbog bogatijeg sadržaja metala u sedimentu, česticama i detritusu.

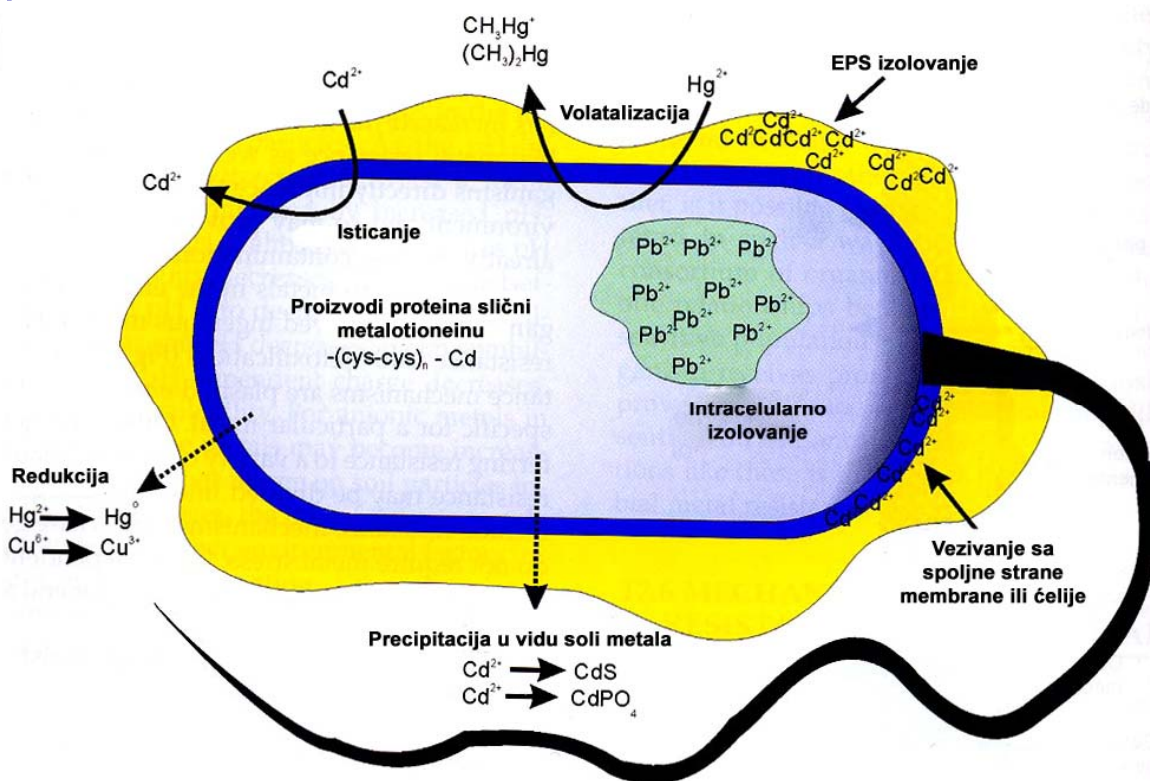
Toksična supstanca koja uđe u organizam na bilo koji način podleže **biohemijskim transformacijama** koje mogu smanjiti ili povećati njenu toksičnost, uticati na njenu sposobnost da prolazi kroz ćelijske membrane ili uticati na mogućnost njene eliminacije iz organizma.



