



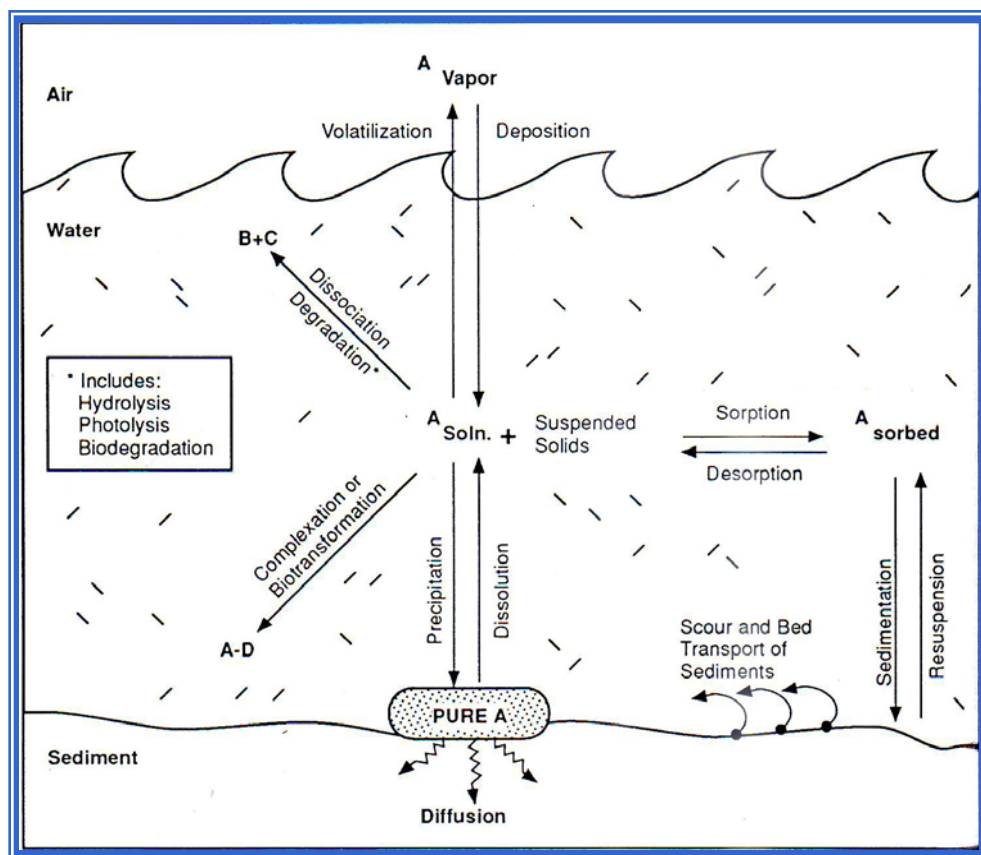
Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Sudbina organskih polutanata u sistemu voda-sediment




Dr Jasmina Agbaba

Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

Organske kontaminante vodene sredine karakteriše velika raznovrsnost u pogledu njihovih molekularnih struktura i fizičko-hemijskih osobina.



Sudbina zagađenja u životnoj sredini uslovljena je:

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

Osobine hemijskih jedinjenja koje utiču na njihovo ponašanje u životnoj sredini

Molekulska struktura
Molekulska masa
Rastvorljivost u vodi i precipitacija
Napon pare
Henrijeva konstanta
Koeficijent raspodele oktanol/voda
Konstante raspodele za zemljište, sediment i atmosfere čestice
Konstanta kisele ili bazne disocijacije
Koeficijent aktivnosti

Konstante kompleksiranja
Redoks konstante
Konstante polimerizacije
Difuzioni koeficijent
Mogućnost apsorpcije svetlosti
Biokoncentracioni faktor
Konstante biodegradacije ili biotransformacije
Konstante hidrolize
Veličina čestica (za vrste supstance)

Osobine vodene sredine koje utiču na sudbinu i transport hemijskih supstanci

Fizičke osobine

Veličina površine

Dubina

Protok, stepen mešanja

Brzina sedimentacije

Osvetljenost u funkciji talasne dužine i dubine vode

Biološke karakterisitke

Mikrobijalne populacije i njihova aktivnost

Trofički status

Sadržaj nutrijenata

Hemijske osobine

Temperatura

pH vrednost

E_p (za redoks parove i kiseonik)

Suspendovane materije (priroda i koncentracija)

