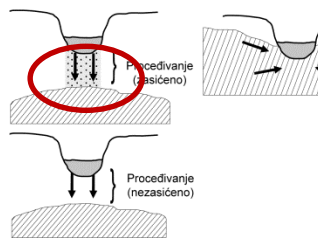
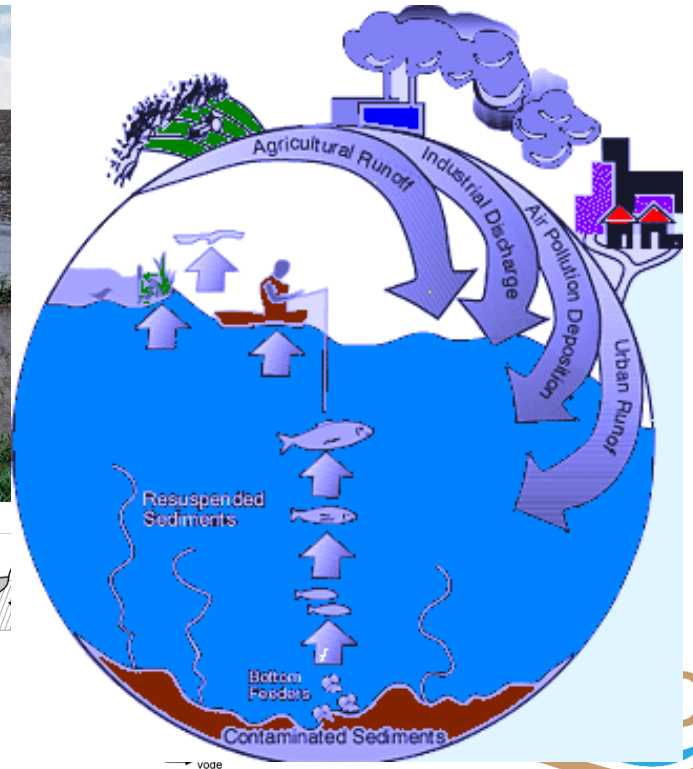