Biotransformacija

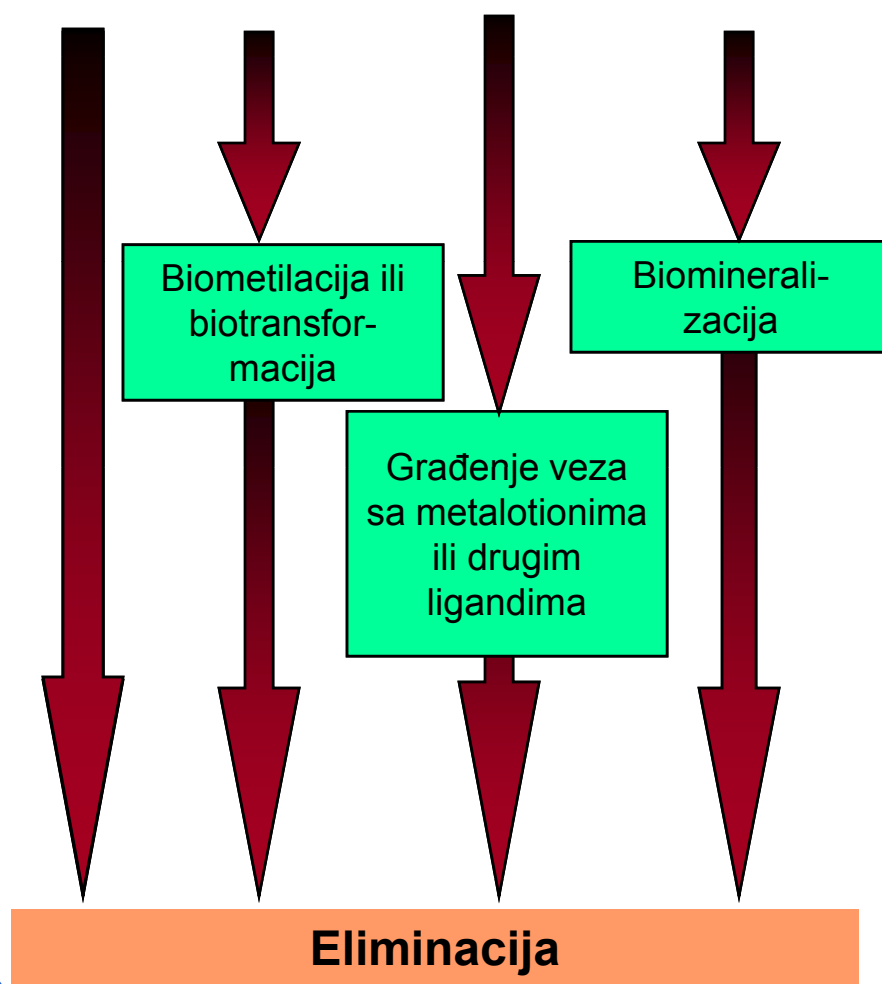
Ekskrecija i regulacija / biotransformacija

- Vodeni organizmi izloženi štetnom dejstvu metala, razvili su specifične mehanizme regulacije visokih koncentracija metala koji determinišu nivo tolerancije – **kritičan faktor za njihovo preživljavanje u kontaminiranoj sredini.**



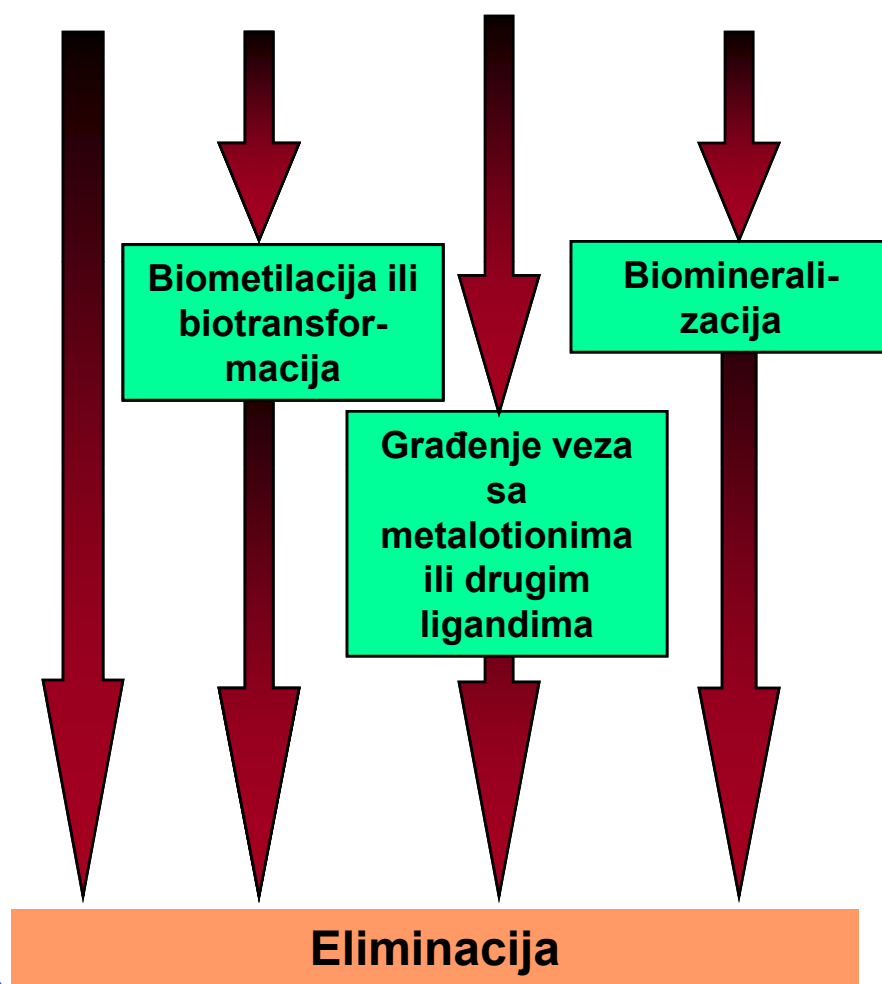
Opšti mehanizmi biotransformacije i detoksikacije neorganskih kontaminanata

