



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

Transport i transformacije zagađujućih materija u vodenoj sredini

Dr Jasmina Agbaba

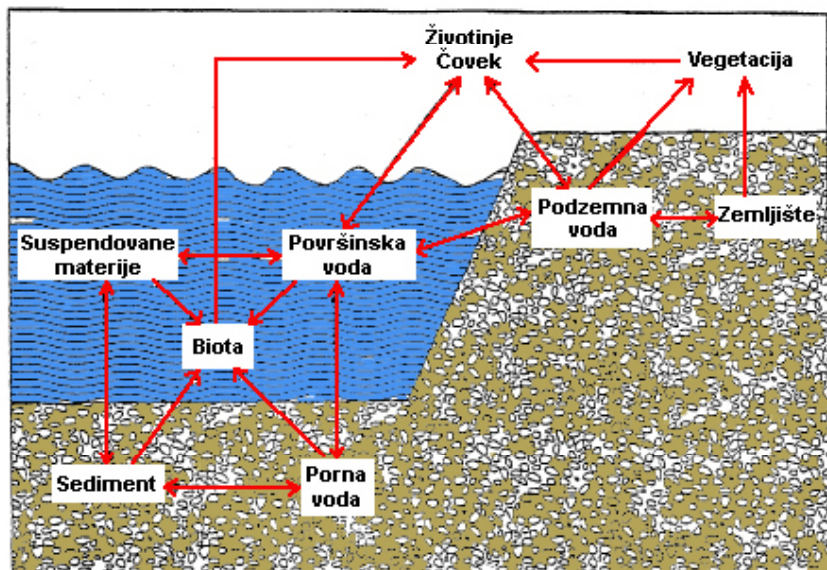
Snežana Maletić

Aleksandra Tubić

Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju



FAKTORI KOJI DEFINIŠU SUDBINU POLUTANATA U ŽIVOTNOJ SREDINI



- **Procesi raspodele supstanci u životnoj sredini**
- **Transformacija i degradacija polutanata**
 - *Perzistentnost*
 - *Toksičnost i mehanizam toksičnosti*

Transport i transformacije zagađenja u životnoj sredini uslovljeni su:

- **Fizičko-hemijskim karakteristikama polutanata**
- **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 atmosferske 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	Hemijske osobine
Veličina površine	Temperatura
Dubina	pH vrednost
Protok, stepen mešanja	E_p (za redoks parove i kiseonik)
Brzina sedimentacije	Suspendovane materije (priroda i koncentracija)
Osvetljenost u funkciji talasne dužine i dubine vode	Tvrdoća, salinitet, jonska jačina
Biološke karakterisitke	Koncentracija najznačajnijih jona
Mikrobijalne populacije i njihova aktivnost	Koncentracija rastvorenih organskih materija
Trofički status	Priroda sedimenta (uključujući i sadržaj organskog ugljenika i redoks status)
Sadržaj nutrijenata	



Najznačajniji procesi transporta i transformacija koji utiču na sudbinu polutanata 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

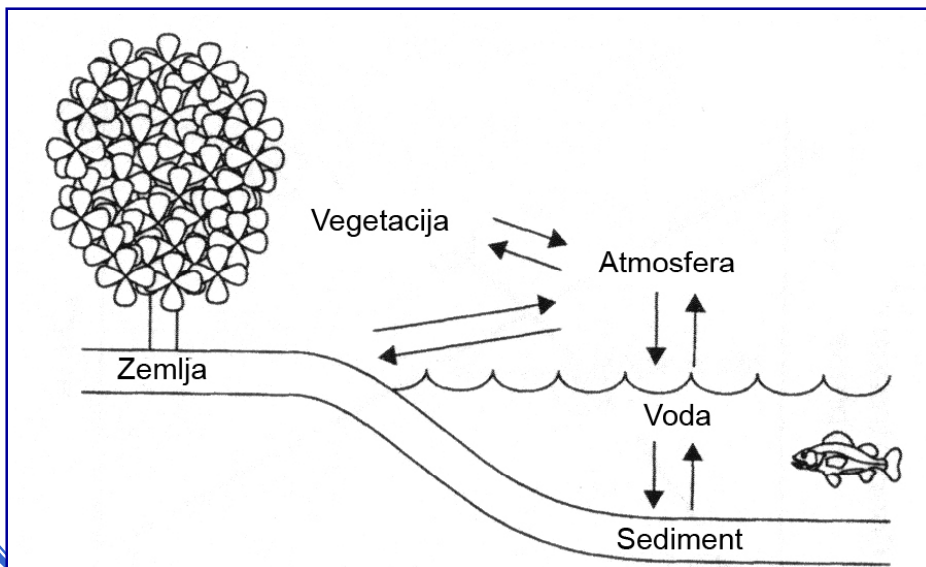
• *Biotički procesi*

- 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 hidofilnu 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 polutanata – definiše stepen usvajanja određene komponente od strane biote.

SEDIMENT / VODA

BIOTA / VODA

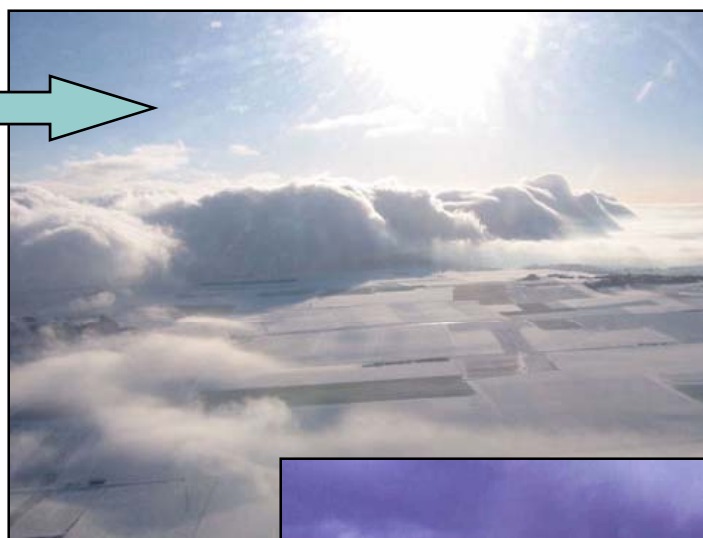




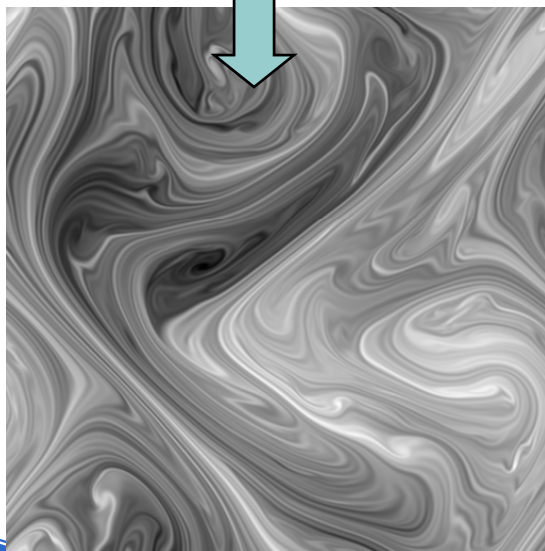
Fizički transport

Osnovni fizički procesi kojima se vrši transport polutanata od izvora

• **Advekcija**



• **Difuzija i disperzija**





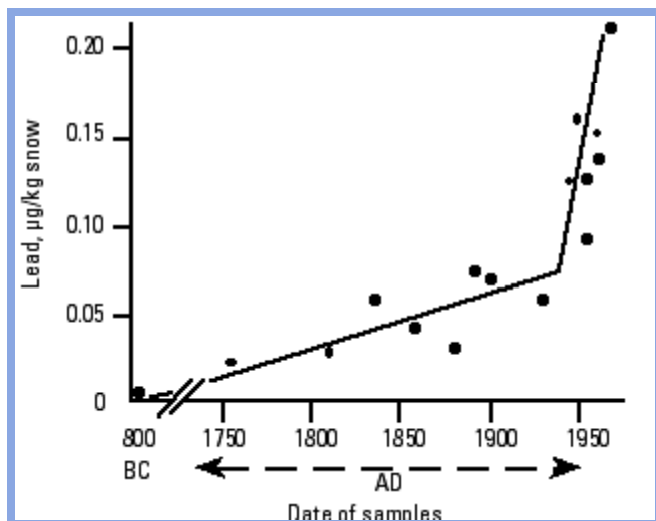
TRANSPORT I DISPERZIJA U VODENOJ FAZI - ADVEKCIJA

- 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.
- Ako se hemikalija rastvara u površinskoj vodi, osobine njenog hemijskog transporta biće identične osobinama transporta vode.
- Jedinjenja koja se ne mešaju sa vodom će ili potonuti na dno ili plutati po površini u zavisnosti od specifične težine jedinjenja.
- Iako je kvalitativno lako razumeti ovaj fenomen, kvantitativno ga je veoma teško opisati.



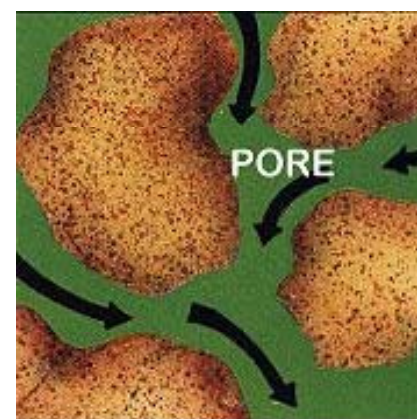


- U slučaju da polutant prelazi iz jedna faze u drugu (npr. aerosoli ili čestične materije u vodu), tada se menja smer njegovog kretanja.



Advekcija - Prenos olova na velike udaljenosti, tako da se 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 – smanjena aktuelna površina dostupna za protok vode.

