



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

PROCESI KOJI DEFINIŠU SUDBINU ZAGAĐENJA U SISTEMU VODA-SEDIMENT

mr Jelena Tričković



Centar
izvrvnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Organizmi - biodostupnost

**Efekti
stabilizacije**

Eroziona stabilnost
Stabilizacija biofilmom
(prekrivanje sedimenta,
mehanička stabilizacija, ali
neki egzopolimeri mogu biti
dobri kompleksirajući
agensi za mobilizaciju
teških metala)

Vezivanje polutanata:
sorpcija
precipitacija

Biološka degradacija
(efekat stabilizacije ako
ide do kraja, ali ne i ako
nastaju toksičniji i
pokretljiviji proizvodi)

+

+

Zone erozije
Tokovi i strujanja

Promena hemijskih parametara:
Oksidacija
Promena pH (acidifikacija)

Kompleksiranje

**Efekti
mobilizacije**

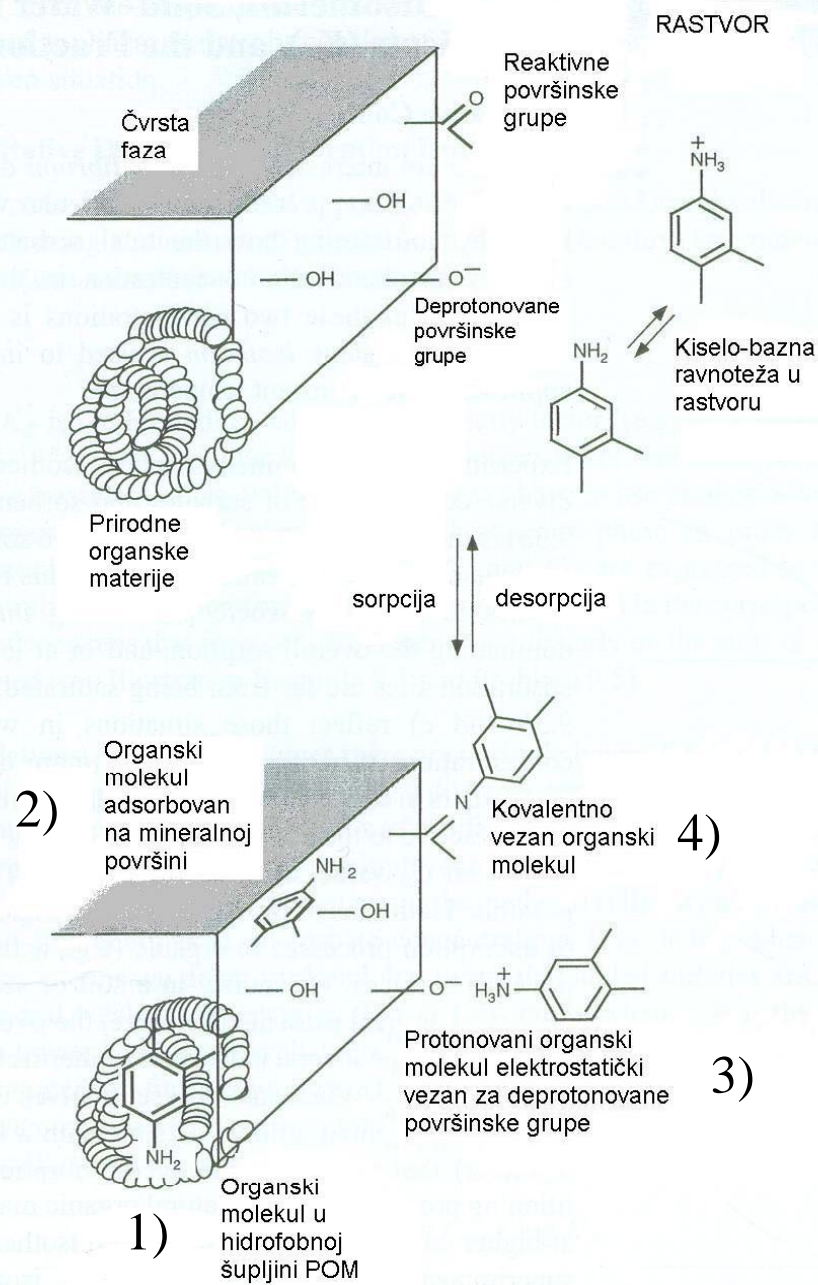
**HIDRAULIČKA
MOBILIZACIJA**

**HEMIJSKA
MOBILIZACIJA**



Sorpcija

- Pod pojmom **sorpcija** podrazumevamo dva procesa, **adsorpciju** i **apsorpciju**.
 - **Adsorpcija** u najširem smislu označava promenu koncentracije neke od komponenata tečne ili gasovite faze na graničnoj površini faza heterogenog sistema (čvrsto/gas, čvrsto/tečno, tečno/gas, tečno/tečno),
 - **Apsorpcija** proces ravnomerne raspodele ukupne količine neke komponente tečne ili gasovite faze u čvrstu ili tečnu fazu, koje imaju ulogu rastvarača.
- Zbog često postojeće nejasnoće, kako oko mehanizma ove interakcije, tako i oko vrste uspostavljene veze, najčešće se ne koristi termin *adsorpcija* jer on pretpostavlja poznavanje mehanizma, već termin *sorpcija* koji obuhvata sve procese čiji je rezultat vezivanje jedinjenja za površinu čvrste faze, a kod voda i za koloidne sastojke.



Primer: 3,4-dimetilanilin ($pK_a = 5,28$)

MEHANIZMI VEZIVANJA:

1. Frakcija molekula koja nije protonovana, može popuniti hidrofobne šupljine u prirodnim organskim materijama
2. Takođe, neprotonovani oblik može zameniti molekule vode u oblastima blizu mineralnih površina zahvaljujući uspostavljanju Londonovih disperzionih i dipol-dipol interakcija – koje predstavljaju generalni mehanizam za bilo koji organski molekul i prirodni sorbent
3. U svom protonovanom obliku, 3,4-dimetilanilijum-jon stupa u elektrostatičke interakcije sa deprotonovanim OH grupama
4. 3,4-dimetilanilin i sorbent mogu biti kovalentno vezani

SORPCIJA NEUTRALNIH ORGANSKIH JEDINJENJA NA PRIRODNOJ ORGANSKOJ MATERIJ SEDIMENTA

- Od svih sorbenata prisutnih u sedimentu, organska materija ima najvažniju ulogu u ukupnoj sorpciji većine organskih jedinjenja.
- Ovo važi čak i za jedinjenja koja mogu stupiti u interakciju i sa neorganskim sorbentima – površine neorganskih sorbenata su polarne i privlače polarne supstance, naročito molekule vode koji formiraju vodonične veze, pa da bi došlo do adsorpcije organskog jedinjenja, moraju se ukloniti molekuli vode – a ovo je sa energetskeg stanovišta veoma nepovoljno.



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Najčešće proučavana klasa prirodnih organskih materija jesu **HUMINSKE SUPSTANCE (HS)**

- Prema empirijskoj klasifikaciji huminskih supstanci Hoppe-Seyler-a, sve HS se prema njihovom ponašanju prema rastvaračima mogu podeliti u tri klase:
 - *fulvokiseline, FK* (rastvorne u vodi pri bilo kom pH i u polarnim organskim rastvaračima kao što su aceton ili metanol),
 - *huminske kiseline, HK* (rastvorne samo u vodenim rastvorima više pH vrednosti; obično se kao granica uzima pH 8), i
 - *humina* (prostorno umrežena makromolekularna supstanca koja nije rastvorna ni u čemu).