# UTICAJ SEDIMENTA NA MOGUĆNOST KORIŠĆENJA VODE KAO RESURSA

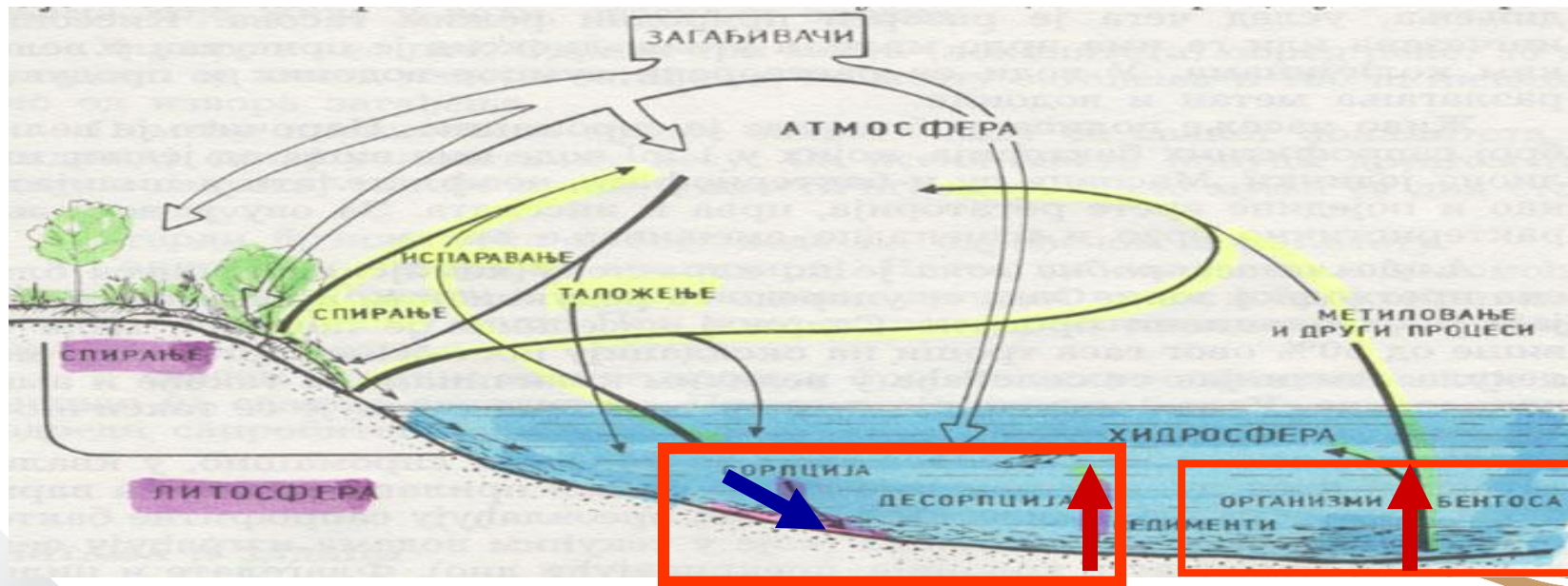
# UTICAJ SEDIMENTA NA KVALITET