Metali ili metaloidi



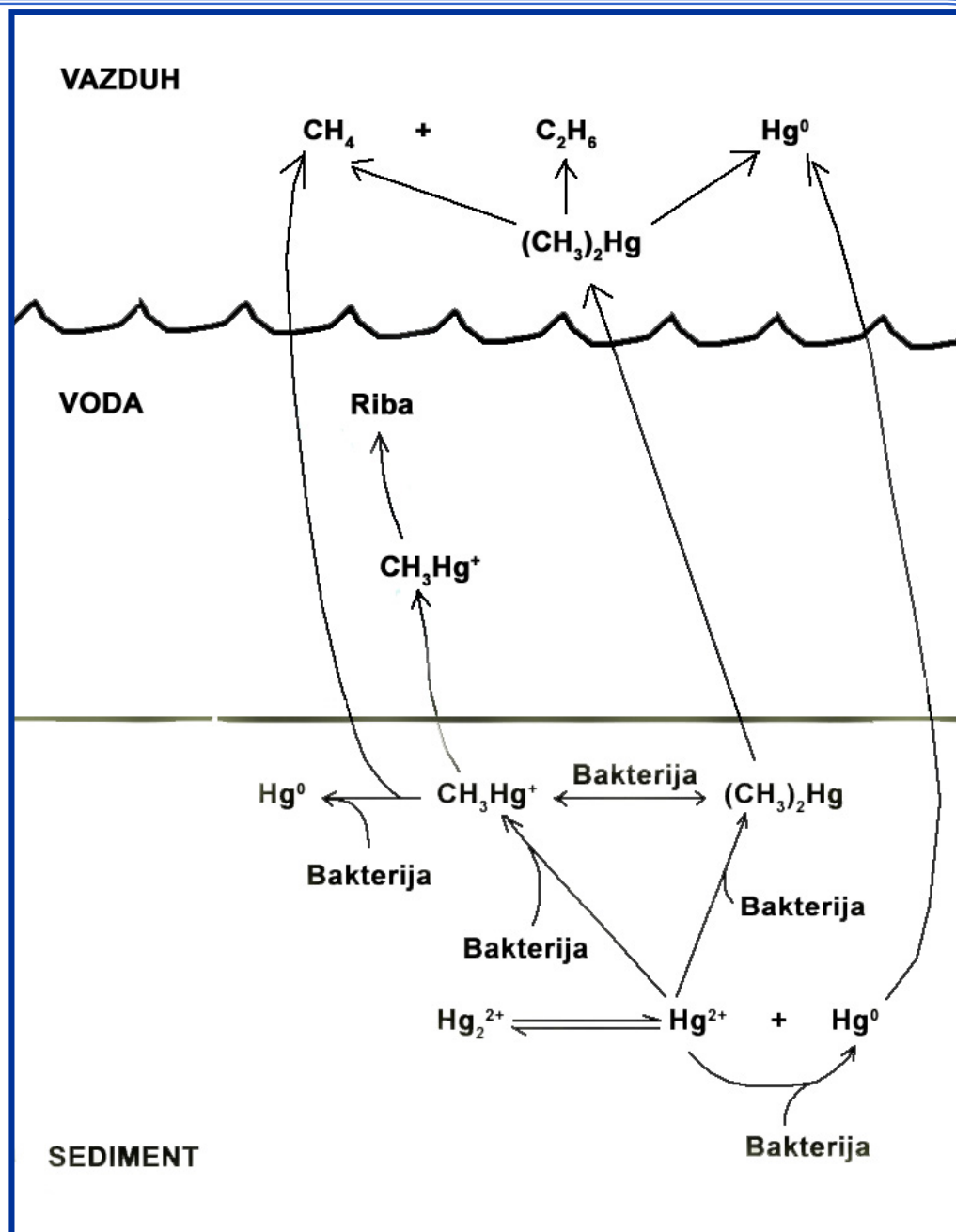
- Neki organizmi (ribe i ljuskari), sposobni su da iz organizma izluče višak unetog metala i na taj način regulišu njegovu koncentraciju – esencijalni metali, Cu, Zn i Fe.
- Joni metala lako se mogu vezati za ligande asocirane sa plazmom i postati **pogodni za eliminaciju** iz organizma **bez transformacije**.
- Ograničenje količine metala koja na ovaj način može biti izlučena iz organizma → dolazi do akumulacije u telesnom tkivu.