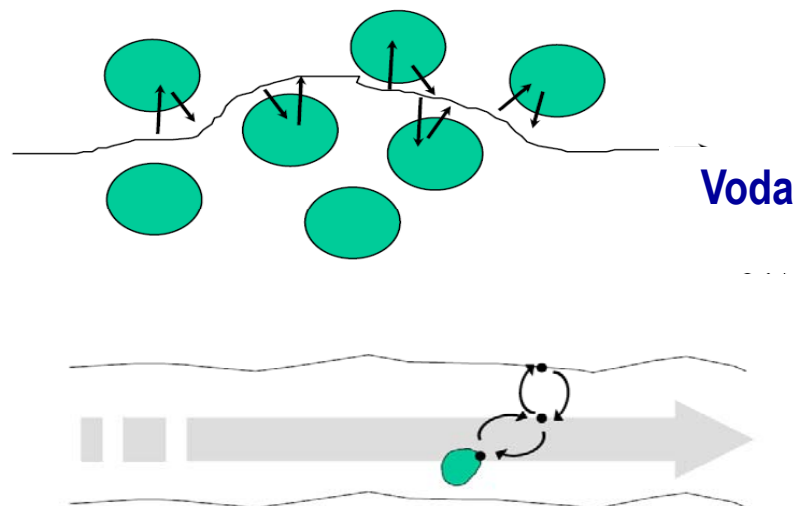




Retardacija

- Brzina kojom se neki polutant sorbuje na zemljištu/ sedimentu 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.

Polutant se adsorbuje i desorbuje



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



Uticaoj 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 zagađenja u rečnim sistemima - posebno značajno za jedinjenja koja se snažno vezuju za sediment (npr. organske komponente).



Uticaj režima protoka i sedimentacije

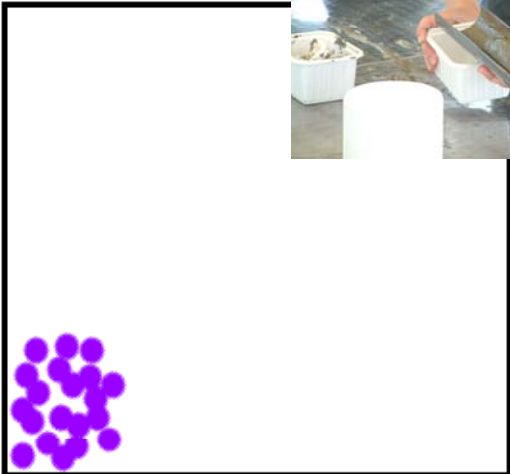
- U svakom vodotoku postoje područja u kojima dolazi do **erozije sloja sedimenta**, kao i ona u kojima se **sediment akumulira**, što u najvećoj meri *određuje protok vode*.
- Fin muljeviti sediment će imati veći sadržaj organskog ugljenika u odnosu na krupniji peskoviti sediment - **sediment finije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



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 polutanata i sedimenta** (mala hidrofobnost jedinjenja, nizak sadržaj organske materije sedimenta i dr.), **favorizuju visoke koncentracije ovih polutanata u vodenoj fazi.**



Difuzija se odvija



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

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

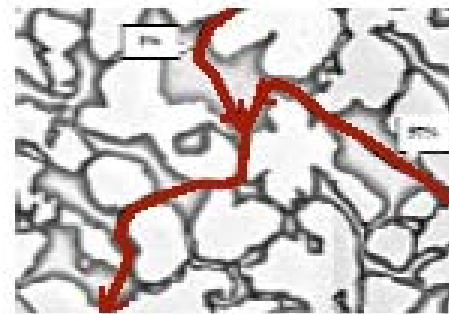
značajna za transport organskih mikropolutanata u sedimentima sa visokim sadržajem organskog C.

- 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.



DISPERZIJA

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



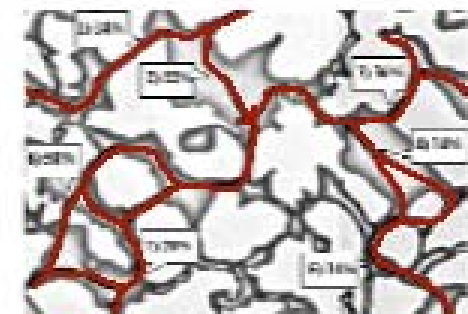
(a)
3.00 um colloid



(b)
2.00 um colloid



(c)
1.00 um colloid



(d)
0.05 um colloid



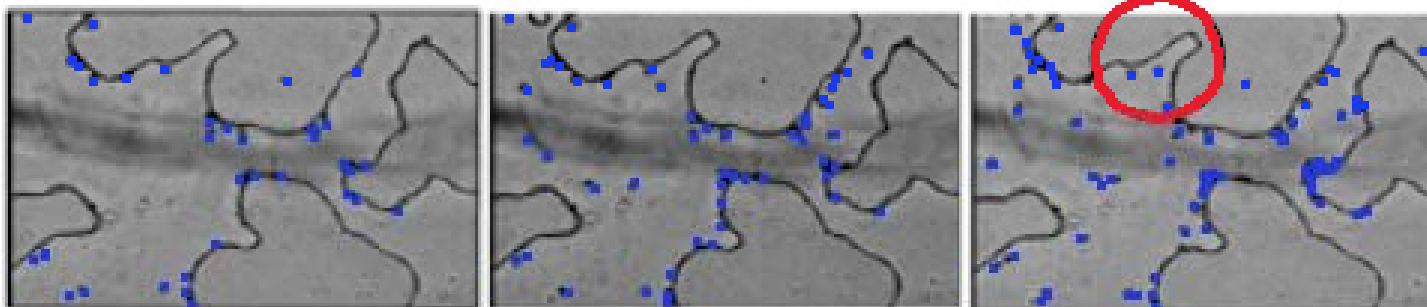


DISPERZIJA

Smer toka



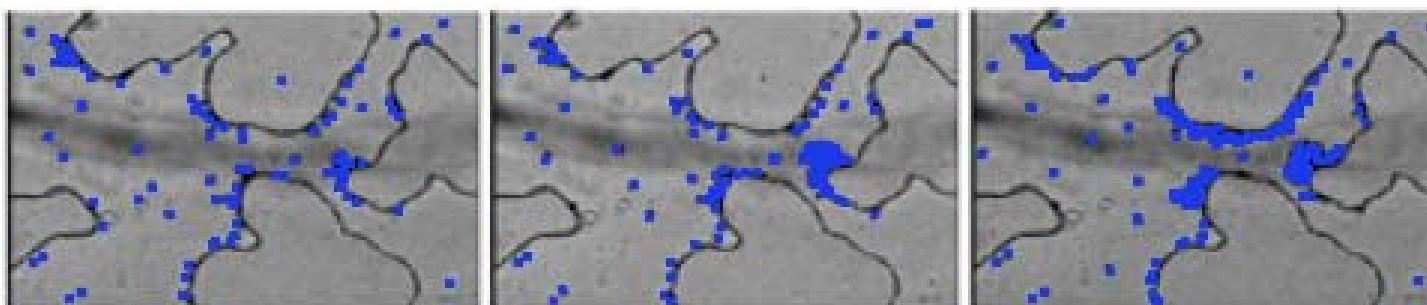
Difuzija u krajnje pore



29 min.

48 min.

1 h 06 min.



1 h 15 min.

1 h 42 min.

2 h 23 min.

Sličan efekat kao kod difuzije: najčešće se ova dva procesa i odvijaju simultano.



Uticaj bioturbacije na transport i sudbinu 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

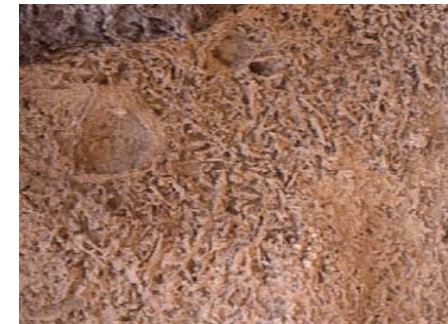
- osobine slojeva sedimenta,
- efektivnu veličinu čestica,
- distribuciju čestica po veličini i dubini,
- sadržaj vode i propustljivost,
- stabilnost sedimenta u odnosu na eroziju/resuspenziju,
- transport neorganskih rastvorenih materija kroz sediment i vodu,
- potrebu sedimenta za kiseonikom i
- redoks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





Bioturbacije utiču i na sudbinu polutanata u sistemu sediment - voda

- Bioturbacija utiče na transport čestica i rastvorenih supstanci - **povećana pokretljivosti polutanata.**
- Kako je transport hidrofobnih polutanata u sedimentu putem difuzije spor proces (zbog sorpcije) - **transport koji uključuje biogene čestice može biti važan transportni mehanizam.**



- Povećana mikrobiološka aktivnost (posledica veće koncentracije rastvorenog kiseonika usled mešanja rastvora), kao i prisustva dodatnih reaktivnih supstanci vodi povećanju biodegradabilnosti organskih polutanata.



Kada se razmatra sudbina polutanata 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?

TRANSFORMACIJE POLUTANATA

- Vreme zadržavanja nekog polutanta u životnoj sredini (**perzistentnost**), kao i **potencijal kretanja**, zavisi od njegove **molekulske stabilnosti**.
- Biohemijske karakteristike polutanta utiču na mogućnost njegove *degradacije* ili *biološke transformacije* (uključujući mikroorganizme prisutne u životnoj sredini), odnosno, mogućnost njegove *ekskrecije* ili *bioakumulacije* od strane biote.





U svakoj fazi, toksične supstance **biotičkim** i **abiotičkim transformacijama** mogu biti konvertovane u druge forme manje, neizmenjene ili pak, veće toksičnosti.



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.



Abiotički putevi transformacije ...

Hidroliza

- **kiselo ili bazno katalizovana**
- značajna za jedinjenja koja sadrže estarske, etarske ili amidne funkcionalne grupe, ali i za metale
- proizvodi hidrolize, 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.
- Iako 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 transformacije ...

Fotoliza

- Degradacija polutanata koji mogu direktno apsorbirati 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.