Tvrdoća, salinitet, jonska jačina

Koncentracija najznačajnijih jona

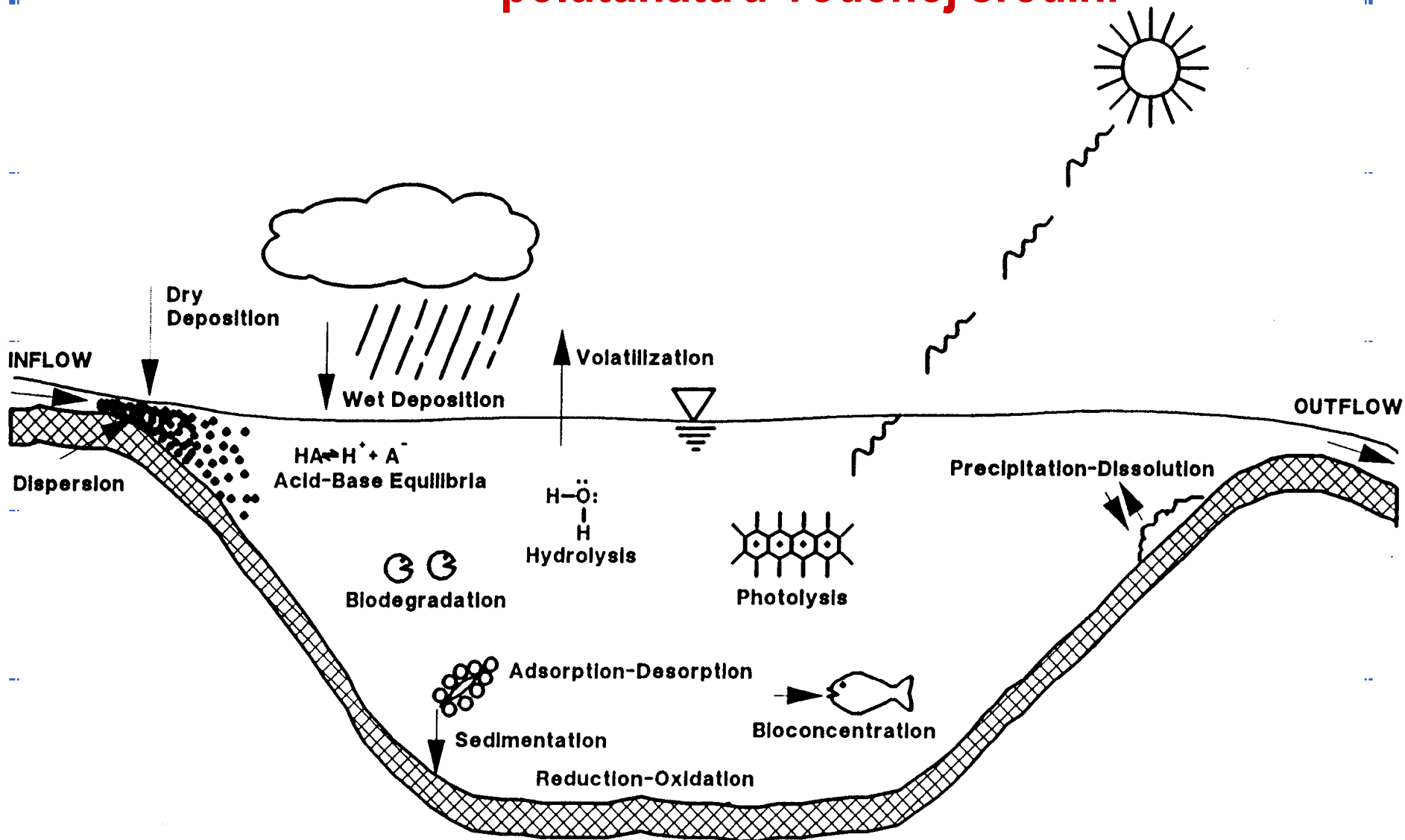
Koncentracija rastvorenih organskih materija

Priroda sedimenta (uključujući i sadržaj organskog ugljenika i redoks status)



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Transport i procesi transformacije polutanata u vodenoj sredini



Najvažniji procesi transporta i transformacija koji utiču na sudbinu organskih mikropolutanata u vodenim ekosistemima su:

Fazni prelazi

- razlaganje
- sorpcija
- volatilizacija
- atmosferska depozicija

Transport

- transport i disperzija u vodenoj fazi
- sedimentacija
- difuzija
- vezivanje za depozite u sedimentu