Metali ili metaloidi

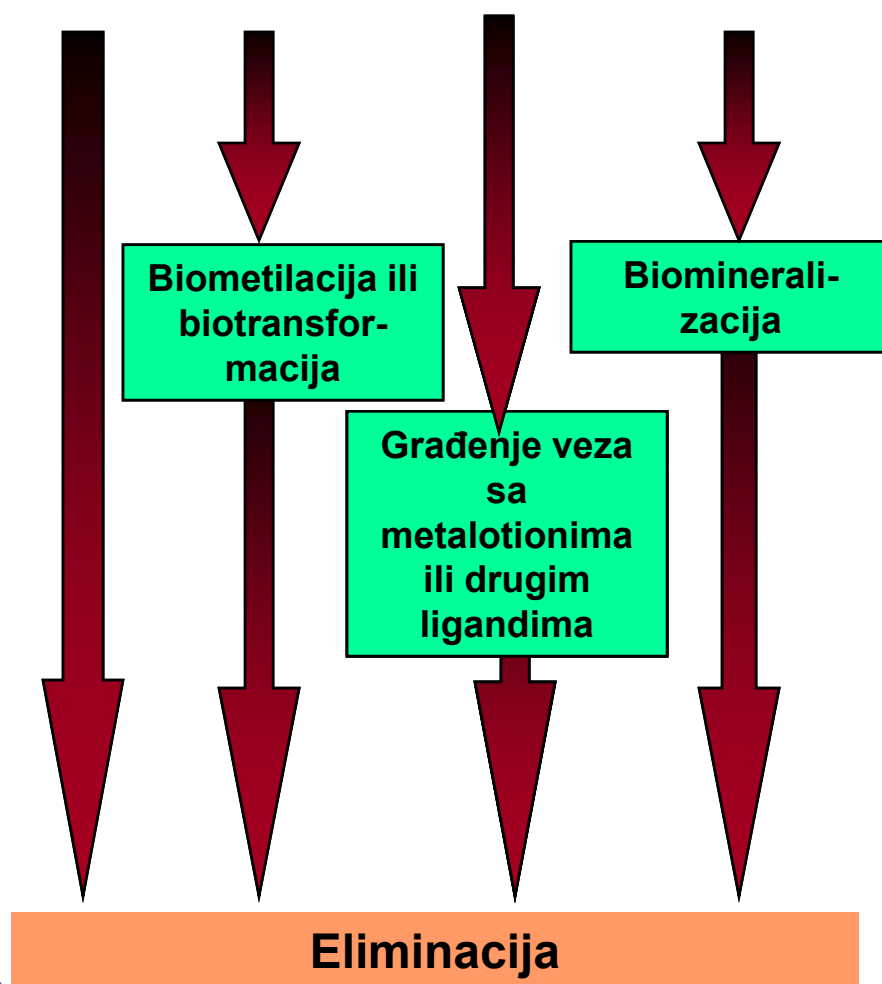


- Mikroorganizmi adaptirani na kontaminirane uslove mogu imati sposobnost da izvrše **metolovanje** ili **etilovanje metalnih jona** (npr. konverzija jona Hg u metil-Hg).
- Jedan od najpoznatijih mehanizama biometilovanja uključuje **metil kobalamin** ($CH_3C_0B_{12}$) kao donor karbanjona.
- As(III) i As(V) mogu se na ovaj način transformisati u manje toksične metil forme – npr. monometilarsensku i monometilarsinsku kiselinu, arsenobetain ili fosfolipid.
- Se usvojen od strane biljaka kao selenit (SeO_3^{2-}) može biti redukovano i konvertovano u selenocistein.