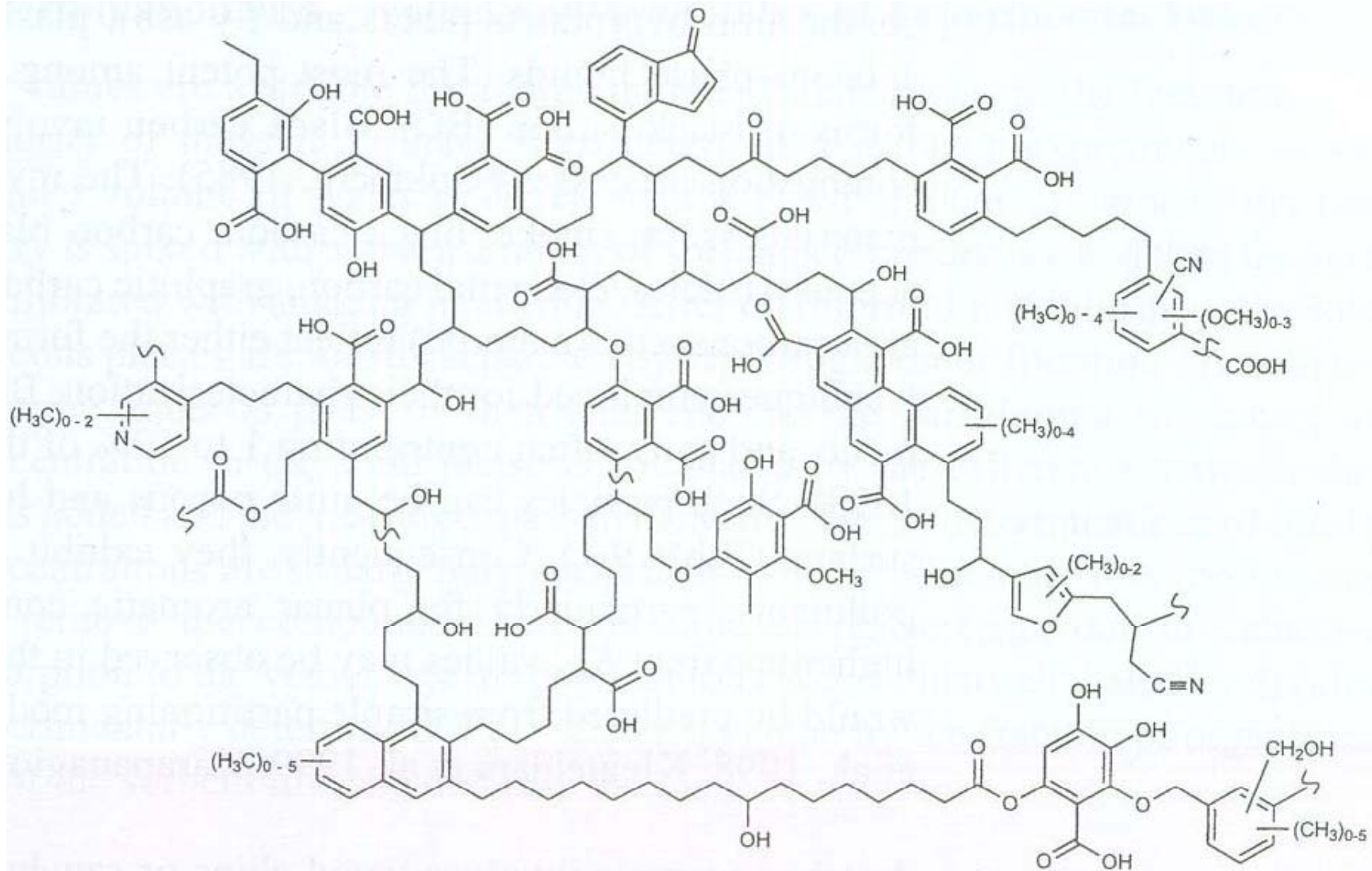


- Elementarni sastav i struktura HS zavisi od sastava prekursorskog materijala i od uslova u sredini gde su nastajali. Rezultat toga je da postoji beskonačan broj mogućih struktura.
- Bez obzira na postojeću beskonačnu raznovrsnost, HS određenih sredina imaju neke opšte sličnosti:
 - Vodene HS sadrže vrlo malo aromatičnih struktura u poređenju sa zemljišnim i močvarnim, zato što je kod njih učešće biljaka koje sadrže lignin (glavni izvor aromatičnih struktura) vrlo mali – sadržaj lignina je odlika suvozemnih biljaka. Kao rezultat toga vodene huminske supstance su pretežno alifatične strukture.
 - Međutim, HS kopnenih voda koje su pod jakim uticajem suvozemnog prekursorskog materijala se relativno malo razlikuju od zemljišnih HS. Zbog toga su modeli strukture zemljišnih HS zadovoljavajući pri razmatranju njihovih osobina.



Centar
izvrnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

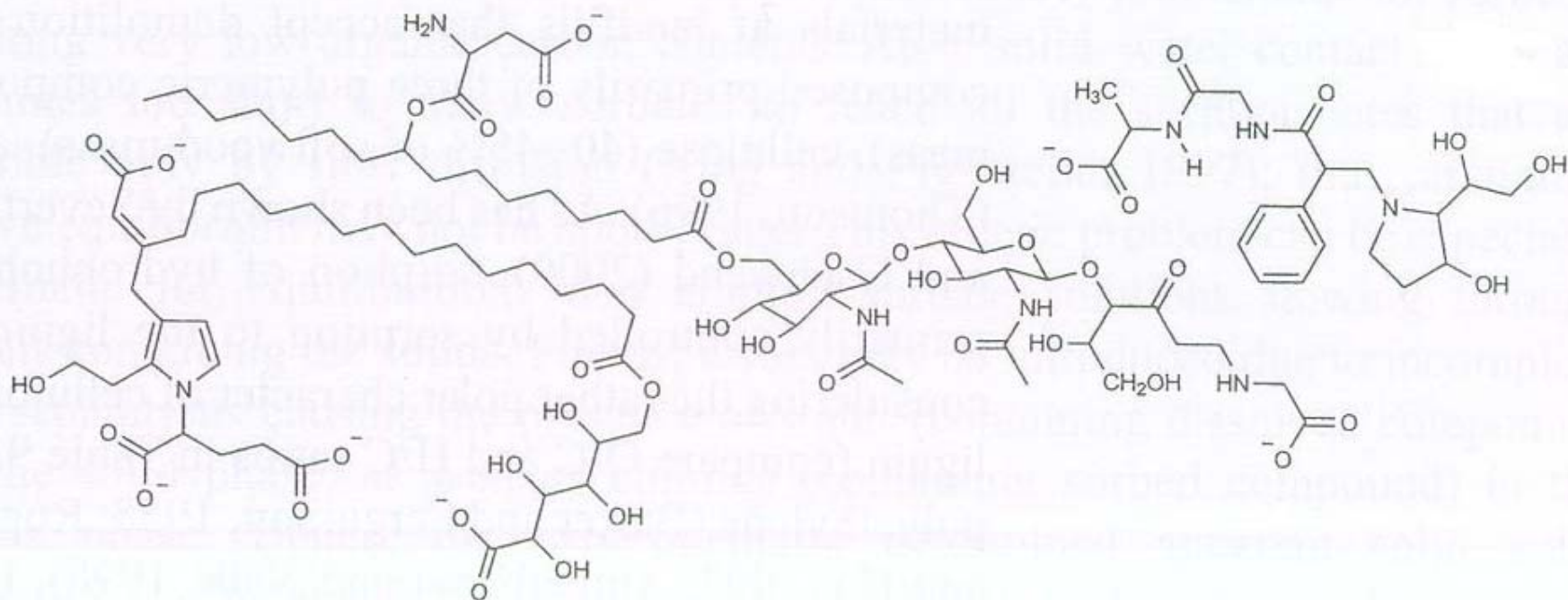
Jedan od novijih modela zemljišne HK (po Schulten-u i Schnitzer-u, 1997):