Transformacije

• *Abiotički procesi*

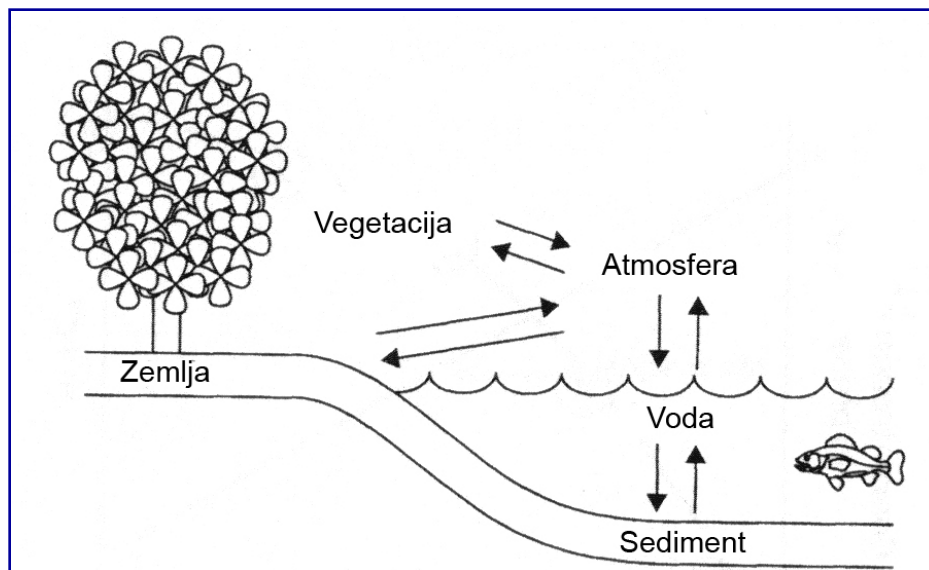
- hidroliza
- fotoliza
- disocijacija
- reakcije oksido-redukcije

• *Biotički procesi*

- aerobna biodegradacija
- anaerobna biodegradacija

Fazni prelazi

- Jedan od najjednostavnijih fenomena koji se uvek mora uzeti u obzir kada se razmatra ponašanje određenog polutanata u vodenoj sredini jeste **kretanje između različitih faza**.
- Procesi koji se odvijaju u životnoj sredini, mogu se generalno predstaviti kao procesi izmene između dve faze i to:



- *vegetacija/atmosfera,*
- *zemlja/atmosfera,*
- *atmosfera/voda,*
- *sediment/voda i*
- *biota/voda.*

U akvatičnoj sredini postoje dva različita medijuma: **čvrsta materija i vodena faza**, uopšteno predstavljajući **lipofilnu i hidrofilnu fazu**.

- Mnoge organske supstance akumuliraju kako u vodenoj fazi, tako i u sedimentu, zavisno od polarnosti, tj. od **hidrofilnosti ili lipofilnosti** izražene preko **koeficijenta oktanol/voda**.

$$K_{ow} = C_o / C_w$$

- Ovaj odnos primarno određuje osnovne transportne procese, samim tim, i distribuciju organskih kontaminanata.

SEDIMENT / VODA **BIOTA / VODA**



Transport i disperzija u vodenoj fazi - advekcija

- Advekcija - kretanje hemijskih materija kao posledica kretanje vodene mase.
- Kretanje vode odvija se kroz mešanje i turbulencije, što dovodi do disperzije i raspoređivanja hemijske komponente u širem vodenom području.
- Iako je kvalitativno lako razumeti ovaj fenomen, kvantitativno ga je veoma teško opisati.



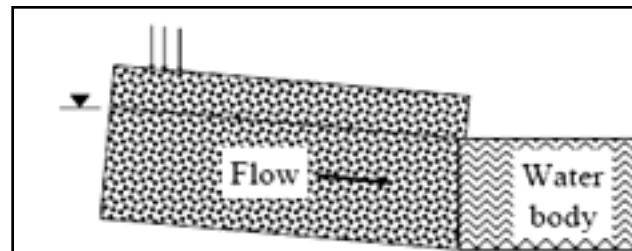
- Voda koja se kreće kroz zemljište, sediment ili izlomljene stene, nije u mogućnosti da prođe kroz celu površinu - može se kretati samo kroz porni prostor.

- 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 provodljivošću** (K , karakteristika zemljišta ili stena) na sledeći način:

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

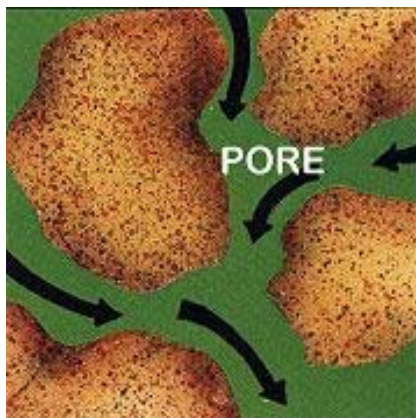
K – hidraulička provodljivost (m/s)

k – permeabilnost (m^2)

ρ – gustina fluida (kg/m^3)

μ – viskoznost fluida ($kg/m \cdot s$)

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



Uticaj suspendovanog sedimenta

- Supstance vezane za čvrstu materiju, u rečnom sistemu se transportuju horizontalnim fluksom, kao rezultat taloženja i resuspenzije.
- Takođe, vertikalni transport frakcije sedimenta i suspendovane frakcije u vodenoj fazi u zavisnosti od regulisanja toka, trebaju biti razmotreni.