Primer: Biološki ciklus Hg

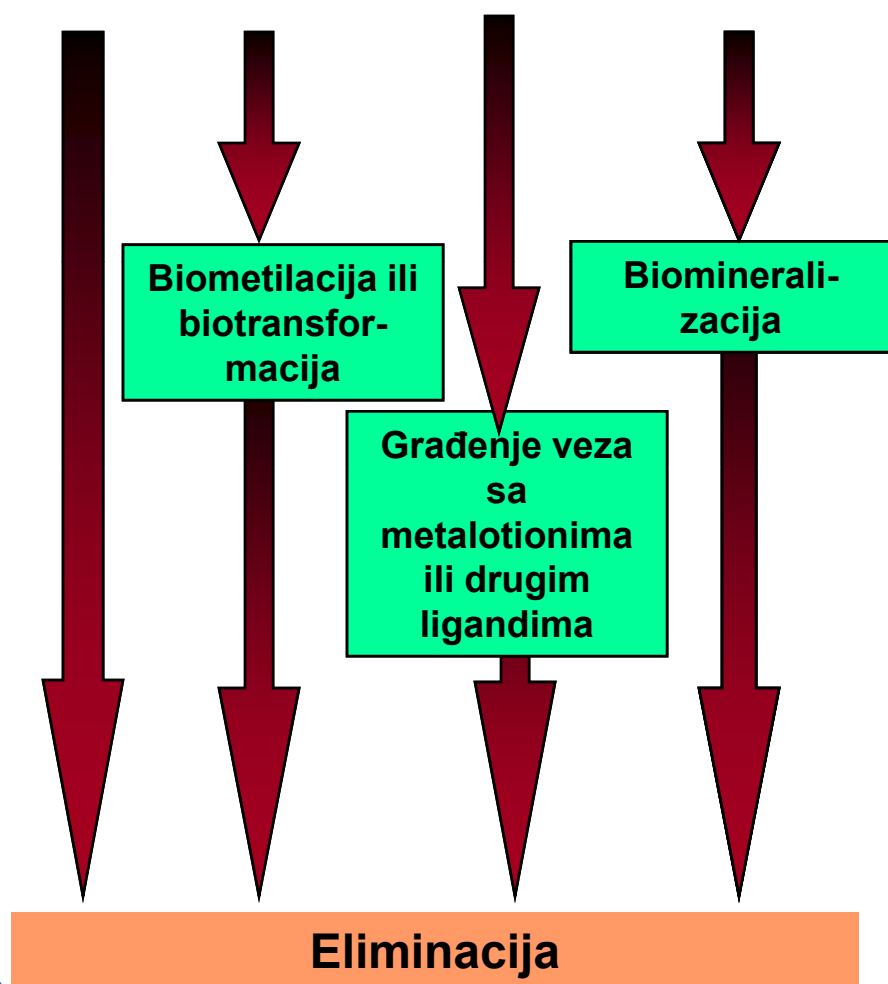


Metali ili metaloidi



- Metali mogu takođe, biti vezani i izolovani od mesta toksičnog dejstva **metalotioninima** i drugim molekulima slične funkcije.
- Metalotionein** – klasa relativno malih proteina kod kojih 25-30% ukupnih aminokiselina čini sumporom bogat **cistein** - poseduje kapacitet da veže 6-7 atoma metala po molekulu.
 - Efikasno skladišti Cd u tkivu jetre i bubrega.
- Formiranje metalotioneina indukovano je metalima (Cd, Cu, Hg, Zn, Pb) – redukuje toksično dejstvo metala – značajna uloga u detoksikaciji eksponiranog organizma.

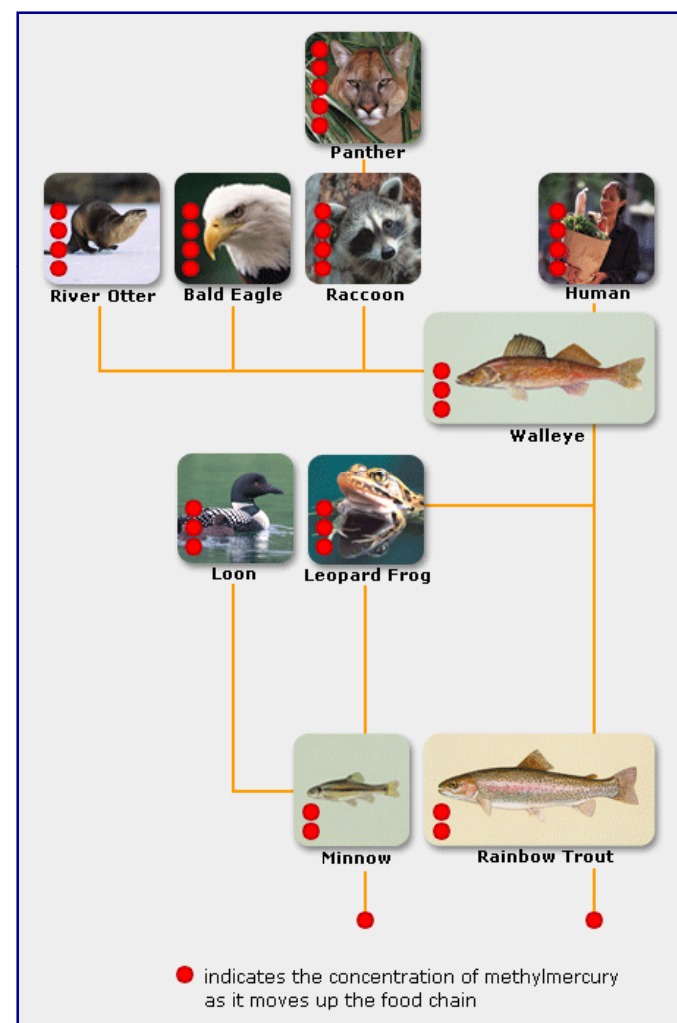
Metali ili metaloidi



- Metali i drugi katjoni mogu biti izolovani ili eliminisani iz organizma putem **biomineralizacije**.
- Pb i radionuklidi mogu biti inkorporirani u relativno inertan oklop, egzoskelet ili kosti – nedostupni za interakciju sa ciljnim mestom.
- Metali takođe, mogu biti izlovani inkorporacijom u granule ili koncentrisanjem u strukturna tkiva.
- Metal-tolerantni organizmi mogu akumulirati koncentracije metala **2-3 puta više** od normalnih.

Bioakumulacija / biokoncentracija

- Koncentracija metala u vodenim organizmima može biti veća za nekoliko redova veličina u odnosu na njihov sadržaj u vodi (za razne akvatične vrste 102-106).
- **Bioakumulacija / biokoncentracija** - značajan proces u definisanju sudbine metala u životnoj sredini (npr. *Cd*, *Cr*, *Cu*, *Pb*, *Hg*, *Zn* i *As*).
 - eliminacija iz vode (ali ne i iz vodene sredine) i prvi korak uključivanja u lanac ishrane.