Centar
izvrnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Šematski prikaz strukture huminskih supstanci koje potiču iz morske vode prema Zafiriou i sar. (1984):



OSTALE FORME ORGANSKE MATERIJE RELEVANTNE ZA SORPCIJU HIDROFOBNIH ORGANSKIH POLUTANATA

- Osim prirodnih organskih materija prisutnih usled procesa biogeneze i dijageneze, i druge organski sorbenti koji potiču od antropogenih aktivnosti, a koji ukoliko su prisutni će biti određeni kao deo frakcije organskog ugljenika, mogu biti prisutni u sistemima sediment/voda
- Primeri:
 - Nusproizvodi sagorevanja (čad, pepeo)
 - Plastika i guma
 - Drvo (25-30% lignin, 40-45% celuloza, dok ostatak čini hemiceluloza)
 - Sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja je kontrolisana prvenstveno sorpcijom na ligninu, jer su celuloza i hemiceluloza znatno polarniji od lignina.
 - Tečnosti nemešljive sa vodom (NAPL) (ove tečnosti mogu biti imobilizirane u poroznom medijumu)

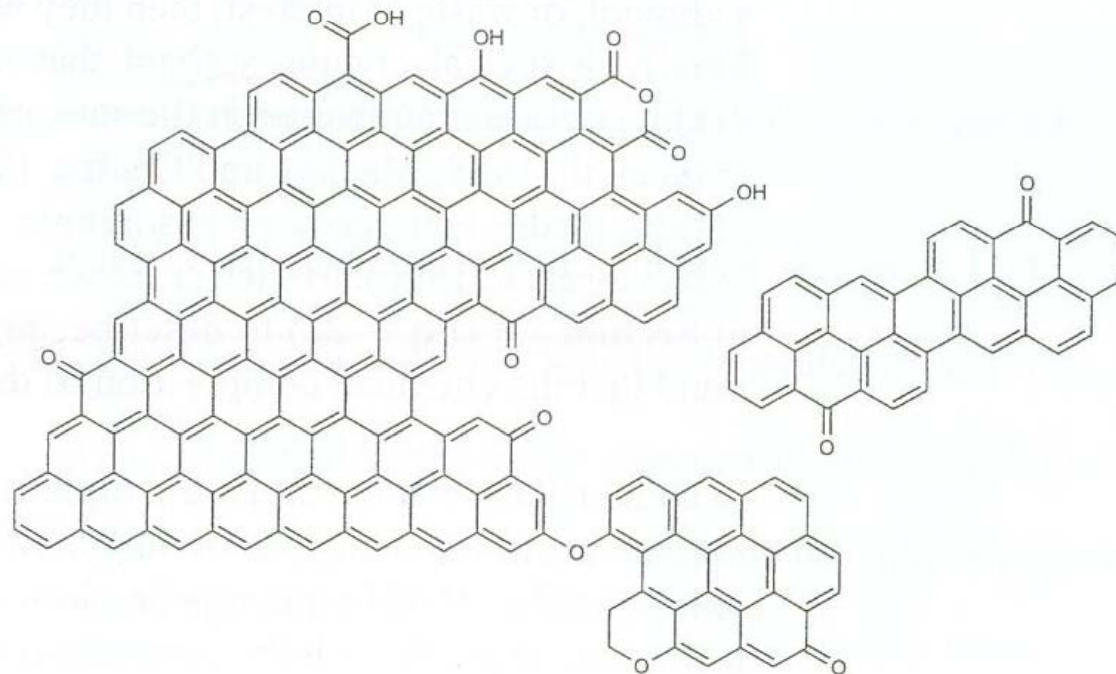


- Različite forme ugljenika (“*black carbon*”) koje nastaju kao ostaci nepotpunog procesa sagorevanja/pirolize vegetacije ili fosilnih goriva:
 - Različiti nazivi koji se koriste (čad, crni ugljenik, ugalj, elementarni ugljenik, grafitni ugljenik, ugljenisane čestice, ugljenični materijal velike specifične površine i dr.) zapravo više govore o procesu nastajanja ili korišćenoj tehnici za karakterizaciju ovih materijala.
 - Uvek su prisutne u sedimentima i obično učestvuju u količini od 1-10% u ukupnom organskom ugljeniku.
 - Izuzetno postojan oblik organske materije.



Šematski prikaz strukture “crnog ugljenika” prema Sergides i sar. (1987):

- Osobine: visoka poroznost, velika specifična površina, nepolarne su i aromatične strukture (mali udeo O i H i povećan sadržaj C).



- Odlikuju se visokim afinitetom prema organskim polutantima, naročito planarnim aromatičnim jedinjenjima (PAH, mono-orto-supstituaisani PCB).

Karakteristične osobine prirodnih organskih materija značajnih za sorpciju hidrofobnih organskih polutanata

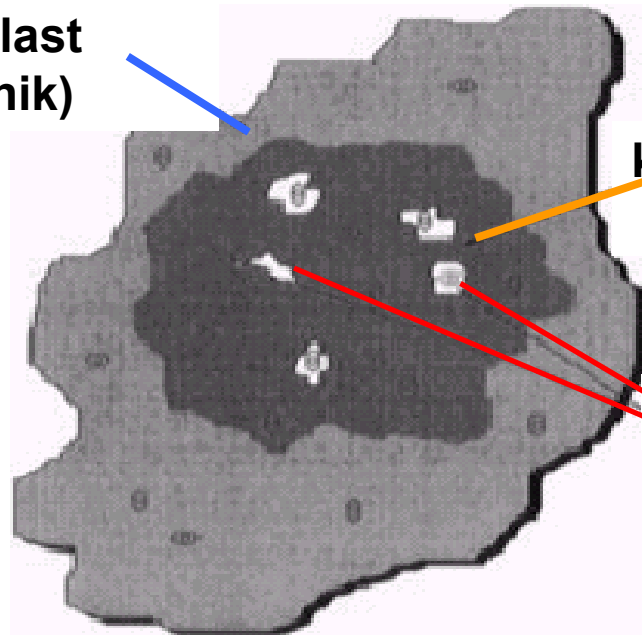
Tip materijala	Molekulska masa (Da)	C (%)	H/C	O/H
Zemljišna fulvokiselina	~1000	46	2,20	1,19
Zemljišna huminska kiselina	10^4 - 10^5	56	1,95	0,84
Kerogen	10^4 - 10^6	66	1,3	0,1
Ugalj:	10^5 - 10^6	80		
bituminozni			0,78	0,06
antracit			0,32	0,02
Čađ		48-97		

Reaktivnost pojedinih prirodnih organskih materija prema neorganskim i organskim polutantima

Tip materijala	Vrsta interakcija	Reaktivnost prema neorganskim polutantima	Reaktivnost prema organskim polutantima
Fulvokiseline	hemijske, elektrostatičke, hidrofobne	visoka	umerena
Huminske kiseline	hemijske, elektrostatičke, hidrofobne	visoka	umerena
Humin	hidrofobne	umerena	umerena
Kerogen	hidrofobne	niska	visoka
Ugalj	hidrofobne	niska	visoka
Čađ	hidrofobne	niska	visoka

Dualni model za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja podrazumeva:

amorfna oblast
(meki ugljenik)



kondenzovana oblast
(tvrđi ugljenik)

šupljine

- **apsorpciju** (raspodelu) u amorfnoj oblasti prirodne organske materije
- **adsorpciju** na bilo kojoj površini “kondenzovane” oblasti ili u nanoporama (mikrošupljinama koje su veličine nekoliko nm) “kondenzovane” oblasti koje sadrže vezivna mesta i koje su dostupne samo sporom difuzijom organskog jedinjenja kroz čvrstu fazu.