IZVORIŠTA VODE ZA VODOSNABDEVANJE



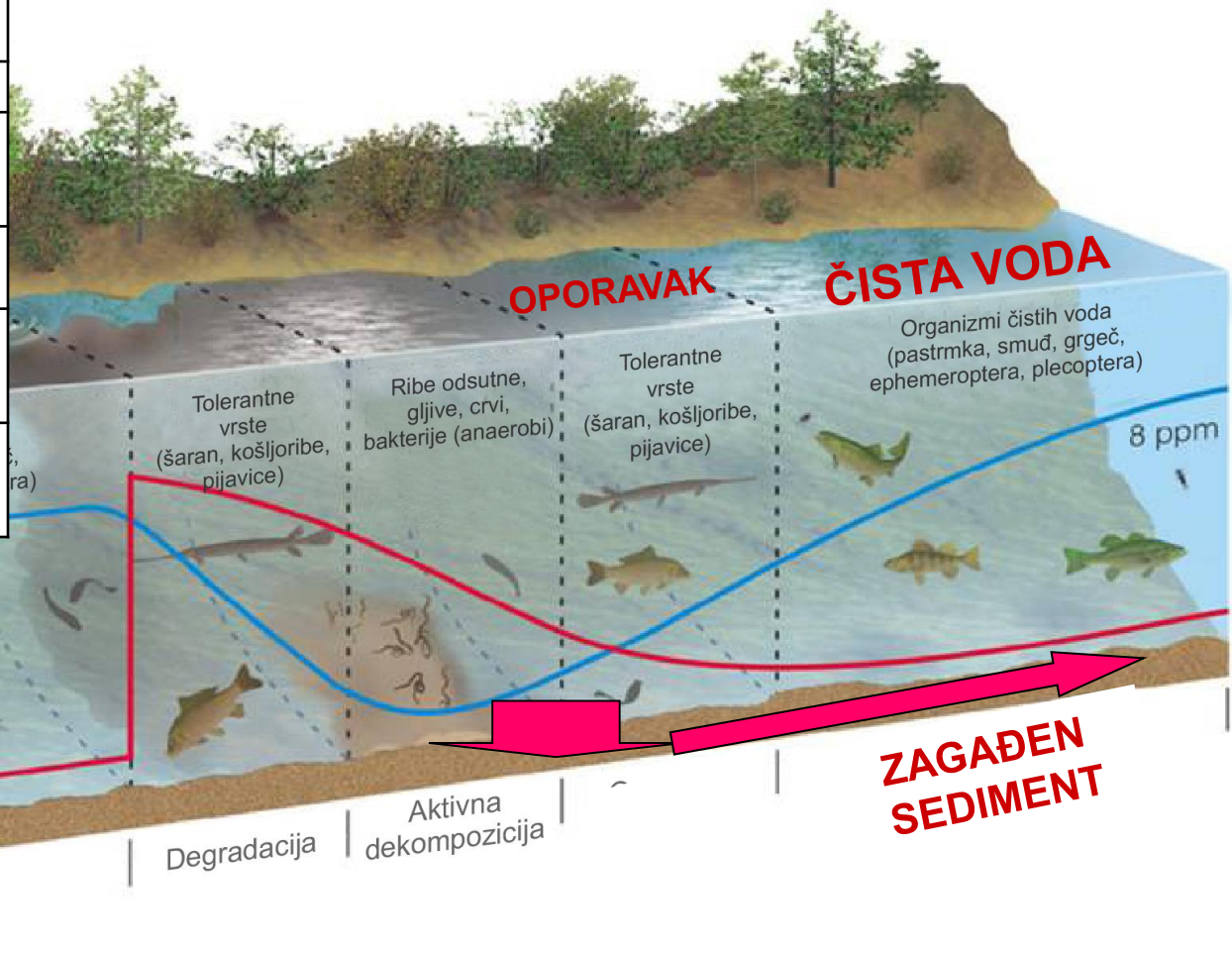
Zbog njihove moguće upotrebe kao resursa vode za piće.