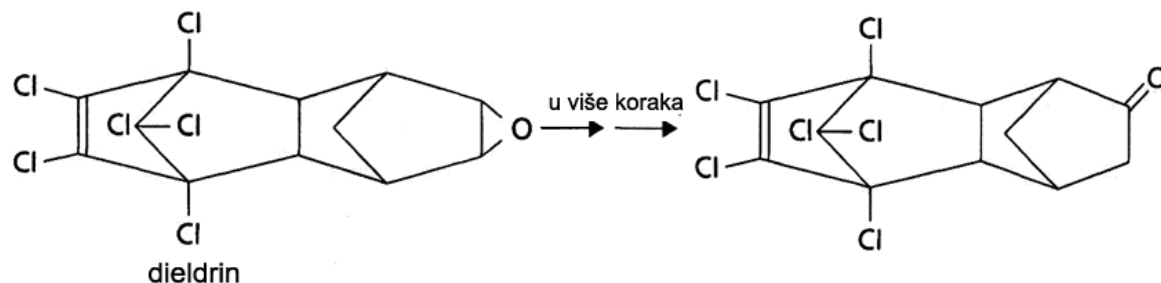
Disocijacija

- Kiseline disocijacijom daju anjone, dok 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).

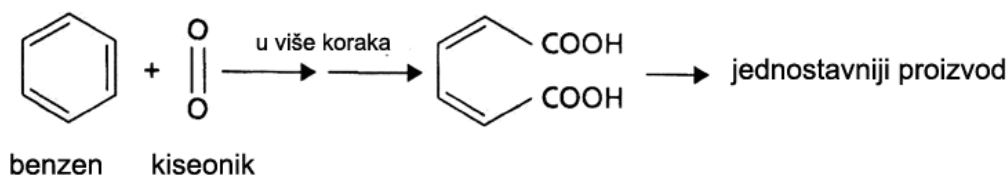


Primeri reakcija oksidacije i hidrolize kojima organski polutanti podležu u životnoj sredini

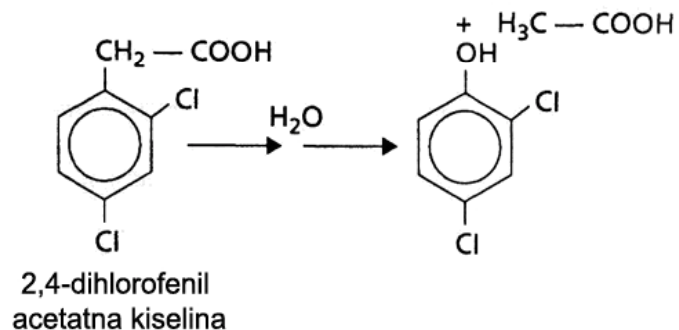
Transformacioni procesi



Transformacioni procesi



Procesi hidrolize



Kada su u pitanju lipofilne komponente, njihovi transformacioni produkti takođe su polarnije i u vodi rastvorljivije komponente, čime ove komponente lakše podležu ekskreciji i uklanjanju iz organizma



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

- *Reakcije hidrolize metalnih jona*
- *Kompleksiranje metalnih jona*

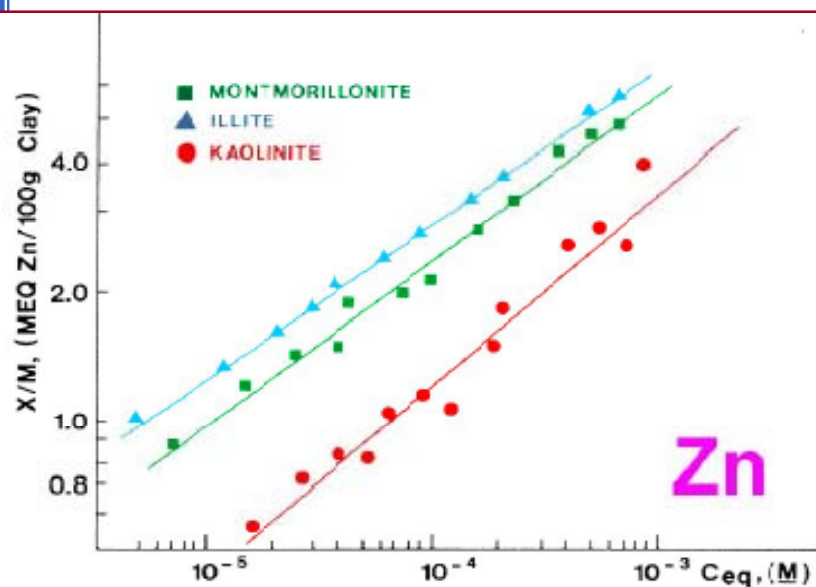


Fig. 59. Adsorption isotherms of zinc on different clay minerals. (Bourg and Filby, 1974. Proc. Int. Conf. Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems, Ottawa)
Förstner and Wittman, Metal Pollution in the Aquatic Environment

- Druga vrsta udruživanja javlja se kod koloidnih i drugih čestica (gline, 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

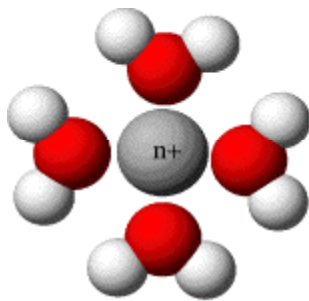
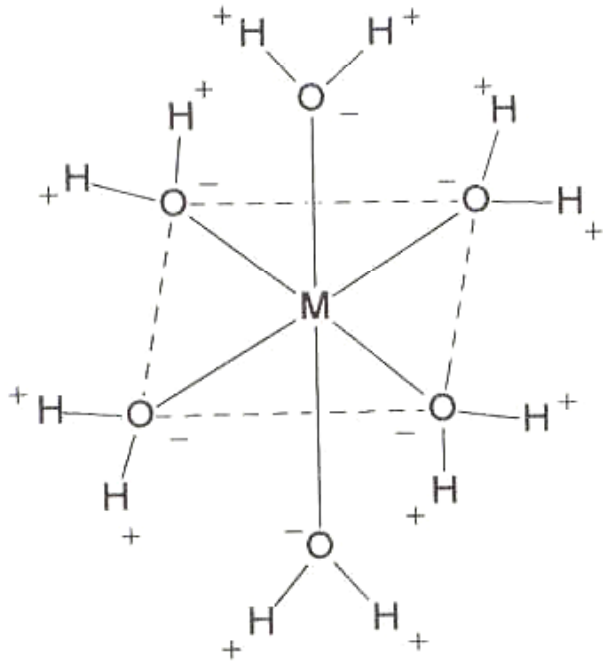
Visoko naelektrisani metalni joni (Fe^{3+} i Cr^{3+}) u vodenom rastvoru su izraženo hidrolizovani i imaju niske $pK1$ vrednosti:



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 se 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 ka *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 ⁻	
B(OH) ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Si(OH) ₄	
Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	

Značajni u anoksičnim uslovima

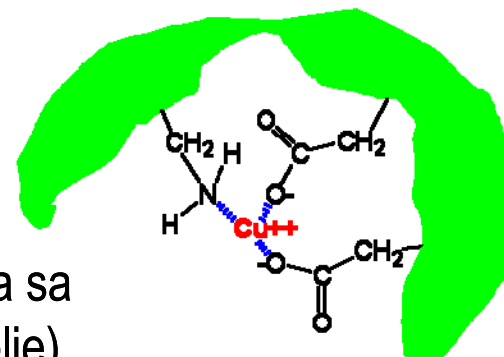
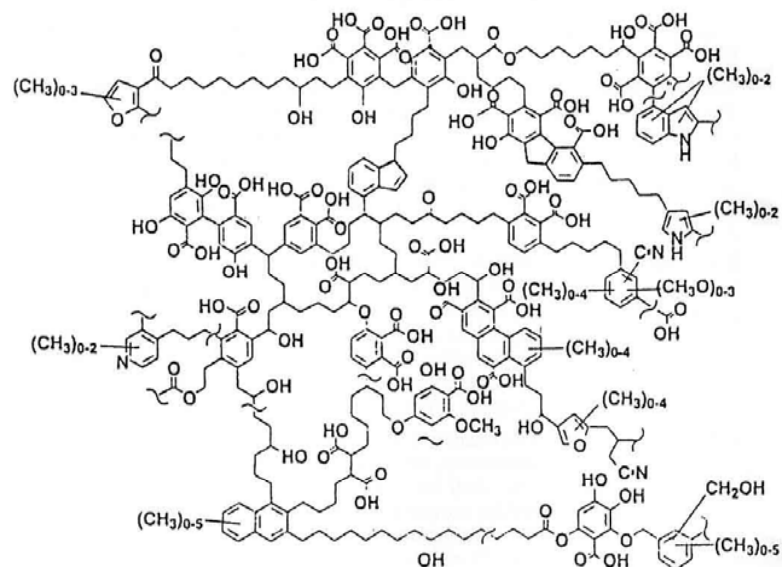


Gradi hidratisanu sferu oko katjona – utiče na biodostupnost, jer veličina i naelektrisanje hidratisanih katjona utiče na njihov prolazak kroz proteinske kanale membrane.



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).