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

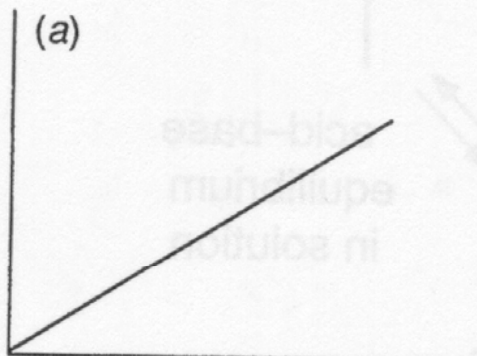
Kako kvantifikovati sorpciju?



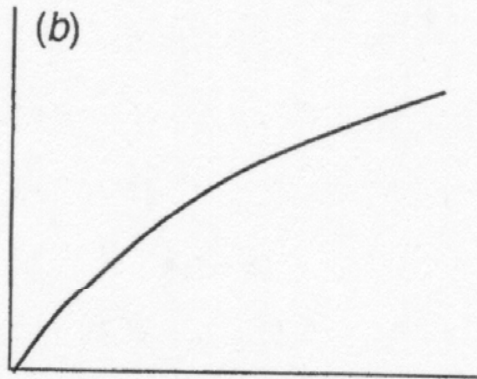
Sorpcione izoterme

$$C_S = f(C_W)$$

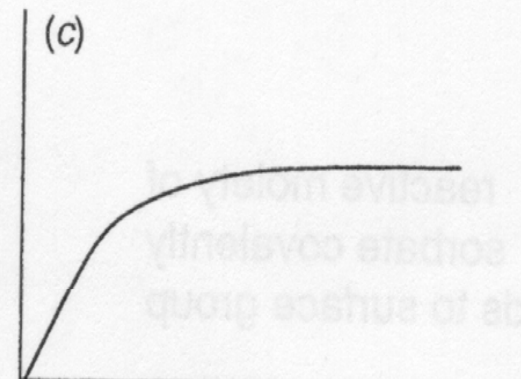
(a)



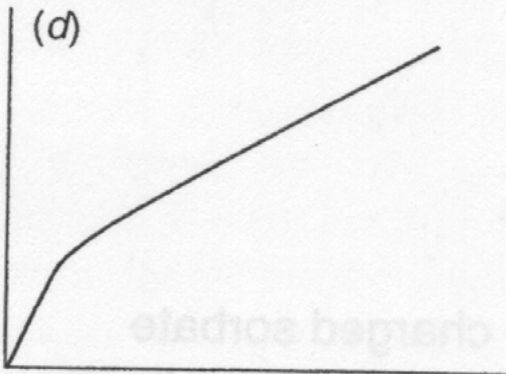
(b)



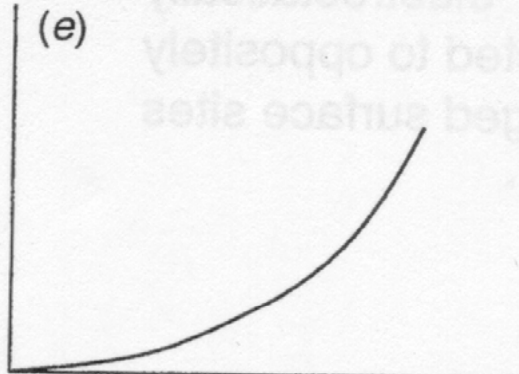
(c)



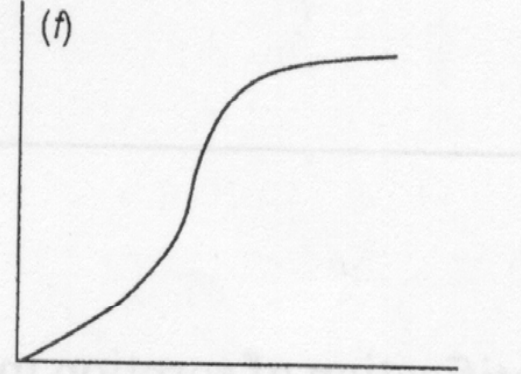
(d)



(e)



(f)



Najjednostavniji model za opisivanje sorpcije – model ravnotežne raspodele (a):

$$C_s = K_d \cdot C_w$$

- Koeficijent raspodele sediment-voda – ukupna mera vezivanja jedinjenja za sediment:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (\text{u npr. L}\cdot\text{kg}^{-1})$$

- Predviđanje K_d za za bilo koju specifičnu kombinaciju organskog jedinjenja i čvrste faze u sistemu sediment-voda može biti komplikovano jer je ravnotežna koncentracija jedinjenja u sedimentu rezultat odigravanja sorpcionih procesa na svim raspoloživim sorbentima i uključuje različite oblike vezivanja organskog molekula za čvrstu fazu.

Složena priroda koeficijenta raspodele sediment-voda:

$$K_d = \frac{C_{oc} \cdot f_{oc} + C_{min} \cdot A_{surf} + C_{ex} \cdot \sigma_{surf,ex} \cdot A_{surf} + C_{rxn} \cdot \sigma_{surf,rxn} \cdot A_{surf}}{C_{w,neut} + C_{w,ion}}$$

C_{oc} – koncentracija sorbata vezanog za prirodne organske materije (izražene kao sadržaj organskog ugljenika), mol kg⁻¹ oc

f_{oc} – maseni udeo organskog ugljenika u ukupnoj čvrstoj materiji sedimenta, kg oc·kg⁻¹ čvrste materije

C_{min} – koncentracija sorbata vezanog za mineralne površine, mol m⁻²

A_{surf} – specifična površina datog tipa sorbenta

C_{ex} – koncentracija jonizovanog sorbata u položaju pogodnom za interakciju sa naelektrisanom površinom minerala, mol·mol⁻¹ površinskog naelektrisanja

σ_{surf,ex} – neto koncentracija površinskog naelektrisanja pogodna za uspostavljanje interakcije, mol površinskog naelektrisanja·m⁻²

C_{rxn} – koncentracija sorbata vezanog u reverzibilnom procesu za čvrstu fazu, mol·mol⁻¹ reakcionih mesta

σ_{surf,rxn} – koncentracija reaktivnih mesta na površini čvrste faze, mol reakcionih mesta·m⁻²

C_{w,neut} – koncentracija nenaelektrisanog organskog jedinjenja u rastvoru (mol L⁻¹)

C_{w,ion} – koncentracija naelektrisanog organskog jedinjenja u rastvoru (mol L⁻¹)



Svaki član u izrazu za koeficijent raspodele može dalje da se rastavi:

- $C_{oc} \cdot f_{oc}$ – predstavlja sumu svih sorpcionih (**ads**orpcionih i **aps**orpcionih) mehanizama koji učestvuju u vezivanju organskih polutanata za različite čvrste faze koje čine organsku materiju (huminske supstance (huminske kiseline i humin), čađ, površina živih organizama...)
- $C_{min} \cdot A_{surf}$ – predstavlja linearnu kombinaciju interakcija različitih mineralnih faza
 - Npr. u sedimentu koji sadrži montmorilonit, kaolinit, oksid gvožđa i kvarc:

$$C_{min} \cdot A_{surf} = C_{mont} \cdot a \cdot A_{surf} + C_{kao} \cdot b \cdot A_{surf} + C_{ironox} \cdot c \cdot A_{surf} + C_{quartz} \cdot d \cdot A_{surf}$$