- **Površinska voda i sediment: SLOŽEN SISTEM MATERIJA DOSPELIH PRIRODNIM I ANTROPOGENIM PUTEM.**
- **Brojni fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu materija u sistemu sediment/voda, opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu.**



Pesticid	Vreme (Nedelja)	Ostalo pesticida (%)	
		U vodi	U sedimentu
Lindan	0	100	0
	6	0	6,9-32,3
	12	0	8,8-27,7
DDT	0	100	0
	6	0	63,4-68,6
	12	0	0
$\alpha$ -hlordan	0	100	0
	6	0	69,3-90,0
	12	0	78,5-79,7
$\gamma$ -hlordan	0	100	0
	6	0	65,8-98,9
	12	0	62,7-93,3

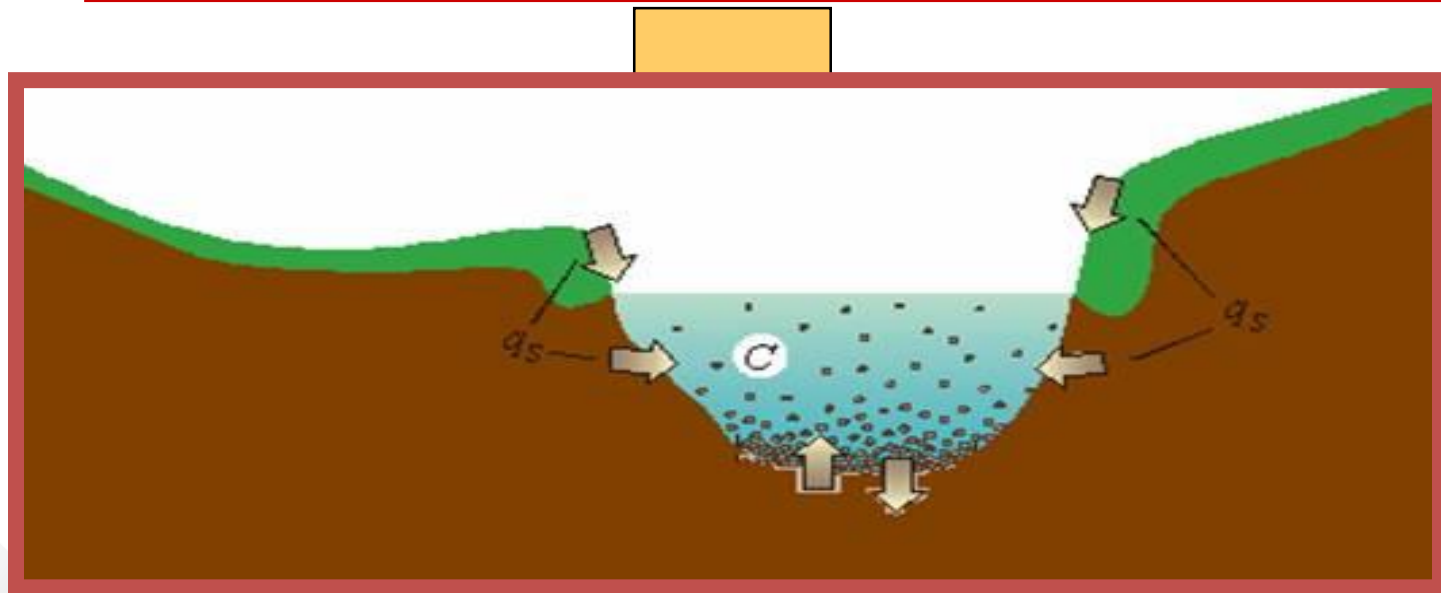




# POSLEDICE ZAGAĐENOSTI SEDIMENTA



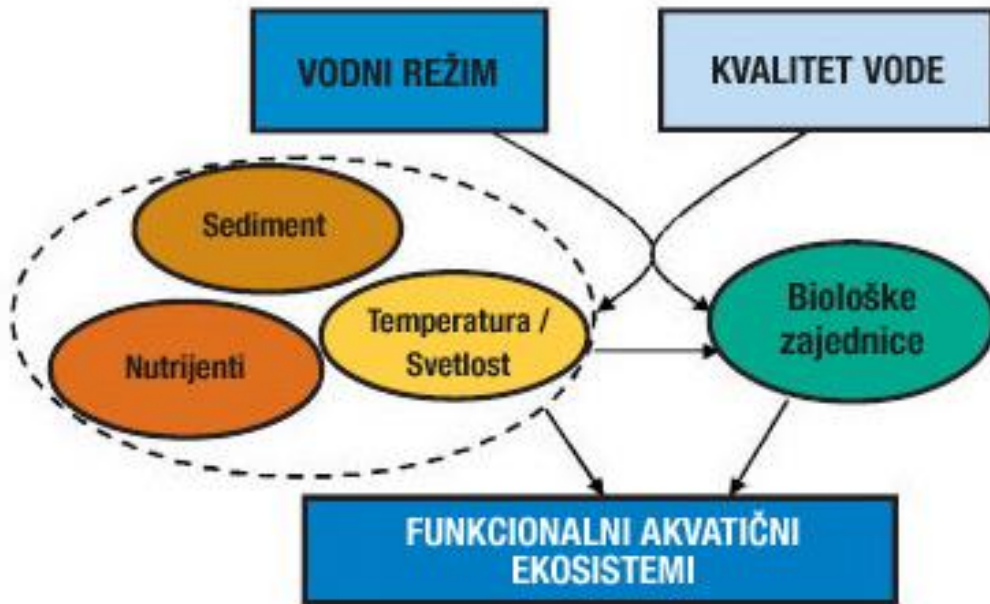
Jedan od mogućih načina za procenu potencijalnog rizika prisutnih toksičnih jedinjenja u sedimentu je razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i poređenje postojećeg stanja sa propisima (naučnim saznanjima)



čan efekat?