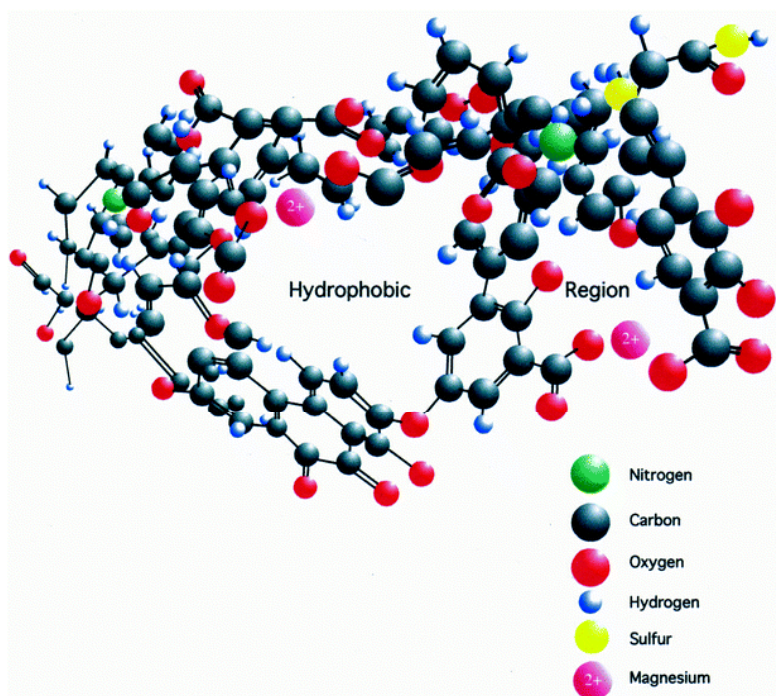
Nizom testova na akvatičnim organizmima (*Daphnia magna*, *C. dubia* itd.), utvrđeno je da u prisustvu humiskih materija dolazi do **smanjenja biodostupnosti** (sa porastom aromatičnosti HM efekat se intenzivira).

- Međutim, zaštitni efekat HM od toksičnosti metala nije univerzalan – uočeni su i negativni efekti 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.*

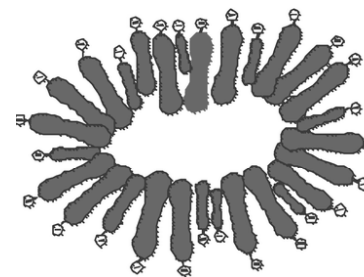


Osim toga, ovaj zaštitni mehanizam za određene metale (Cd, Zn), eliminiše se kada su u sistemu prisutni Ca i Mg:

- 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.





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).



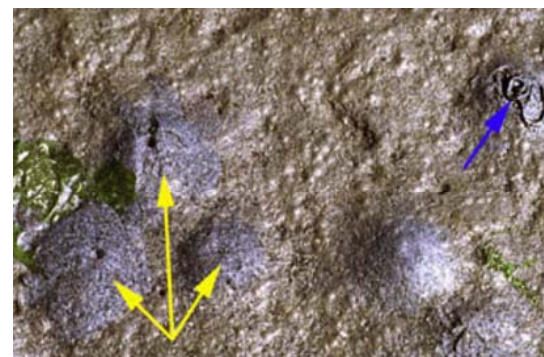
U oksidovanom sedimentu (oksičnim uslovima), metali mogu biti adsorbovani na česticama gline, oksidima gvožđa, mangana i aluminijuma (koji prekrivaju površinu čestica gline) ili rastvorenim i čestičnim organskim materijama.

- **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.**



Abiotičke reakcije mogu učiniti toksične supstance više ili manje dostupnim za dalju biotičku transformaciju - **BIOTRANSFORMACIJU**

- **Direktna biotransformacija**
 - Transformacija kontaminanta u direktnoj je vezi sa fiziološkim procesima – oksidacija, redukcija komponenti, reakcije ko-metabolizma
- **Indirektna biotransformacija**
 - Organizmi proizvode krajnje produkte koji utiču na transformisanje kontaminanta – npr. precipitacija metala sulfidima.

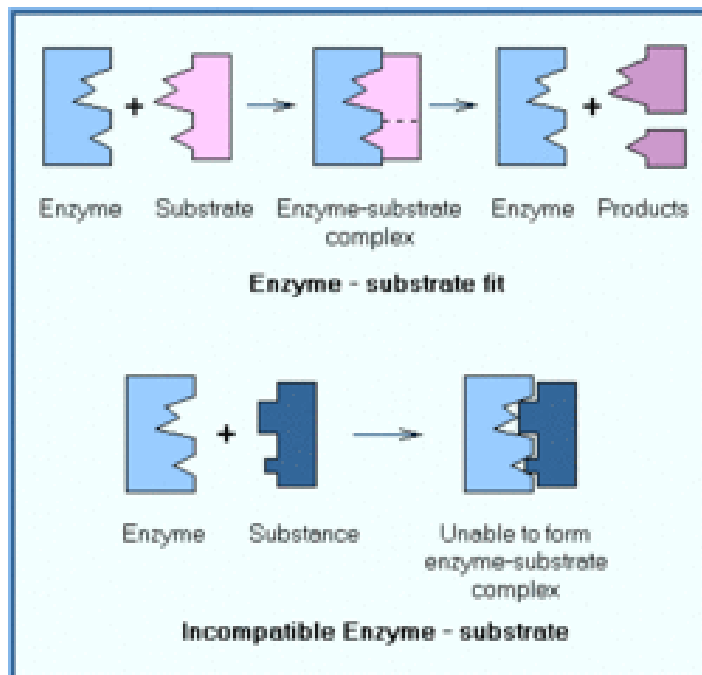


Biološka aktivnost na površini sedimenta

Kao i abiotički procesi, bitransformacioni procesi se u životnoj sredini odvijaju kontinualno i simultano

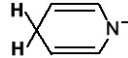


- Ove reakcije su enzimski posredovane, za razliku od čisto nemetaboličkih hemijskih i fotohemijskih reakcija koje se javljaju u vodi.
- isti biohemijski procesi metabolizma pronađeni su kod mikroorganizama, biljaka i životinja.



- Metaboličke reakcije su primarno enzimске, gde je kofaktor odgovoran za osnovne hemijske reakcije, dok proteinski deo molekula uslovljava specifičnost reakcije.

Glavne biotransformacione reakcije

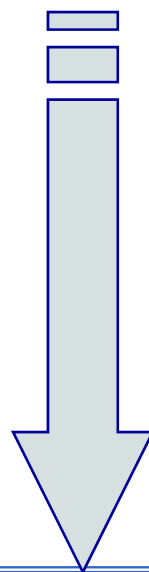
Tip	Reakcija	Tipičan enzim	Kofaktor	Reaktant
Oksidacija	$C-C \rightarrow C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} C$	Aldrin epoksidaza	NADPH	FeO_3^+
Redukcija	$-NO_2 \rightarrow -NH_2$	Nitro reduktaza	NADPH	
Dehidro-hlorinacija	$-CH-CCl \rightarrow C=C$	DDT dehidrohlorinaza	GSH	$HS-CH_2CH$
Hidroliza	$-COOR \rightarrow -COOH$	Lipaza	Serin	$HO-CH_2CH$
Acilacija	$-NH_2 \rightarrow -NHCOR$	Arilamin aciltransferaza	Acil CoA	$-CH_2S-COR$
Metilacija	$-OH \rightarrow -OCH_3$	O-Metiltransferaza	SAM	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3S-CH_2- \\ + \end{array}$
Glikoksidacija	$R-OH \rightarrow R-OX$	UDP transglukuronilaza	UDPGA	$X-O-PPU$
Sulfacija	$R-OH \rightarrow R-OSO_3^-$	Sulfotransferaza	PAPS	$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ O-S-OPA \\ \downarrow \\ O \end{array}$

GSH – glutation, P - fosfat, X - šećer, U – uridin, SAM – S-adenozilmetionin, PAPS – 3'-fosfoadenozin-5'-fosfosulfat, A – adenzil



- Biotransformacije posredovane biljkama i životinjama utiču na sadržaj toksičnih supstanci u životnoj sredini.
- Ipak, za većinu polutanata (a naročito organske polutante) u vodenoj sredini, **ovaj efekat nije toliko značajan u poređenju sa mikrobiološkom transformacijom.**
- 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:

- *mikrobiološki 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* – mikrobiološke 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.



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).

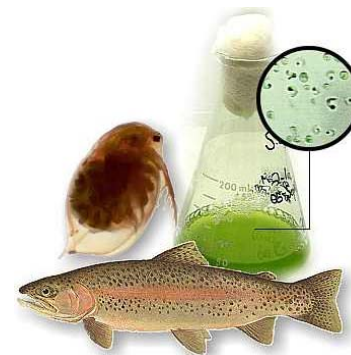
Mikrobiološka oksidacija jedan od najznačajnijih puteva biotransformacije u blizini površine, dok proces redukcije preovladava u sedimentu.



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 O₂,
- ◆ sadržaj nutrijenata,
- ◆ sličnost jedinjenja sa drugim izvorima hrane,
- ◆ predhodna izloženost jedinjenju ili sličnom izvoru hrane,
- ◆ uslovi životne sredine - kontrolišu izgled mikrobijalne populacije.