- a, b, c, d – udeo površine svake mineralne frakcije u ukupnoj površini mineralne faze

Od svih sorbenata prisutnih u sedimentu, organska materija ima najvažniju ulogu u ukupnoj sorpciji većine organskih jedinjenja:

$$K_d = \frac{C_{oc} \cdot f_{oc}}{C_w} \quad \longrightarrow \quad K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} = \frac{C_{oc}}{C_w}$$

- Ovako definisan koeficijent raspodele K_{oc} , normalizovan na sadržaj organskog ugljenika, trebao bi predstavljati konstantu za dato jedinjenje (karakteristika je samog jedinjenja).
- Međutim, postoje izvesne razlike u koeficijentima raspodele eksperimentalno određenim na različitim sedimentima, što znači da ne samo kvantitet, već i kvalitet organske materije utiče na raspodelu.
- Varijacije se takođe mogu pripisati i razlikama u primenjenim eksperimentalnim tehnikama.

Uslovi pri kojima važi model ravnotežne raspodele:

- Sadržaj organskog ugljenika veći od 0,2%.
- Organska materija zemljišta/sedimenta je homogena i amorfná („gel-like“) fazu koja daje linearne sorpcione izoterme.
- Sorpcioni proces je u potpunosti reverzibilan i nekompetitivan.



Freundlich-ova izoterma (b) – empirijski model koji se najčešće koristi za opisivanje sorpcije na sedimentu:

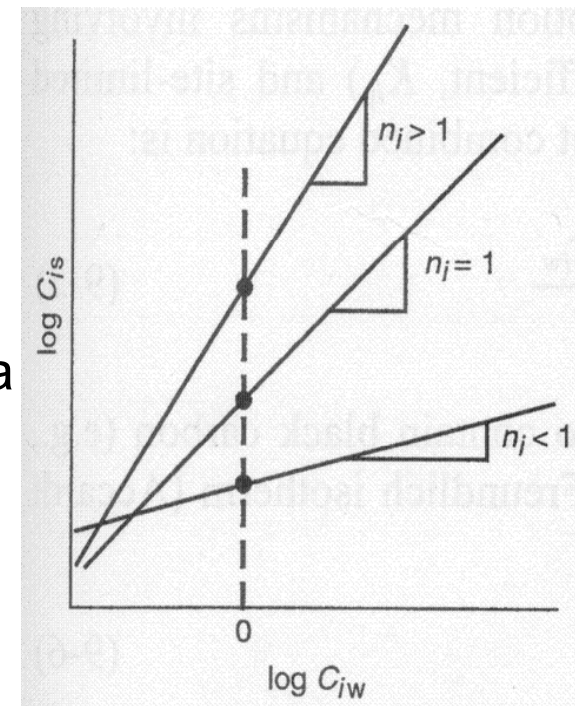
$$C_s = K_F \cdot C_w^n$$

K_F – Freundlich-ova konstanta ili faktor kapaciteta

(mol kg⁻¹)(mol L⁻¹)^{-n_i}

(jedinice za K_F zavise od jedinica C_s i C_w)

n – Freundlich-ov eksponent



- Koristi se kada površina sorbenta nije energetski homogena, pa toplota sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom.



- Sorpcione izoterme većine hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji zemljišta/sedimenata pokazuju nelinearnost ako su merene u širokom koncentracionom opsegu.
- Ako se sorpcija datog jedinjenja opisuje nelinearnom izotermom, vrednost K_d se može primeniti samo za datu koncentraciju organskog jedinjenja:

$$K_d = K_F \cdot C_w^{n-1}$$



U praksi se obično pretpostavlja da K_d ima konstantnu vrednost u određenom opsegu koncentracija sorbata

$$\frac{dK_d}{K_d} = (n - 1) \frac{dC_w}{C_w}$$

Ova pretpostavka je tačna u slučaju:

- Ako se ukupni proces opisuje linearnom izotermom ($n - 1 = 0$)
- Ako je koncentracioni opseg uzan, tj. ako je dC_w/C_w dovoljno malo, tada su i promene K_d (dK_d/K_d) male
 - Npr. ako koncentracija sorbata varira u opsegu čiji faktor je manji od 10 (npr. od 0,1 mg/l do 1 mg/l) i ako pretpostavimo da je $n = 0,7$, tada će koeficijent raspodele varirati u opsegu čiji faktor je maksimalno 3

- Ukoliko na sorbentu postoji ograničen broj adsorpcionih mesta, tada C_s ne može rasti neograničeno sa porastom C_w , pa se koristi Langmuir-ova izoterma (c):

$$C_s = \frac{\Gamma_{\max} \cdot K_L \cdot C_w}{1 + K_L \cdot C_w}$$

- Γ_{\max} – ukupan broj površinskih mesta za sorpciju po jedinici mase sorbenta
 - u idealnom slučaju Γ_{\max} bi trebao imati istu vrednost za sve sorbate
 - Međutim, u realnim uslovima Γ_{\max} varira u izvesnoj meri za različita jedinjenja (zbog npr. razlike u veličini sorbata)
 - Prema tome, Γ_{\max} obično predstavlja maksimalnu koncentraciju datog sorbata koji može da se adsorbuje na površini adsorbenta:

$$\Gamma_{\max} = C_{s,\max}$$

- K_L – Langmuir-ova konstanta – se definiše kao konstanta sorpcionog procesa (pošto je K_L konstanta ovo ukazuje da sorbat ima konstantan afinitet ka svim raspoloživim površinskim mestima za sorpciju)



- Budući da je sediment izuzetno heterogen, brojni su slučajevi u kojima se veza C_s i C_w ne može opisati korišćenjem jednog modela sorpcije, pa se primenjuju njihove kombinacije:

1. Najjednostavniji slučaj predstavlja mehanizam koji predviđa apsorpciju (raspodelu, koja se opisuje linearnom izotermom sa koeficijentom raspodele K_p) i površinski ograničenu adsorpciju (Langmuir-ova izoterma)

$$C_s = K_d \cdot C_w + \frac{C_{s,\max} \cdot K_L \cdot C_w}{1 + K_L \cdot C_w}$$

2. Drugi oblik, koji se može koristiti za sedimente koji sadrže crni ugljenik (npr. čađ), predstavlja kombinaciju linearne i Freundlich-ove izoterme

$$C_s = K_d \cdot C_w + K_F \cdot C_w^n$$

- Pri niskim koncentracijama, Langmuir-ov i Freundlich-ov član u ovim izrazima dominira u ukupnom izrazu, dok pri visokim koncentracijama (npr. $K_L \cdot C_w \gg 1$) dominira apsorpcija (prvi član).

Kako se može odrediti K_{oc} ?