- Ovaj transport u najvećoj meri je odgovoran za distribuciju organskih jedinjenja u rečnim sistemima - posebno značajno za jedinjenja koja se snažno vezuju za sediment.

Uticaj režima protoka i sedimentacije

- U svakom vodotoku postoje područja u kojima dolazi do **erozije sloja sedimenta**, kao i ona u kojima se **sediment akumulira**, što u najvećoj meri *određuje protok vode*.
- Fin muljeviti sediment će imati veći sadržaj organskog ugljenika u odnosu na krupniji peskoviti sediment - sediment finije strukture zadržavaće veće količine organskih polutanata.



- Izrazito zagađene zone ne moraju obavezno biti u blizini izvora zagađenja, već zagađenje može transportom preko suspendovanih materija dospeti i zadržati se u sedimentu područja sa sporijim protokom.*
- Efekat brzine protoka.*

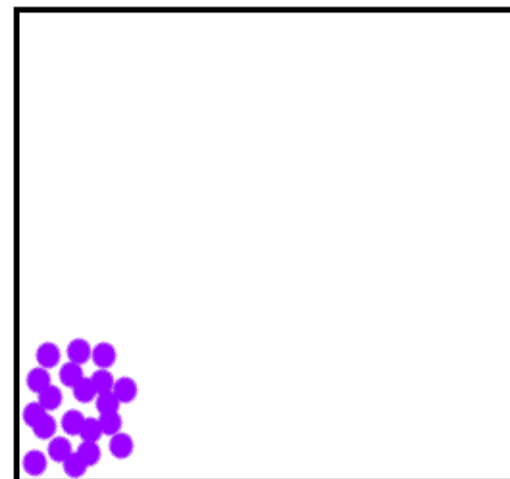


Transport organskih mikropolutanata u sedimentu

- Kretanje organskih polutanata iz vode do sedimenta na dnu, unutar njega, kao i iz sedimenta ponovo u vodenu sredinu, kontrolisano je različitim mehanizmima:
 - ***difuzija kontrolisana koncentracionim gradijentom u pornoj vodi sedimenta;***
 - ***povećanje difuzije kada su organski polutanti vezani za rastvoreni organski ugljenik;***
 - ***maseni transport kojim se površinska voda može infiltracijom pomešati sa podzemnom vodom;***
 - ***redistribucija kao posledica fizičkog mešanja sedimenta od strane bentičke makrofaune (bioturbacije);***
 - ***resuspenzija i mešanje sedimenta u vodenom stubu i kretanje vezivanjem za koloide gline.***

Difuzija

- Molekulska difuzija - kretanje molekula pod dejstvom koncentracionog gradijenta.
- U vodi - relativno spor proces.
- **Važan je proces za porozne medije (sediment)** samo ako je protok vode manji od $2,5 \cdot 10^{-4}$ cm/s, dok nema nikakvog uticaja ako je protok veći od $2 \cdot 10^{-3}$ cm/s.



- **Difuziono kretanje je favorizovano kada osobine organskih polutanata i sedimenta (mala hidrofobnost jedinjenja, nizak sadržaj organske materije sedimenta i dr.), favorizuju visoke koncentracije ovih polutanata u vodenoj fazi.**



Difuzija

• *u pornoj vodi - jedinjenja u slabo rastvornoj formi*

• *u koloidnoj formi (ko-difuzija) - jedinjenja vezana za rastvoreni organski ugljenik (DOC).*

značajna za transport organskih mikropolutanata u sedimentima sa visokim sadržajem organskog C.

- Uticaj difuzije je teško proceniti u realnim uslovima.
- Većina objavljenih istraživanja o dubinskim profilima organskih polutanata u sedimentu vezana su za ponašanje PAH, PCB i „starijih“ organohlorinih jedinjenja, koja su uglavnom visoko hidrofobna i snažno se vezuju za sediment.

- Većina ovih istraživanja su se bazirala na određivanju dubinskih profila sedimenata sa istorijskim podacima o zagađivanju.