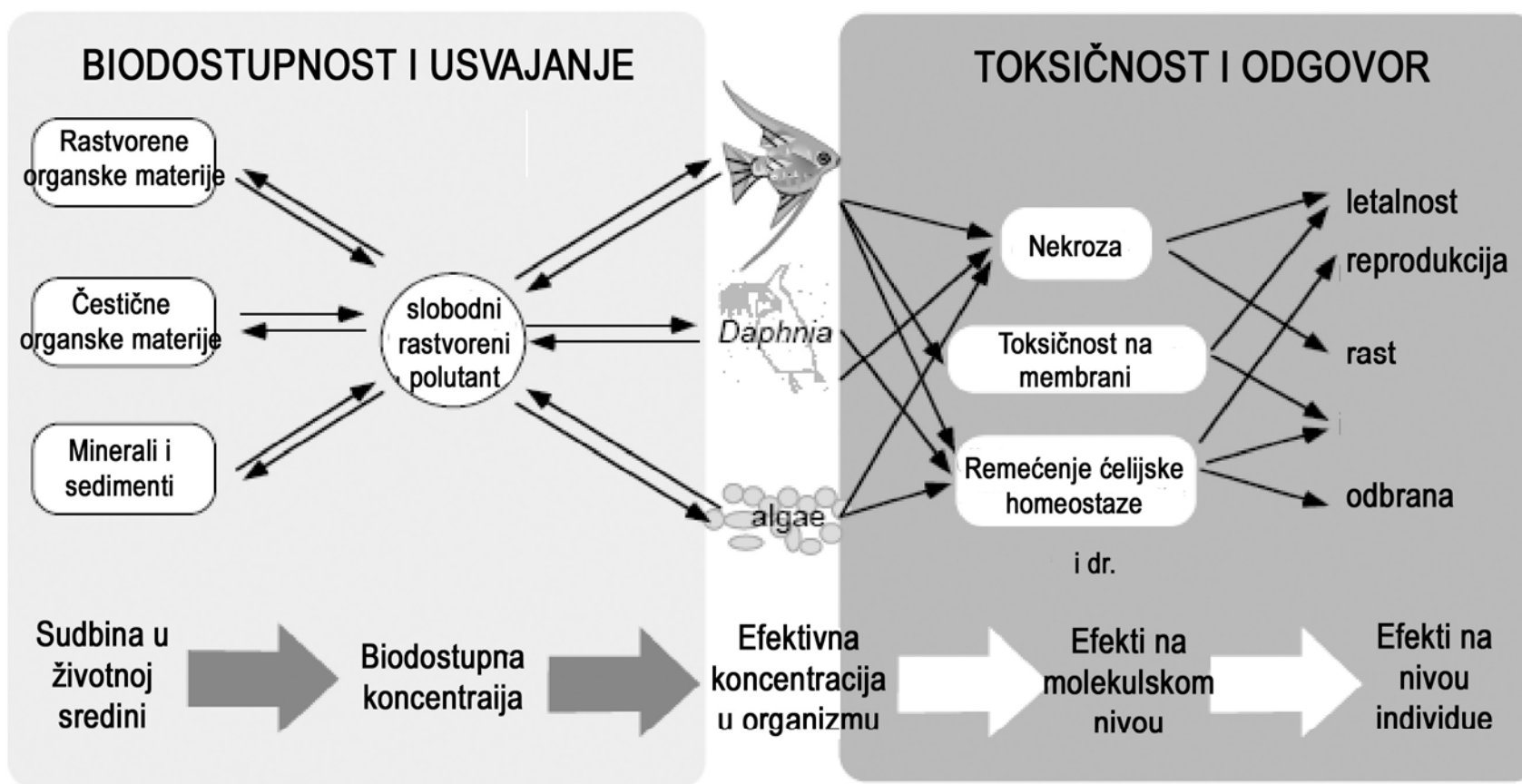
Koncentracija dostupnog jedinjenja je, takođe važan faktor

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



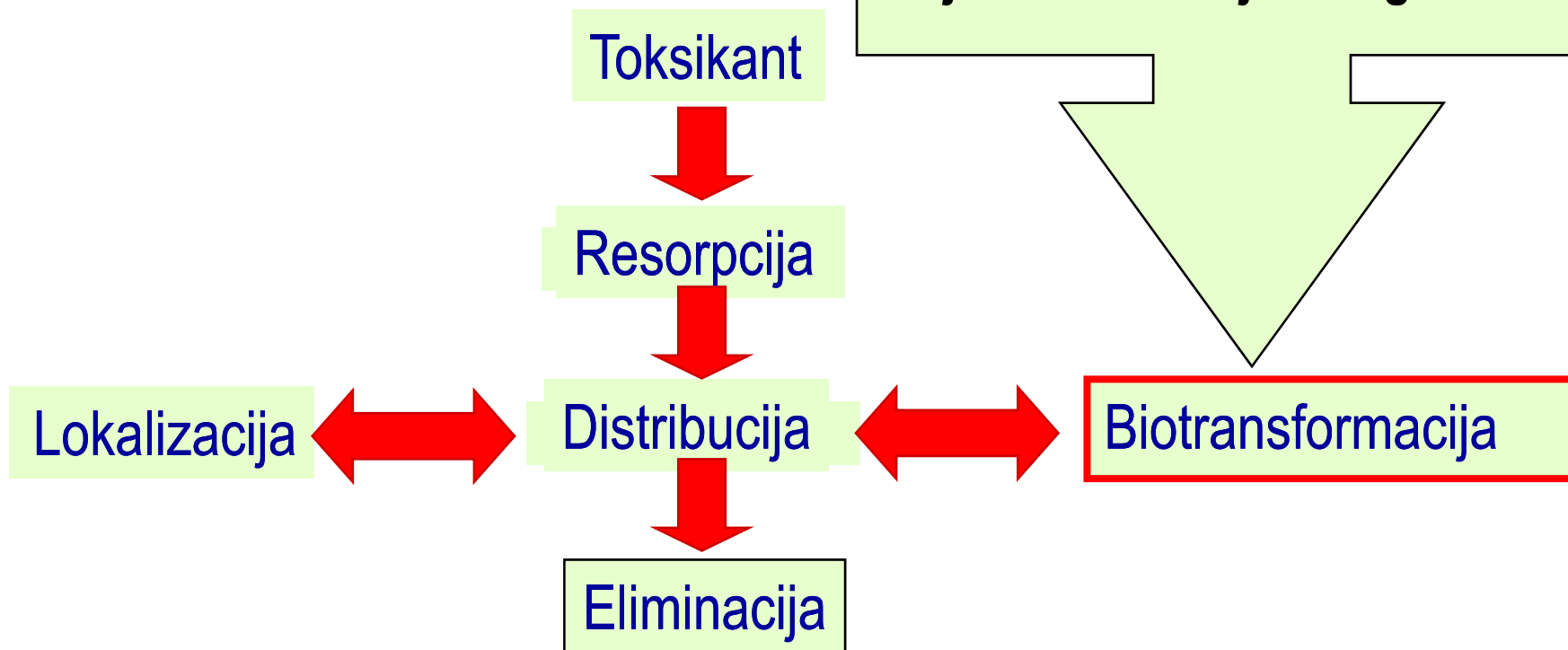


Veza između sudbine polutanta u životnoj sredini i toksičnog efekta koji on ispoljava nad određenim organizmom



TOKSIKOKINETIKA

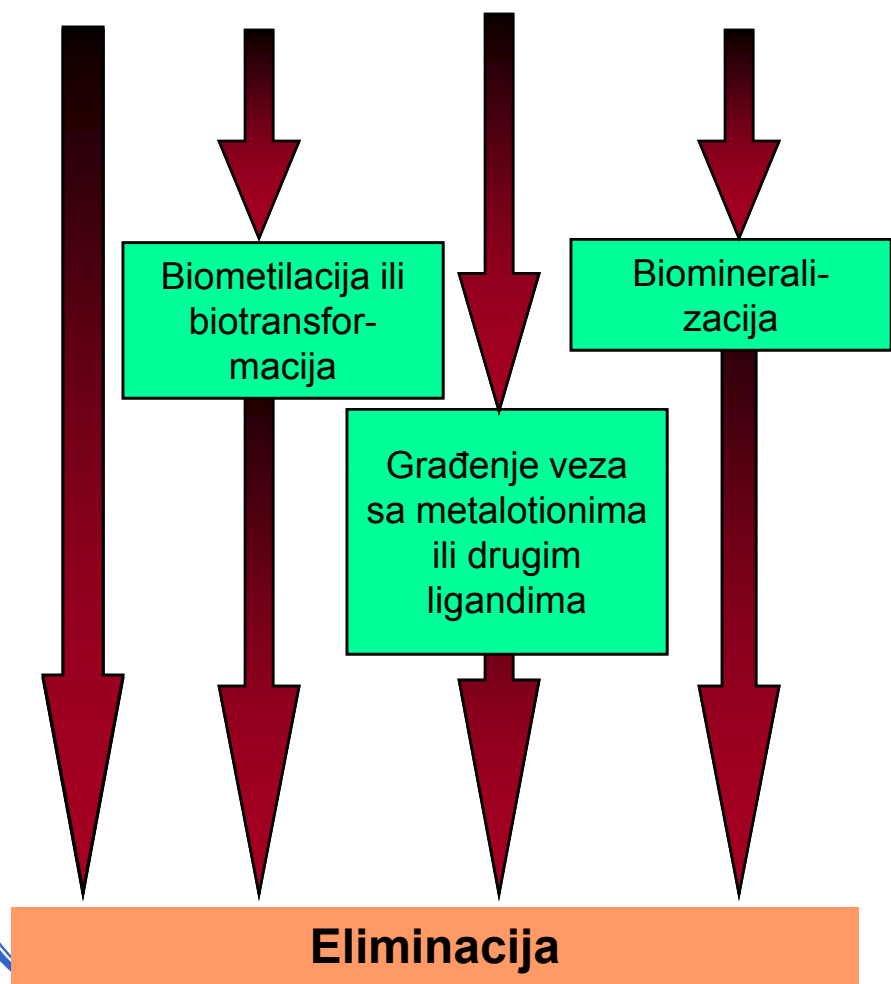
Toksična supstanca koja uđe u organizam na bilo koji način podleže **biohemijskim transformacijama** koje mogu smanjiti ili povećati njenu toksičnost, uticati na njenu sposobnost da prolazi kroz ćelijske membrane ili uticati na mogućnost njene eliminacije iz organizma.