1. Eksperimentalno:

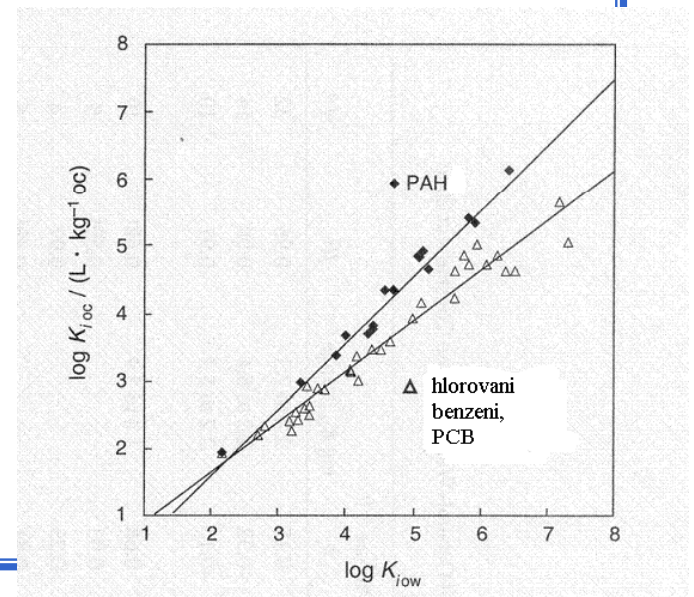
- U klasičnim adsorpcionim eksperimentima
- Problemi:
 - Vreme uravnotežavanja nije dovoljno dugo
 - Gubici organskog jedinjenja usled isparavanja, adsorpcije na zidovima suda, i/ili degradacije jedinjenja tokom određivanja
 - Prisustvo koloida (rastvorenog organskog ugljenika) u vodenoj fazi koje će povećati rastvorljivost organskog jedinjenja i smanjiti koeficijent raspodele

2. QSAR:

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{ow} + b$$

$$\log K_{OC} = c \cdot \log S + d$$

- a, b, c, d – određuju se eksperimentalno za određen broj jedinjenja iz odabrane klase





Primer: Procena zavisnosti sorpcije fenantrena ($\log K_{ow} = 4,57$, $\log K_{oc} = 4,3$) na prirodnoj organskoj materiji sedimenta pri različitim koncentracijama.

C_w ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	Sediment
1	1700
100	51000
f_{oc} ($\text{kg oc}\cdot\text{kg}^{-1}$ čvrste materije)	0,026

U tabeli su dati podaci dobijeni iz adsorpcionih izoterma.

- Odrediti ravnotežnu koncentraciju, C_s , fenantrena u sedimentu za ravnotežne koncentracije u vodi, C_w , $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ i $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Uzeti u obzir i adsorpciju fenantrena na crnom ugljeniku.
- Pretpostaviti da je udeo crnog ugljenika u sedimentu u opsegu 1-10%, a n_i za adsorpciju na crnom ugljeniku 0,7. K_{bc} proceniti na osnovu:

$$\log K_{bc} \cong 1,6 \log K_{ow} - 1,4$$



Raspodela (apsorpcija)

Adsorpcija

$$C_s = K_d \cdot C_w + K_F \cdot C_w^n$$

$$C_s = f_{oc} \cdot K_{oc} \cdot C_w + f_{bc} \cdot K_{bc} \cdot C_w^n$$

• Za $c = 1 \mu\text{g L}^{-1}$

$$C_s = 0,026 \cdot 10^{4,3} \cdot 1 + (0,00026 \text{ do } 0,0026) \cdot 10^{5,9} \cdot 1^{0,7}$$

$$C_s = 520 + (210 \text{ do } 2100) = 730 \text{ do } 2600 \mu\text{g / kg}$$

• Za $c = 100 \mu\text{g L}^{-1}$

$$C_s = 52000 + (5200 \text{ do } 52000) = 57000 \text{ do } 104000 \mu\text{g / kg}$$



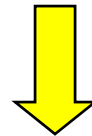
Zaključci:

- Ako se u obzir uzme samo mehanizam raspodele, a zanemari adsorpcija na crnom ugljeniku, podcenjuje se kapacitet za vezivanje fenantrena za faktor 2-5 u zavisnosti od posmatranog koncentracionog opsega.
- Sa porastom koncentracija, raspodela je dominantan proces, te u oblasti vrlo visokih koncentracija (bliskih rastvorljivosti jedinjenja) raspodela gotovo u potpunosti dominira nad mehanizmom adsorpcije.



KAKVE IMPLIKACIJE IMA SORPCIJA NA RAZVIJANJE KRITERIJUMA KVALITETA SEDIMENTA?

- Uprkos novim saznanjima, za procenu kvaliteta sedimenta danas se još uvek koriste metodologije (Holandija, USEPA, Kanada) u okviru kojih su kriterijumi kvaliteta za sediment izvedeni korišćenjem koncepta (modela) ravnotežne raspodele



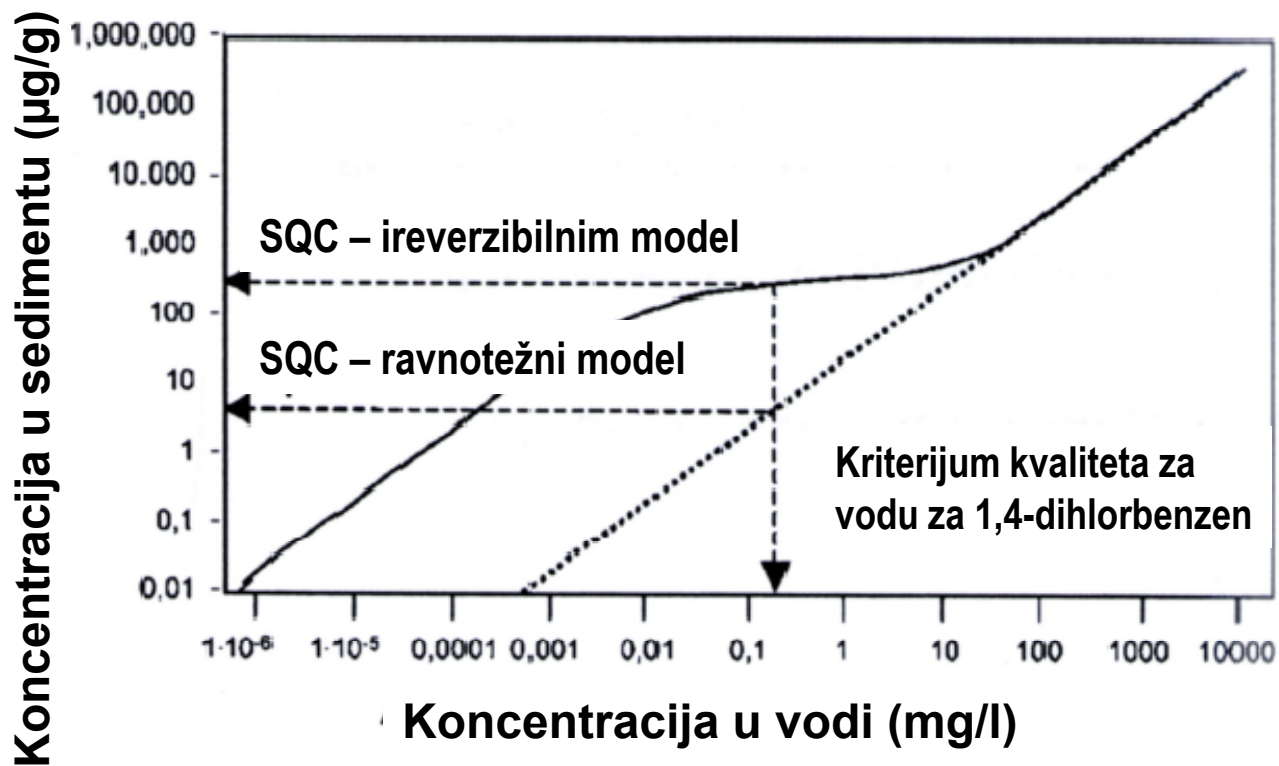
Maksimalno dozvoljene koncentracije za sediment izvode iz maksimalno dozvoljenih koncentracija jedinjenja u vodi koje su bazirane na podacima za toksičnost akvatičnih organizama.