- *Dobra korelacija u dubljim slojevima sedimenta - slabo kretanje putem difuzionih mehanizama u sedimentu (očekivano s obzirom na hidrofobnost ovih jedinjenja).*



- *Manje hidrofobni polutanti su pokazali manje sistematski trend, što ukazuje na mogućnost da su postali rastvorni u pornoj vodi i da im je time omogućeno kretanje difuzijom.*



Uticaj bioturbacije na transport i sudbinu organskih polutanata u sedimentu

Dnevne aktivnosti bentičke makrofaune

ishrana,
sakrivanje,
prilagođavanje na stanište,
pravljenje kanala
irigacija

BIOTURBACIJE

poboljšanje
transporta

Sediment

čestica,
rastvorenih materija i
sorbovanih jedinjenja

**FIZIČKE I HEMIJSKE OSOBINE
GORNJIH SLOJEVA SEDIMENTA**

utiču na



Utvrđeno je da bioturbacije utiču na

- osobine slojeva sedimenta,
- efektivnu veličinu čestica,
- distribuciju čestica po veličini i dubini,
- sadržaj vode i propustljivost,
- stabilnost sedimenta u odnosu na eroziju/resuspenziju,
- transport neorganskih rastvorenih materija kroz sediment i vodu,
- potrebu sedimenta za kiseonikom i
- redoks potencijal.



Bioturbacije utiču i na sudbinu organskih mikropolutanata u sistemu sediment - voda

- Bioturbacija utiče na transport čestica i rastvorenih supstanci - **povećana pokretljivosti organskih mikropolutanata.**
- Kako je transport hidrofobnih polutanata u sedimentu putem difuzije spor proces (zbog sorpcije) - **transport koji uključuje biogene čestice može biti važan transportni mehanizam.**
- Visoka koncentracija polutanata u zonama sedimenta bogatim organskim materijama + mala brzina fizičke resuspenzije + visoka biološka produktivnost → bioturbacije mogu biti značajan mehanizam transporta u sedimentima visoko zagađenih područja.





Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Zaključci na osnovu malog broja laboratorijskih ispitivanja mikrokosmosa:



- bioturbacija **povećava transport** organskih mikropolutanata u sedimentu pomoću transporta čestica,
- bioturbacija **povećava desorpciju** organskih mikropolutanata iz kontaminiranog sedimenta u vodu, i
- bioturbacija **povećava biodegradaciju** organskih mikropolutanata .



- Povećanju biodegradabilnosti organskih polutanata doprinosi povećana mikrobijalna aktivnost (posledica veće koncentracije rastvorenog kiseonika usled mešanja rastvora), kao i prisustva dodatnih reaktivnih supstanci.
- Međutim, prisustvo polutanata može imati i negativan efekat i to na dva načina:
 - *zagađenje može smanjiti stepen bioturbacije u sedimentu usled ispoljavanja toksičnih efekata koji mogu imati štetne posledice na aktivnost organizama,*
 - *neki organizmi sposobni su za izbegavanje zagađenih područja - posledica smanjen stepen bioturbacije.*



TRANSFORMACIJE

Kada se razmatra sudbina organskih mikropolutanata u slatkovodnim sistemima, moraju se razmotriti brojna pitanja. Neka od njih su:

- ◆ Da li se i koliko brzo određeno jedinjenje razlaže?
- ◆ Ako se vrši sorpcija jedinjenja na česticama sedimenta i biva smešteno u akumulacionu zonu, da li će doći do njegovog ponovnog oslobađanja u rastvorenu fazu u vodi, bilo iz samog sedimenta ili iz resuspendovanih čestica sedimenta?
- ◆ Da li rastvorene supstance u vodi mogu da prodru u sediment?
- ◆ Da li supstance prisutne u sedimentu mogu da migriraju u podzemnu vodu?
- ◆ Da li supstance koje se nalaze u sedimentu mogu da se bioakumuliraju u bentičkim organizmima?

Faktori relevantni za transformacije polutanata

- uticaj sedimenta na degradaciju u vodenom sloju;
- degradacija u sloju sedimenta;
- difuzija organskih mikropolutanata u i kroz sediment,
- bioturbacija;
- uticaj sorpcije na biodostupnost organskih mikropolutanata vodenim organizmima; i
- mogući uticaj spore sorpcije/desorpcije

U prirodnim vodama prisustvo različite mikrobijalne populacije, suspendovanog sedimenta, rastvorenih jona, rastvorene organske materije, kao i samog sedimenta – otežava definisanje stabilnosti polutanata pri različitim abiotičkim uslovima .

Opšti mehanizmi degradacije organskih mikropolutanata

Organski mikropolutanti mogu da se degradiraju:

- **Abiotički** - preko čisto hemijskih i fotohemijskih puteva
- **Biotički** - delovanjem mikroorganizama.
- Različiti putevi degradacije mogu se odvijati simultano - značaj određenog puta zavisi od vrste jedinjenja i uslova okoline.



Abiotički putevi degradacije ...