Opšti mehanizmi biotransformacije i detoksikacije neorganskih kontaminanata

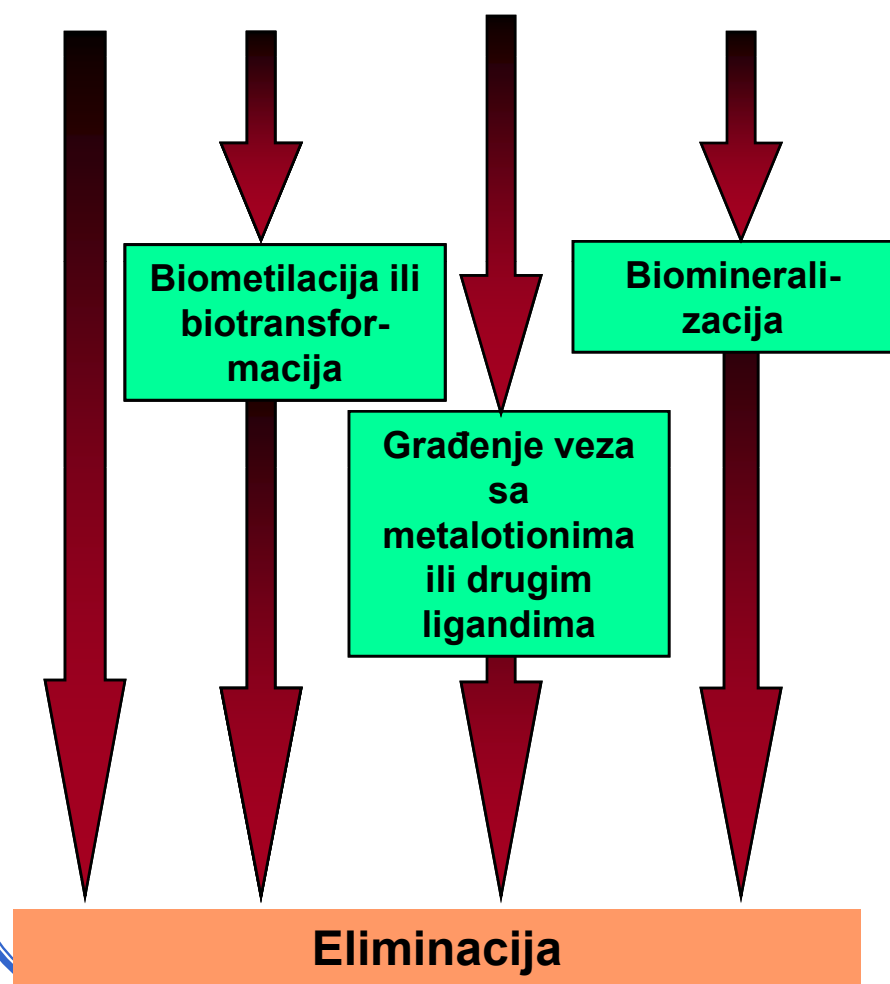
Metali ili metaloidi



- 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 asociране 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.



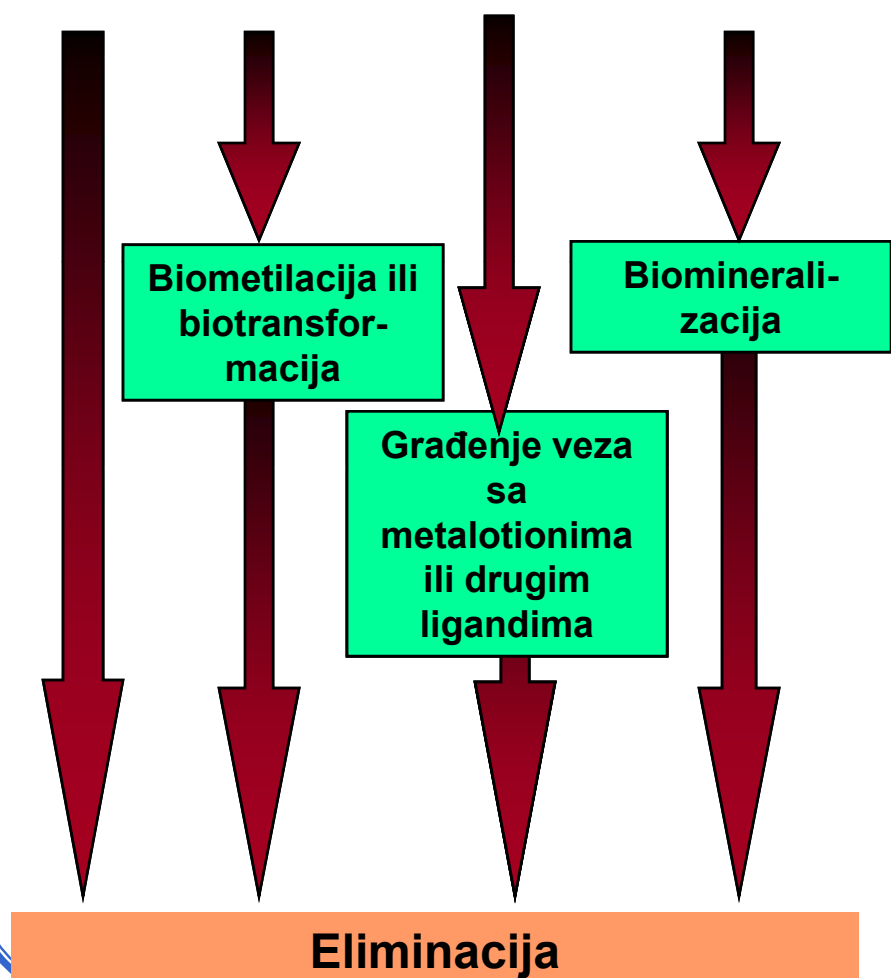
Metali ili metaloidi



- 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.



Metali ili metaloidi



- Metali mogu takođe, biti vezani i izolovani od mesta toksičnog dejstva **metalotionima** i **drugim molekulima slične funkcije**.

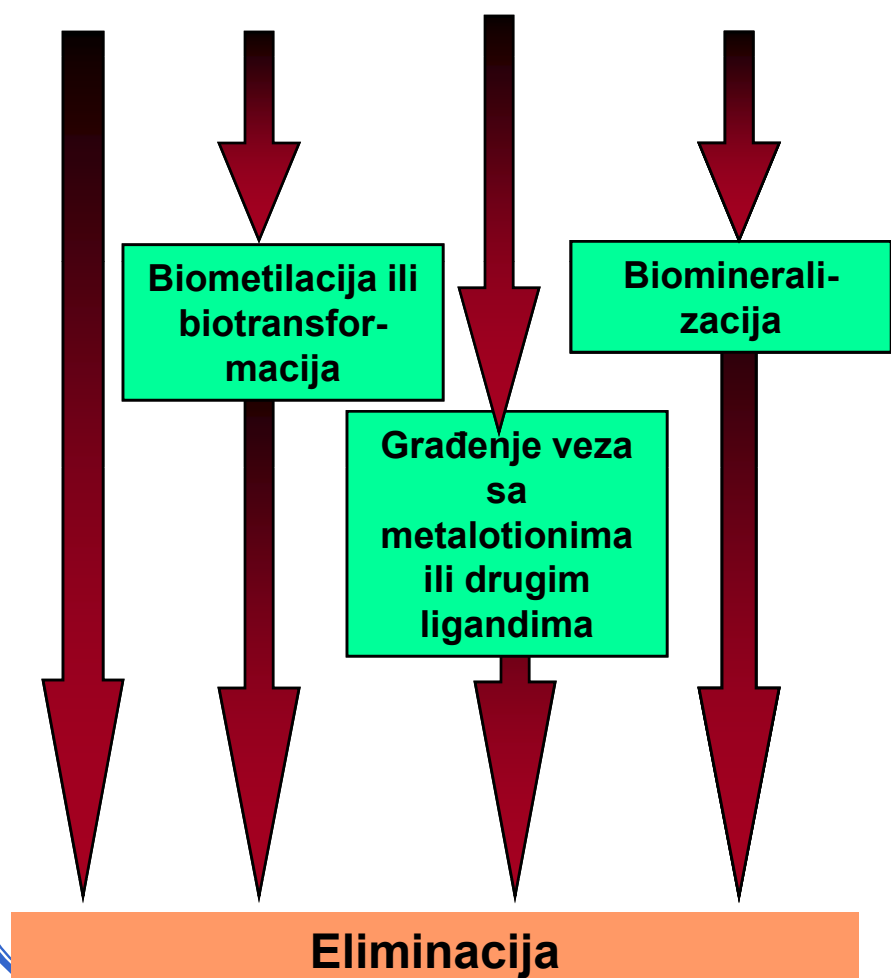
- Metalotionein** – klasa relativno malih proteina kod kojih 25-30% ukupnih aminokiselina čini sumporom bogat **cistein** - poseduje kapacitet da veže 6-7 atoma metala po molekulu.

 - 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.



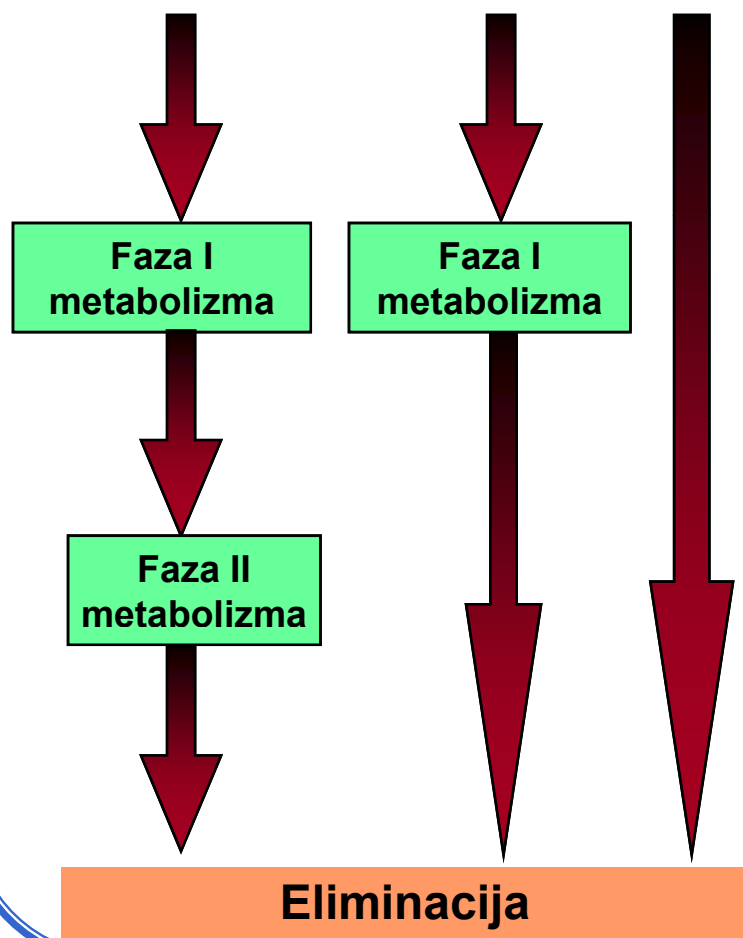
Metali ili metaloidi



- 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 izloveni inkorporacijom u granule ili koncentrisanjem u strukturalna tkiva.
- Metal-tolerantni organizmi mogu akumulirati koncentracije metala **2-3 puta više** od normalnih.