- Razlog za ovo posredno izvođenje jeste nedostatak podataka za toksičnost za organizme bentosa.



NEDOSTATAK RAVNOTEŽNOG MODELA

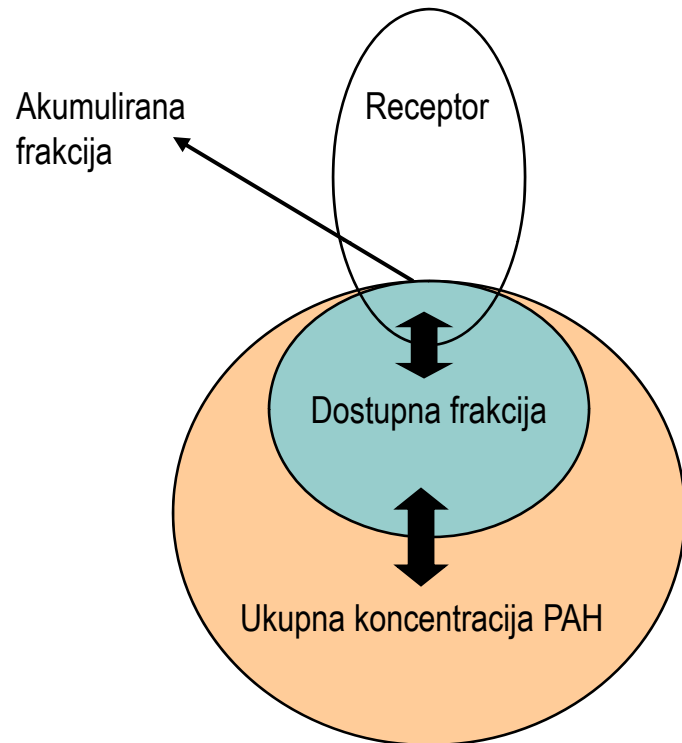
- “**Starenje**” - sorpcija se povećava sa vremenom, a istovremeno se povećava i nelinearnost sorpcije. To znači da vrednost K_F u Freundlich-ovoj sorpcionoj izotermi raste, a vrednost n opada sa vremenom.





Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

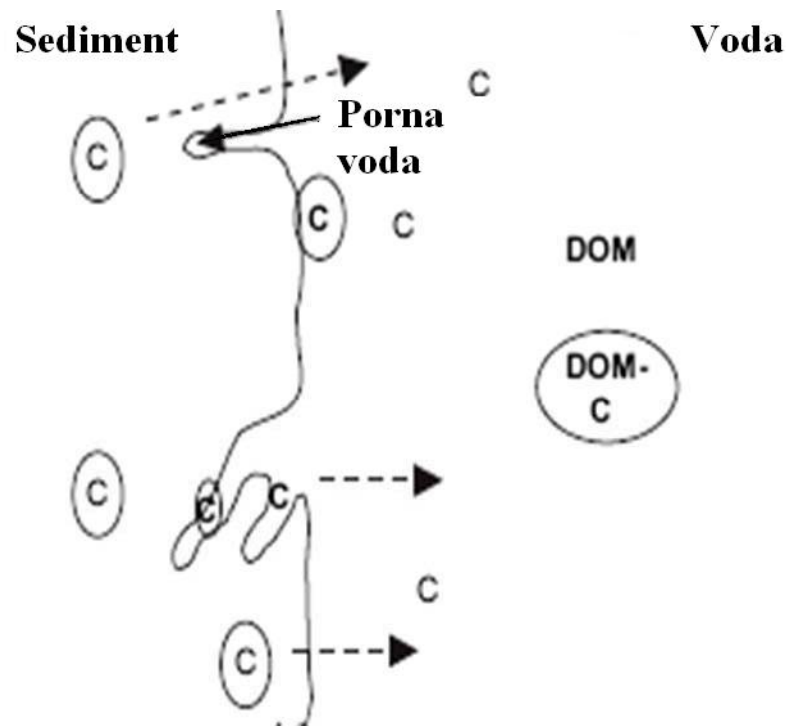
PROBLEM: korišćenje ukupnih koncentracija za procenu kvaliteta sedimenta



- Konvencionalne metode imaju za cilj određivanje ukupnih koncentracija polutanata u sedimentu, pa one nisu pogodne za procenu rizika jer precenjuju biodostupnu frakciju.



- Stvarna biodostupnost
- Potencijalna biodostupnost



- **C** – rastvoreni polutant u pornoj vodi koji je biodostupan i može potencijalno difundovati u površinsku vodu
- **DOM** – rastvorena organska materija
- **DOM-C** – frakcija polutanta vezana za rastvorenu organsku materiju
- **ⓈC** – frakcija polutanta vezana za čvrstu fazu

--- ➔ označava frakciju vezanog polutanta koja je **potencijalno biodostupna** (frakcija koja može biti desorbovana)



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Most između hemije i ekotoksikologije – metode za merenje biodostupnosti

Indirektna merenja
(surogat)