Hidroliza

- **kiselo ili bazno katalizovana**
- značajna za jedinjenja koja sadrže estarske, etarske ili amidne funkcionalne grupe
- proizvodi hidrolize (alkoholi i kiseline), rastvorljiviji su u vodi u odnosu na supstance od kojih potiču – značajno za procenu ekspozicije.
- na brzinu hidrolize utiču: pH vrednost, prisustvo katalizatora, temperatura, sorpcija na čvrstim česticama i jonska jačina.

Redoks reakcije

- **oksidacija i redukcija**
- najznačajniji oksidansi: O₂, Fe(III), Mn(III) i Mn(IV) oksidi.
- lako je poznato da je reakcija redukcije jedan od osnovnih načina degradacije za mnoge organske polutante u prirodi, veoma je teško identifikovati odgovorne redukcijske agense (visoko reaktivna jedinjenja hinoidnog tipa, porfirini gvožđa i neki joni prelaznih metala).

...abiotički putevi degradacije ...

Fotoliza

- Degradacija polutanata koji mogu direktno apsorbovati prirodnu svetlost
 - Komponente sa konjugovanim dvostrukim vezama (npr. PAH).
- Indirektna fotoliza - elektronska ekscitacija rastvorenih org. materija nakon apsorpcije svetlosti → nastaju visoko reaktivne vrste (npr. hidroksil radikali) koji mogu da reaguju sa organskim mikropolutanom.

Disocijacija

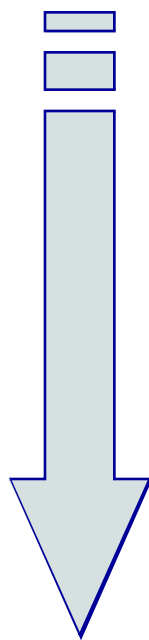
- Organske kiseline disocijacijom daju anjone, dok organske baze reaguju sa vodonikovim jonima pri čemu nastaju katjoni.
- Ovo odstupanje od neutralnosti značajno utiče na sve procese u okruženju, kao i na osobine kao što su sorpcija, biokoncentracija i toksičnost.
- Karboksilne kiseline, supstituisani alkoholi, fenoli, kao i organske baze - većina jedinjenja koja sadrže azot (amini, anilini, piridini).



Biodegradacija

- Mikrobijalne populacije su odgovorne za veliku većinu bioloških transformacija organskih mikropolutanata u životnoj sredini.

Biodegradacija se u vodi i sedimentu može se odvijati pod **aerobnim i anaerobnim uslovima**



Degradacija organskih polutanata odvija se brže pri aerobnim uslovima

Mnoge vrste polutanata se degradiraju sporije u dubljim slojevima sedimenta

Kad jednom dospeju u takvu sredinu ostaju perzistentni

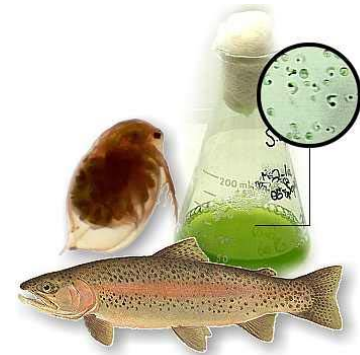
Postoji pet osnovnih vrsta transformacija u kojima učestvuju mikroorganizmi:

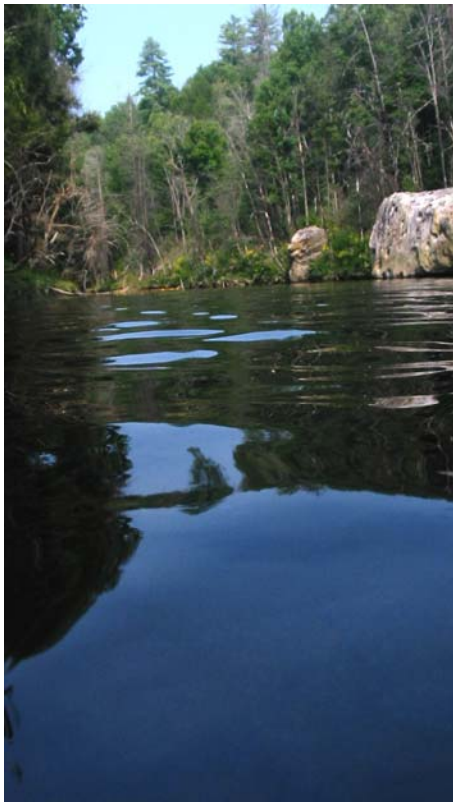
- *mikrobijalni metabolizam* – supstanca služi kao supstrat za rast mikroorganizama (vodi do mineralizacije),
- *ko-metabolizam* – supstanca se transformiše metaboličkim procesima, ali ne služi kao izvor energije,
- *polimerizacija/konjugacija* – mikrobijalne reakcije rezultuju polimerizacijom jedinjenja sa prirodnom organskom materijom,
- *akumulacija* – supstanca se inkorporira u tkivo organizma, ali se ne koristi za rast, i
- *transformacije drugog reda* – transformacije koje nastaju usled promene u redoks potencijalu ili pH vrednosti, a kao posledica mikrobijalnih reakcija.