Opšti mehanizmi biotransformacije i detoksikacije organskih kontaminanata



- Kada su u pitanju organski polutanti, kod većine organizama njihova detoksikacija, odnosno biotransformacija se obično ostvaruje putem **dve sekvencijalne faze** poznate kao **transformacije**
 - **Faze I i**
 - **Faze II.**
- Mnoge komponente uzastopno podležu reakcijama Faze I i Faze II, dok druge podležu samo nekoj od njih.



Biotransformacija (metabolizam)



Formiranje metabolita rastvorljivog u vodi (hidrosolubiln) koji se lakše izlučuje iz organizma (žuč, urin).

Faza I



- toksikant menja svoju hemijsku prirodu
- Uvođenje polarnih reaktivnih grupa (-OH, -COOH, -NH₂, SH i dr.),
- oksidacija, redukcija i hidroliza.

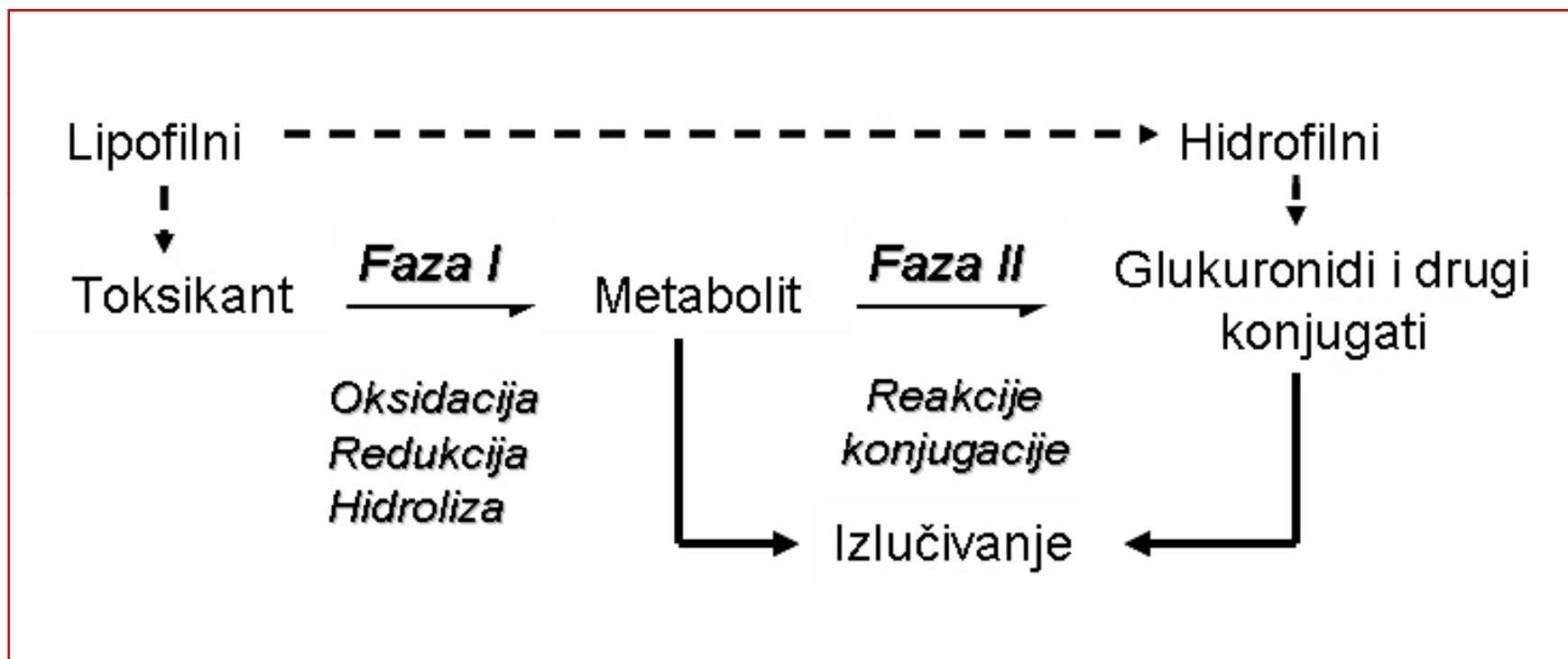
Faza II (konjugacija)



- Vezivanje metabolita sa endogenim supstratima (glukuronskom kiselinom, sulfatima, sirćetnom kiselinom, nekim aminokiselinama, i dr.)
- nastaju više polarizovani molekuli rastvorljiviji u vodi i lakše se izlučuju iz organizma.



Metabolizam - biotransformacije

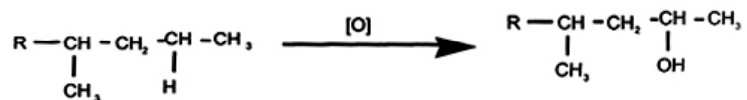


Redosled reakcija pri procesu biotransformacije mikropolutanata

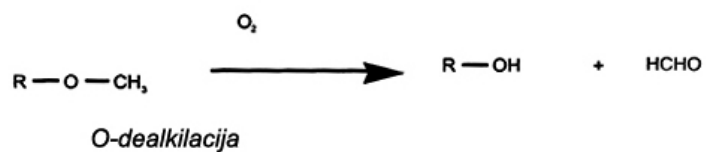
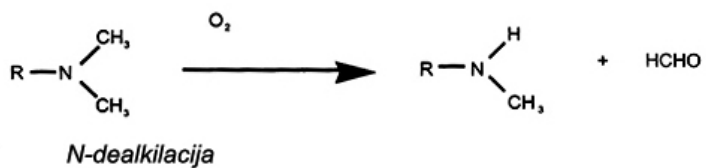
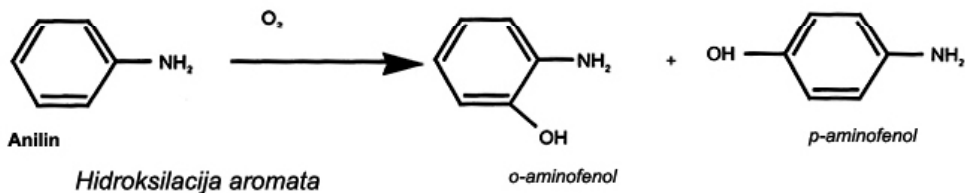