Direktna merenja

~~Ukupne koncentracije~~

Hemijske metode

Blage ekstrakcije
rastvaračima

Ekstrakcije na
adsorbentima

Uređaji za uzorkovanje
koji oponašaju
biološke sisteme



Biološke metode

Testovi toksičnosti
Biomarkeri, biosenzori

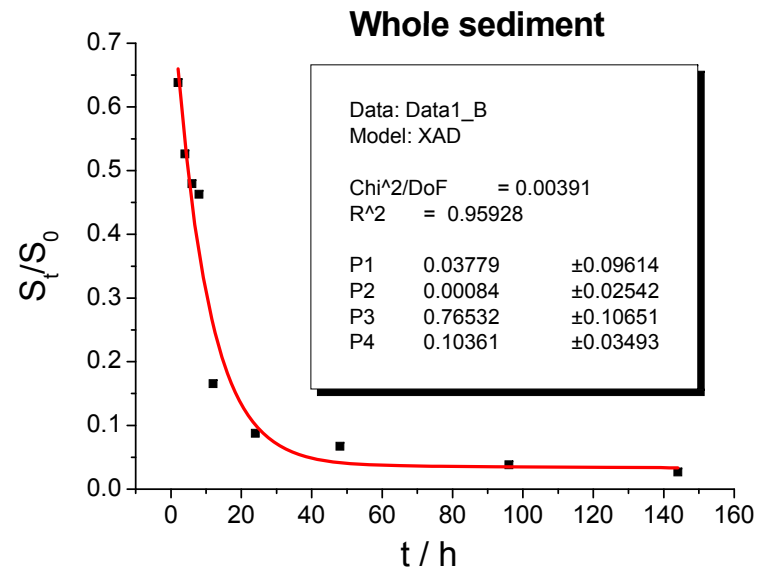
Bioakumulacija



Hemijske metode za merenje biodostupnosti organskih jedinjenja

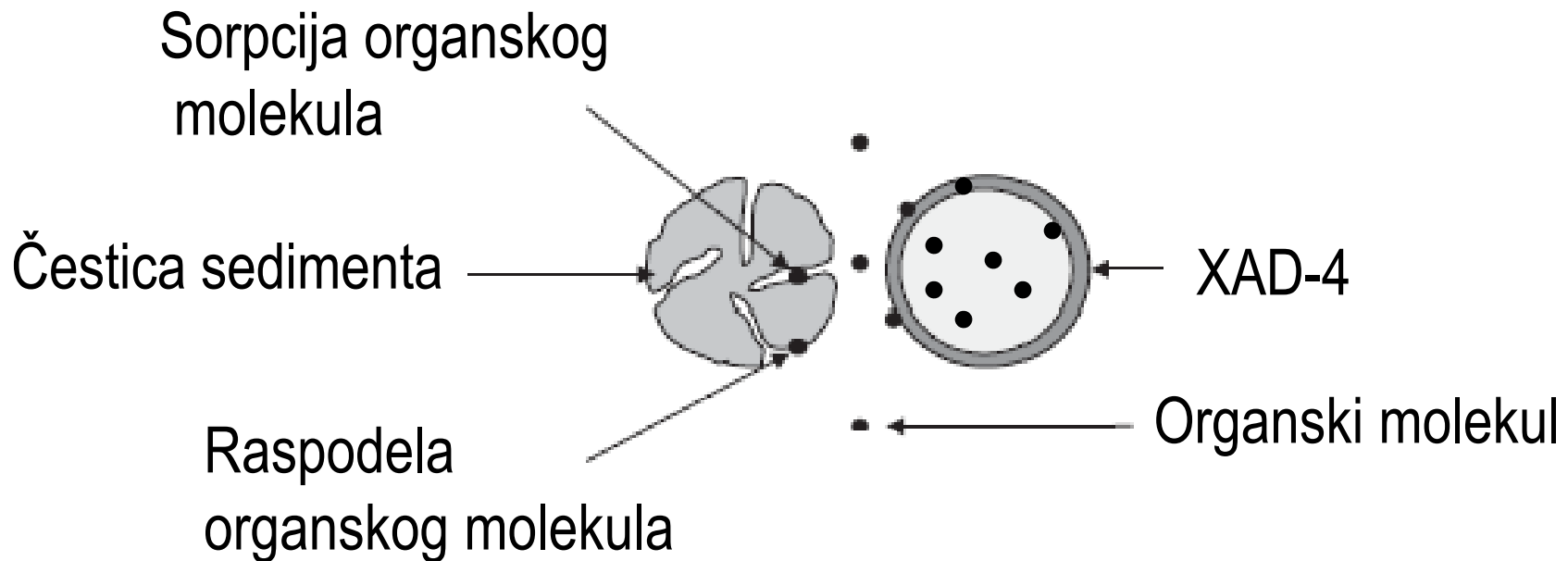
- Biodostupnost organskih jedinjenja se povezuje sa sposobnošću hidrofobnih organskih jedinjenja da se desorbuju sa čvrste faze i pređu u rastvorni oblik, pa praćenje kinetike desorpcije može dati korisne informacije za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata.

- Desorpcija organskih jedinjenja sa sedimenta je dvofazni proces: kratak period brze desorpcije praćen je mnogo dužim periodom spore desorpcije:



Ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta

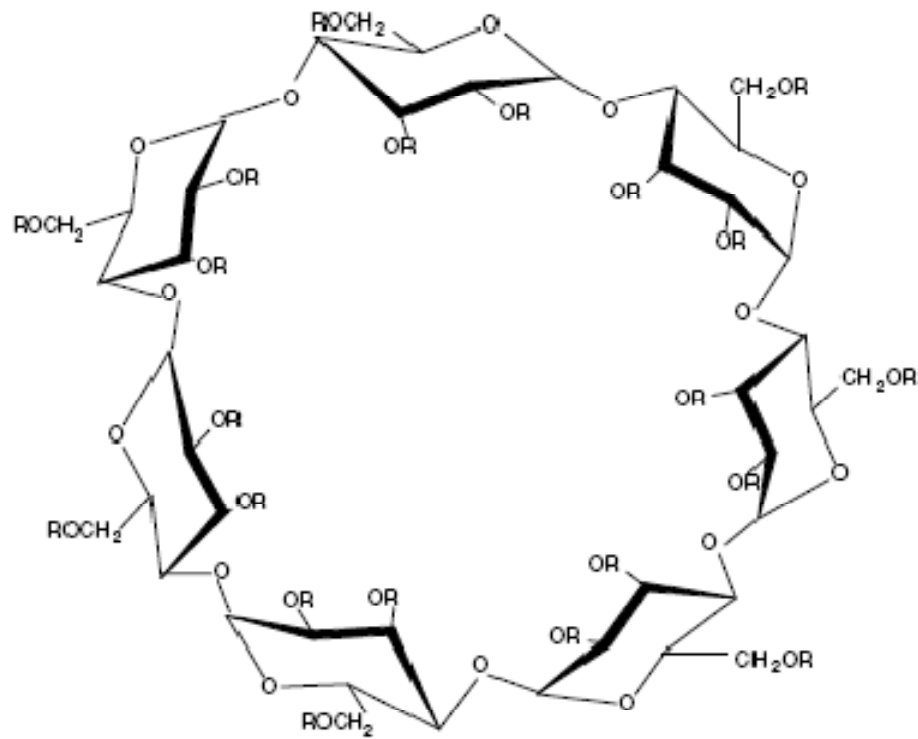
- Ekstrakcija vodene faze koja sadrži čvrsti adsorbent (Tenax, XAD-2, XAD-4)





Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Ekstrakcija rastvorom ciklodekstrina i surfaktanata



$R = CH_2CHOHCH_3$ or H

Ostale metode za merenje biodostupnosti organskih jedinjenja:

- ◆ **SPME**
- ◆ **Blage ekstrakcije organskim rastvaračima (butanol, n-propanol, etil-acetat)**
- ◆ **Superkrična ekstrakcija ugljen-dioksidom**
- ◆ **Subkrična ekstrakcija vodom – promenom temperature i pritiska menja se polarnost vode:**
 - ◆ **Na niskim temperaturama ekstrahuju se polarna jedinjenja**
 - ◆ **Na visokim temperaturama se ekstrahuju umereno polarna i nepolarna jedinjenja**
- ◆ **Oksidacija persulfatom – razaranje amorfne oblasti organske materije**
- ◆ **Desorpcija vazduhom – za volatilna jedinjenja**
- ◆ **Dijaliza**
- ◆ **Termička desorpcija**

Merenje biodostupnosti – opcije

Blage ekstrakcije
(ciklodekstrin, organski rastvarači, Tenax...)

ili

Druge blage tehnike
(npr. oksidacija persulfatom)

ili

Soxhlet, ASE, mikrotalasna ekstrakcija,...

Bolja zaštita

Bolje predviđanje

PROBLEMI I OGRANIČENJA:

- Od svih gore predstavljenih metoda za procenu biodostupnosti organskih polutanata trenutno se ekstrakcija čvrstim adsorbentom, pa i ekstrakcija ciklodekstrinima, mogu smatrati operativnim metodama. Za ostale metode, neophodna je mnogo detaljnija validacija pre njihove praktične primene.
- Metode za određivanje biodostupnosti nisu standardizovane,
- **Ovaj pristup je i dalje previše skup za rutinski monitoring.**

Preporuke SedNet za budući razvoj u oblasti upravljanja sedimentom

- SedNet je evropska mreža čiji zadatak jeste da primeni dosadašnja i razvija nova znanja u oblasti kvaliteta sedimenta i inkorporira ih u evropsku strategiju upravljanja sedimentom.
 - Kratkoročni prioriteti
 - Standardizacija osnovnih alata za procenu kvaliteta sedimenta
 - Srednjeročni i dugoročni prioriteti (rokovi preko 5 godina)
 - Integracija kvalitativnih i kvantitativnih aspekata (modelovanje)
 - Razvoj komplementarnih alata za procenu kvaliteta sedimenta
 - Značaj i uloga erozije
 - Značaj i uloga organske materije



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

HVALA NA PAŽNJI!