Metaboličke ili ko-metaboličke redoks reakcije, hidroliza i dr. brže su u odnosu na abiotičke reakcije za većinu jedinjenja - u ovim reakcijama učestvuju enzimi mikroorganizama, koji su biološki katalizatori i ubrzavaju reakcije.

Putevi i brzine mikrobiološke degradacije u životnoj sredini zavisice od niza faktora koji utiču na izgled, veličinu i sposobnost mikrobijalne populacije:

- ♦ vrsta supstrata,
- ♦ temperatura,
- ♦ sadržaj O_2 ,
- ♦ sadržaj nutrijenata,
- ♦ sličnost jedinjenja sa drugim izvorima hrane,
- ♦ predhodna izloženost jedinjenju ili sličnom izvoru hrane,
- ♦ uslovi životne sredine - kontrolišu izgled mikrobijalne populacije.





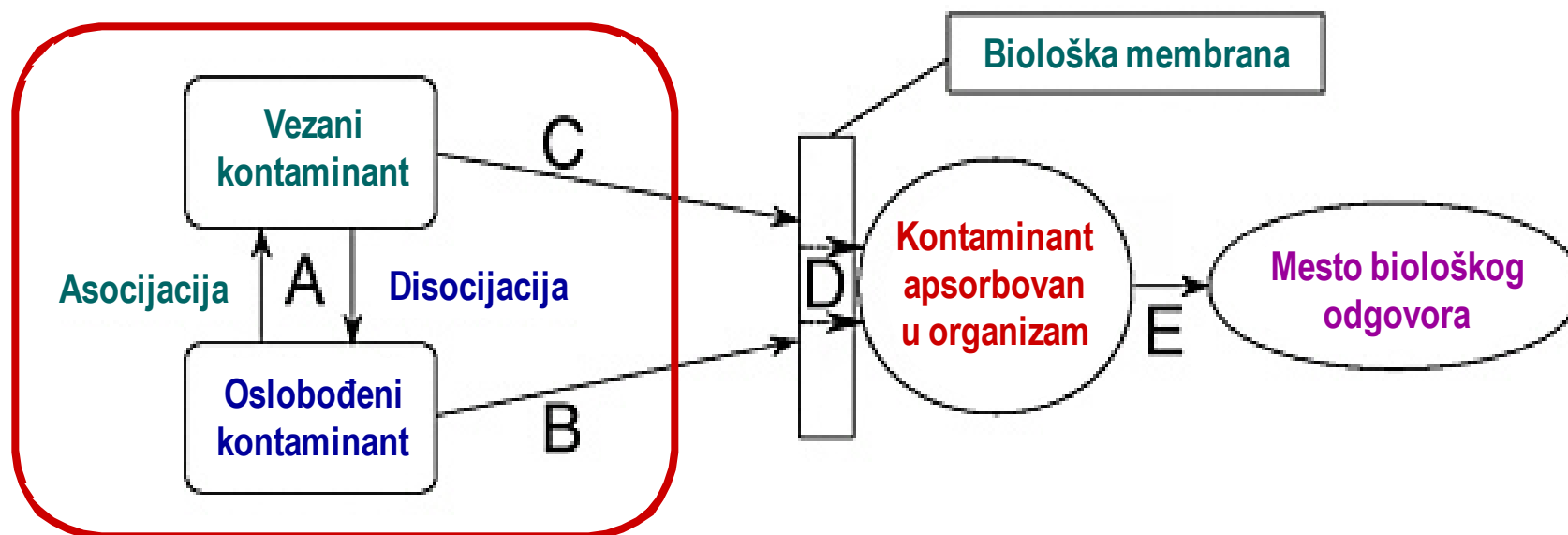
- Prisustvo i priroda sedimenta prisutnog u vodenoj sredini može uticati na degradaciju organskih mikropolutanata iz dva osnovna razloga:
 - mnogi organski mikropolutanti snažno se vezuju za sedimente, pri čemu stepen vezivanja u velikoj meri zavisi od prirode jedinjenja i sedimenta
 - sediment svojim prisustvom i prirodom utiče na mikrobijalnu populaciju koja vrši degradaciju u vodenoj sredini.