- Bioakumulacija se najčešće javlja kada:
 - *supstanca se eliminiše procesima pasivnog transporta*
 - *supstanca se metaboliše sporo*
 - *supstanca ima malu rastvorljivost u vodi*
 - *supstanca ima veliku rastvorljivost u mastima*

Kvantitacija biokoncentracije – biokoncentracioni faktor (K_B).

$$K_B = \text{koncentracija u organizmu } (C_B) / \text{koncentracija u vodi } (C_W)$$

Najjednostavniji model za biokoncentraciju posmatra samo **raspodelu supstanci između masnog tkiva i vodenog rastvora**, kao dinamičku ravnotežu ne vodeći računa o mogućim metaboličkim procesima i protoku krvi:

Ravnoteža se uspostavlja između lipidne frakcije biote i vode:

$$K_{BL} = C_{BL} / C_W$$

K_{BL} – koeficijent raspodele između lipidne frakcije biote i vode

C_{BL} – koncentracija u mastima biote

C_W – koncentracija u vodi

$$C_{BL} = C_B / y \Rightarrow K_{BL} = C_B / y C_W \Rightarrow K_B = y K_{BL} = y K_{OW}$$

C_B – koncentracija u celom organizmu

y – lipidna frakcija

$K_B = BCF$ – biokoncentracioni faktor



Za neorganska jedinjenja stepen dugotrajne bioakumulacije zavisi od brzine ekskrecije.

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Brzina akumulacije} \\ \hline \text{mase} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{Brzina ulaznog} \\ \hline \text{protoka mase} \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|} \hline \text{Brzina} \\ \hline \text{eliminacije} \\ \hline \end{array} \pm \begin{array}{|c|} \hline \text{Brzina} \\ \hline \text{transformacije} \\ \hline \end{array}$$

- Bioakumulacija Cd kod životinja znatno veća od u odnosu na druge metale – brzo se usvajaju, a sporo izlučuje.
- Ako organizma pokazuje visok biokoncentracioni faktor za određenu supstancu, to može biti rezultat biohemijskih procesa.
 - *Primer: životinje koje imaju kalcijumski skelet, egzoskelet, ili ljušturu dobro bioakumuliraju olovo i/ili stroncijum mnogo više u odnosu na one organizme koji nemaju ove organe, zbog toga što ove dve supstance imaju sličan biohemijski put kao i kalcijum, za koji su ovakvi organizmi razvili visoku efikasnost asimilacije.*

Akumulacija:

- *Dovoljno dugo delovanje na organizam*
- *Kontaminant mora biti stabilan u odnosu na moguće procese degradacije u vodenoj sredini.*
- Supstancije stabilne u vodenoj sredini obično se u vodi rastvaraju veoma slabo, pri tome su sposobne da stvaraju asocijacije sa sedimentima i suspendovanim česticama.



Sredina boravka organizma utiče na stepen akumulacije određenog kontaminanta.

- *Organizmi koji borave pri dnu među sedimentima podvrgnuti su delovanju većih koncentracija od onih koji se nalaze u površinskim slojevima iste vode, te je i stepen akumulacije veći.*

Prenos lancem ishrane - biomagnifikacija



- Organizmi koji se hrane filtrirajući vodu, akumuliraju u tkivu visoke koncentracije metala, koje se delom prenose predatorskim organizmima.

- Sediment i detritus obično sadrže najveće koncentracije metala u zagađenom sistemu - životinje koje se njima hrane akumuliraju veće koncentracije metala nego životinje na višem trofičnom nivou.
- Životni ciklus organizama na višem trofičnom nivou obično je duži nego kod organizama na nižem nivou - **na višem trofičnom nivou starost organizma može biti značajan faktor uticaja na količinu akumuliranih metala, kao i**
- Trofična pozicija organizma – mesto u lancu ishrane.**



HVALA NA PAŽNJI!