Reakcije I faze

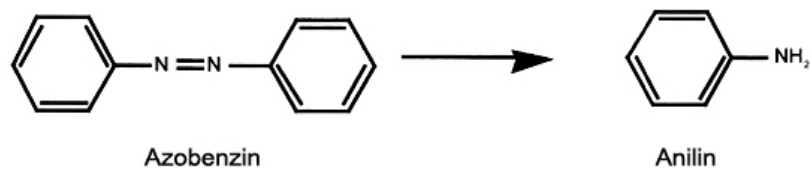
Oksidacija



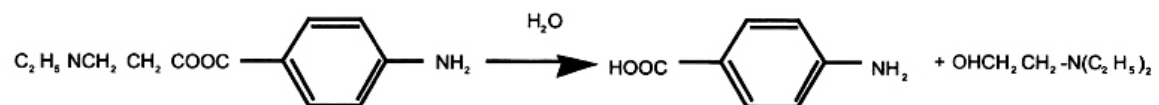
Oksidacija bočnog lanca



Redukcija



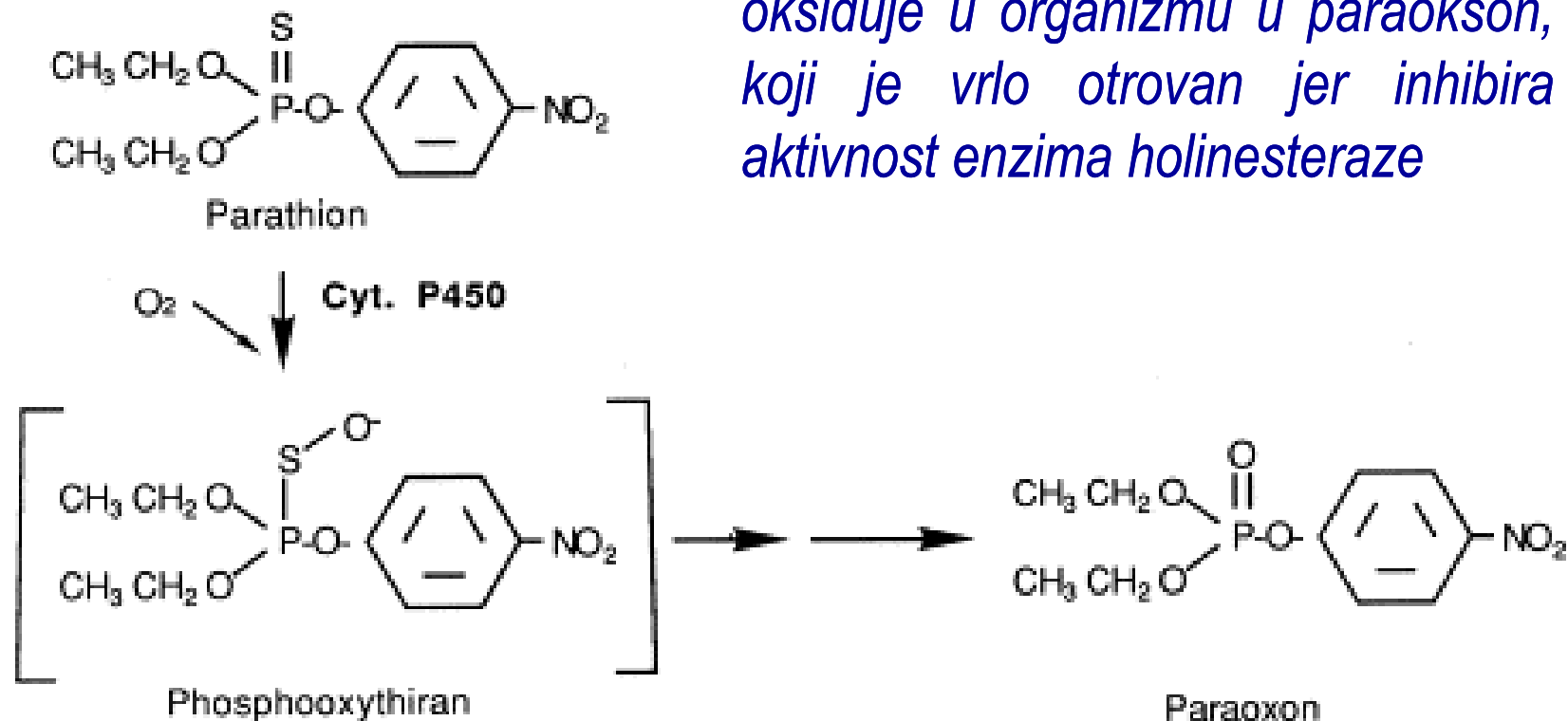
Hidroliza





U izvesnim slučajevima u toku biotransformacije (Faza I i Faza II) se iz relativno neaktivne supstance formira vrlo toksično jedinjenje.

Primer - insekticid paratiom se oksiduje u organizmu u paraokson, koji je vrlo otrovan jer inhibira aktivnost enzima holinesteraze





Toksikodinamička faza

- Obuhvata interakciju toksikanta na mestu receptora, i kao posledicu toga indukovani toksičan efekat.
- Ova faza obuhvata vreme trajanja biološkog odgovora od momenta kada agens dospeva do mesta toksičnog delovanja u organizmu izazivajući efekat prilikom interakcije sa receptorima.
- Efekat može biti manifestovan bilo gde u organizmu, a posledice takvog dejstva mogu se reflektovati kroz ***inhibiciju oksidativnog metabolizma i centralni nervni sistem ili pak, interakciju sa nukleinskim kiselinama rezultujući karcinogenezom ili oštećenjem reproduktivnog sistema.***



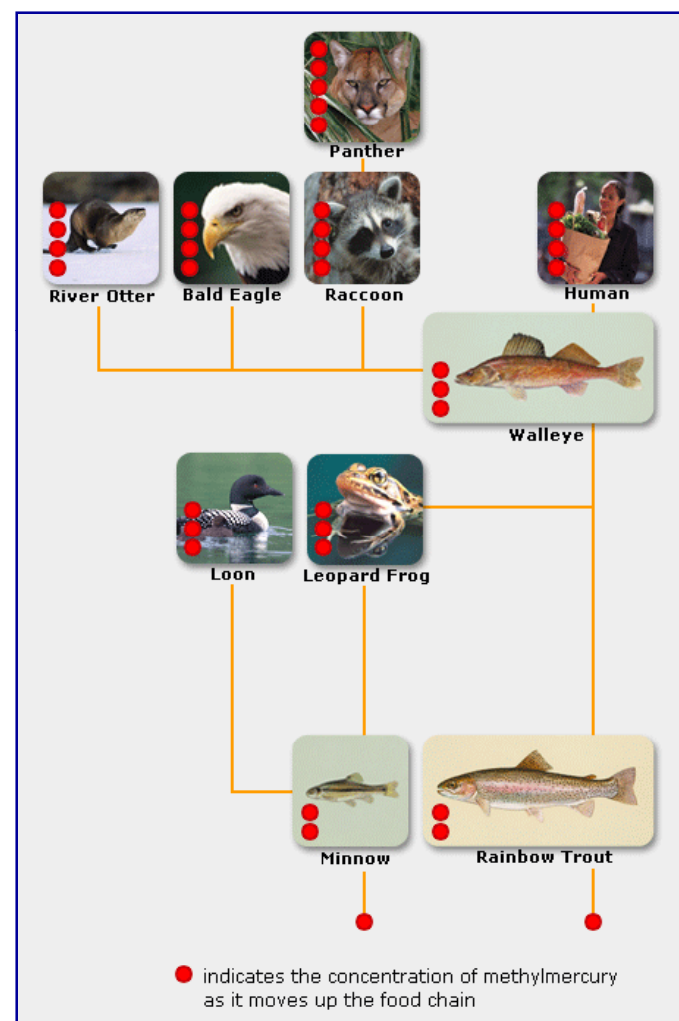
- Iako precizan mehanizam kojim pojedinačno svaki od mnogih polutanata ispoljava toksičnost tek treba da se razjasni, postoje četiri osnovna mehanizma:
- **narušavanje ili destrukcija ćelijske strukture** – polutant prouzrokuje strukturne ćelijske promene koje dalje rezultuju oštećenjem tkiva;
- **direktna hemijska reakcija sa ćelijskih konstituentima** – polutant može graditi komplekse sa ćelijskim konstituentima i narušiti funkciju ćelije;
- **uticaj na enzime** – polutant može stupiti u interakciju sa aktivnim centrom enzima i na taj način ga inaktivirati, inhibirati dejstvo enzima inaktivacijom uključenog kofaktora, stupiti u kompeticiju sa kofaktorom ka aktivnom centru i na taj način inaktivirati enzim ili inhibirati aktivaciju enzima svojim metaboličkim produktom ("letalna sinteza"); i
- **inicijacija sekundarnih procesa** – prisustvo polutanta u organizmu može rezultovati oslobađanjem određenih supstanci u cilju odbrane organizma, a koje rezultuju oštećenjem ćelija.



Bioakumulacija / biokoncentracija

U zavisnosti od hemijskih karakteristika toksičnih komponenti i tipa tkiva, određeni polutanti mogu imati izraženi afinitet ka određenim tkivima ili organima.

Ovakvi **hemijski afiniteti** dovode do **depozicije i lokalizacije toksičnih komponenti** u određenim, ciljnim organima, koja ne moraju obavezno da budu i mesta njegovog toksičnog dejstva. (olovo koje se primarno skladišti u kostima, svoje toksično dejstvo ispoljava uglavnom na mekim tkivima u organizmu).





U slučaju kada mesto skladištenja (deponovanja) nije ujedno i mesto toksičnog dejstva, selektivna sekvestracija može biti odbrambeni mehanizam, obzirom da štetan efekat prouzrokuju samo oni oblici polutanata ili njihovih metabolita, koji mogu slobodno da cirkulišu organizmom.



- *Skladištenje toksičnih supstanci, naročito kod životinja, vrši se u inertna tkiva kao što su masno tkivo, zubi, kosa i rogovi.*
- *Kod biljaka toksične komponente mogu biti deponovane u vakuolama, lišću i dr.*



- 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:



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.*



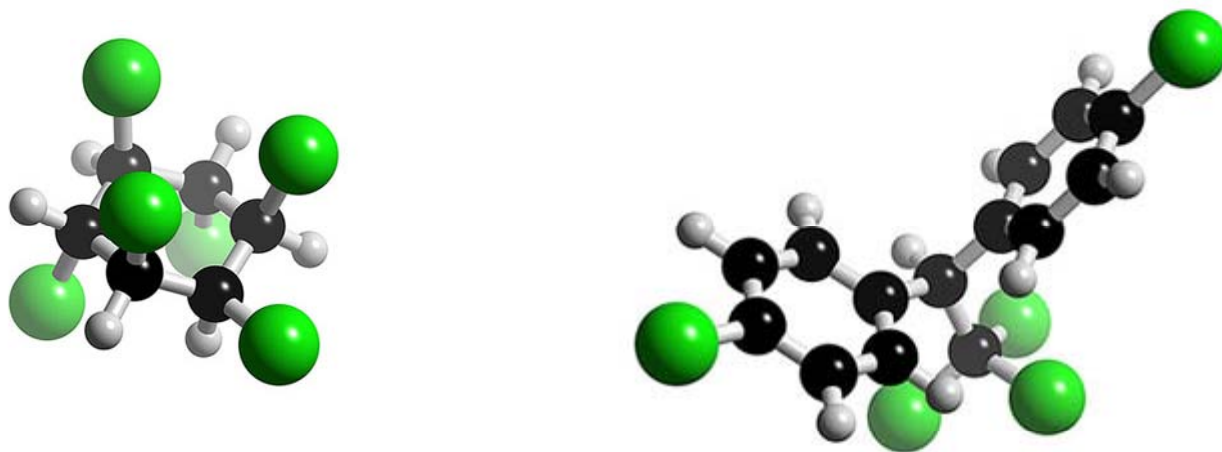
Prenos lancem ishrane - biomagnifikacija



- Organizmi koji se hrane filtrirajući vodu, akumuliraju u tkivu visoke koncentracije polutanata, koje se delom prenose predatorskim organizmima.
- Sediment i detritus obično sadrže najveće koncentracije polutanata u zagađenom sistemu - životinje koje se njima hrane akumuliraju veće koncentracije 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 polutanata, kao i**
- Trofična pozicija organizma – mesto u lancu ishrane.



- U cilju boljeg razumevanja sudbine polutanata u životnoj sredini neophodno je proučiti transportne i transformacione procese za čitav niz grupa polutanata ako ne i za svaki polutant.
- Ovo je posebno izraženo kada su u pitanju organski polutanti koje karakteriše velika raznovrsnost u pogledu strukture i fizičko-hemijskih karakteristika (molekulska stabilnost).



HVALA NA PAŽNJI!