Koncentracija dostupnog jedinjenja je, takođe važan faktor

- Neke vrste organskih mikropolutanata mogu biti toksične za bakterijske populacije izazivajući inhibiciju metabolizma, i razlaganje se može odvijati samo pri malim koncentracijama kada je smanjen toksičan efekat.



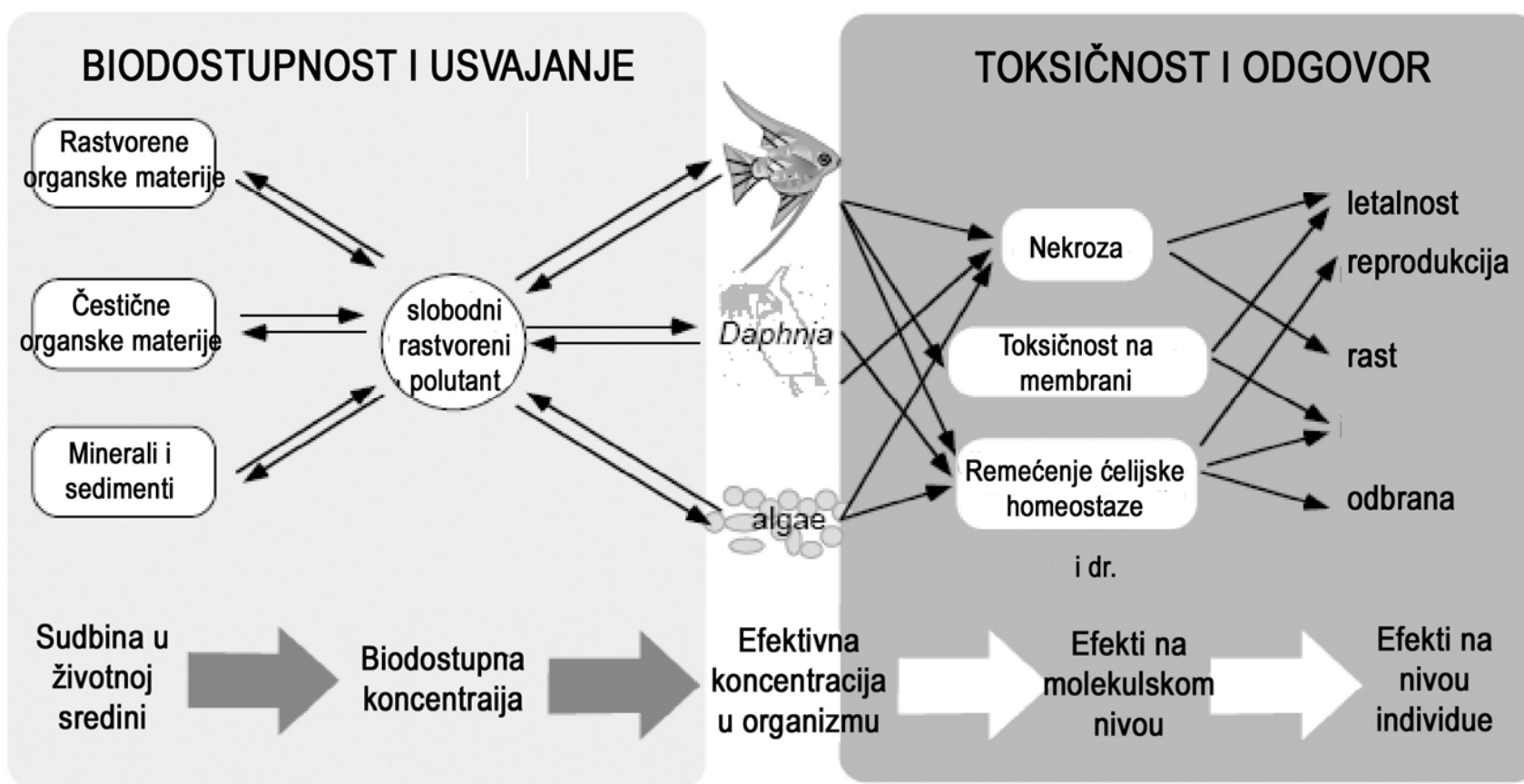
Procesi biodostupnosti u sedimentu



Procesi biodostupnosti (A, B, C i D)

- | | | | |
|--|---|--|---|
| <p>A Interakcije
zagađujućih
materija
između faza</p> | <p>B/C Transport
zagađujućih
materija do
organizma</p> | <p>D Prolazak
između
fizioloških
membrana</p> | <p>E Cirkulacija kroz organizam,
akumulacija u ciljnom
organu, toksikokinetika i
toksični efekti</p> |
|--|---|--|---|

Veza između sudbine polutanta u životnoj sredini i toksičnog efekta koji on ispoljava nad određenim organizmom





HVALA NA PAŽNJI!