## Razvijanje metoda za utvrđivanje nivoa i vrste zagađenosti sedimenta je otežano zbog:

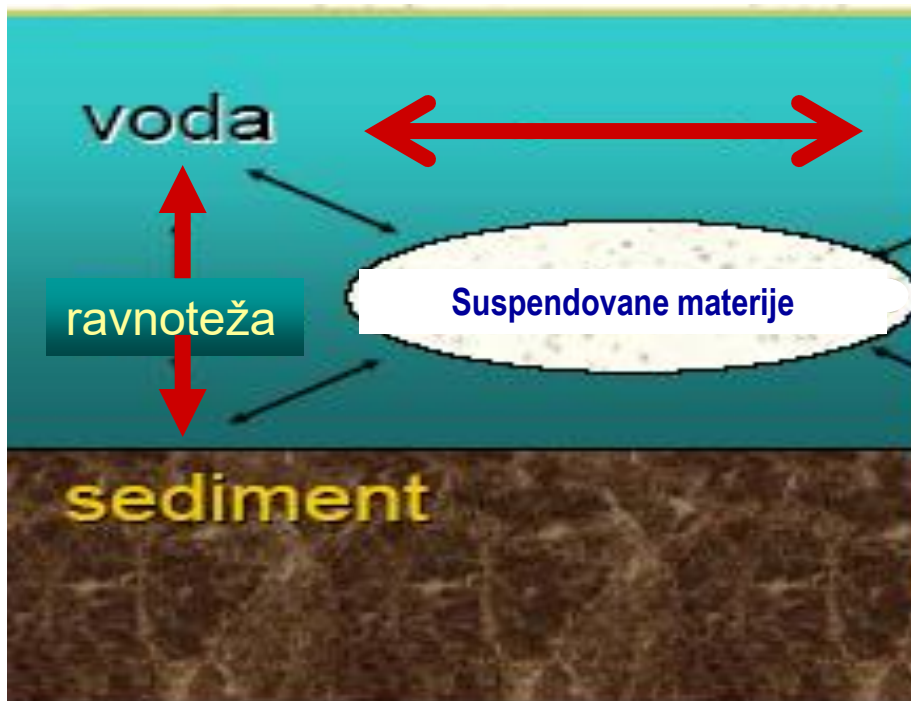
- 
- 



itih faza što  
zazivajući pozitivan

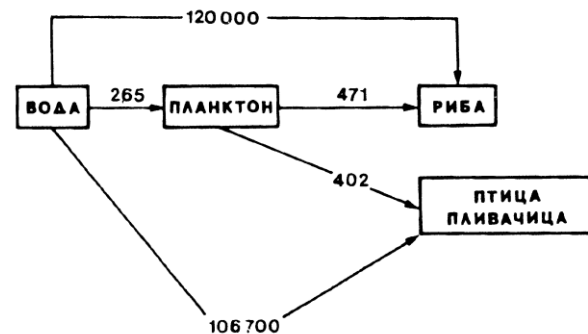
(npr. metali,  
njihovu toksičnost

# Razmena voda-sedimen

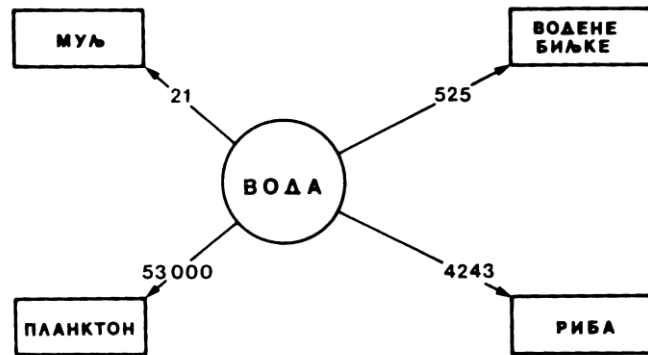


## U jezeru

a.



б. U reci





# PROCESI KOJI DEFINIŠU SUDBINU ORGANSKOG ZAGAĐENJA U SISTEMU VODA-SEDIMENT

## 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 koristi termin **sorpcija** koji obuhvata sve procese čiji je rezultat vezivanje jedinjenja za površinu čvrste faze, a kod voda i za koloidne sastojke.

## Osobine vodene sredine koje utiču na sudbinu i transport hemijskih supstanci

### Fizičke osobine

Veličina površine

### Hemijske osobine

Temperatura

pH

### Biološke karakteristike

Mikrobijalne populacije i njihova aktivnost

PRIMER Paramater	Jedinica mere	Granične vrednosti <sup>(1)</sup>				
		Klasa I <sup>(2)</sup>	Klasa II <sup>(3)</sup>	Klasa III <sup>(4)</sup>	Klasa IV <sup>(5)</sup>	Klasa V <sup>(6)</sup>
Bakar	[µg/l]	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Cink	[µg/l]	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	300 (T=10) 700 (T=50) 1000 (T=100) 2000 (T=500)	2000	5000	>5000

T-tvrdoća vode (mg/l CaCO<sub>3</sub>)

## Organske komponente u sistemu voda-sediment

- ❖ Jednu od najznačajnijih grupa jedinjenja u okviru prioriternih polutanata svakako čine perzistentni organski polutanti (POPs), koji su većinom polihalogenovana aromatična jedinjenja, kao što su, na primer,
  - polihlorovani bifenili
  - organohlorni pesticidi (DDT i njemu slična jedinjenja),
  - polihlorovani dibenzo-*p*-dioksini
  - i polihlorovani dibenzofurani
- ❖ Pored polihalogenovanih jedinjenja, POPs obuhvataju i niz drugih pesticida strukturno baziranih na karbamatima i tiokarbamatima, fosfatima, triazinima i brojnim azotnim, sumpornim i fosfornim jedinjenjima. Od značaja su i policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), kao i halogenovani ili nitro-supstituisani fenoli i anilini.
- ❖ Putevi dospevanja organskih mikropolutanata u vodeni ekosistem obuhvataju direktno ispuštanje iz industrije, ispuštanje tretiranih efluenata (otpadne vode) iz domaćinstava i industrije, suvu i mokru atmosfersku depoziciju

- ❖ Organski polutanti pri malim koncentracijama u prirodnim vodama mogu da budu prisutni u rastvorenom i/ili vezanom obliku.

### **Najvažniji procesi transporta i transformacija koji utiču na sudbinu organskih mikropolutanata u ekosistemu voda/sediment:**

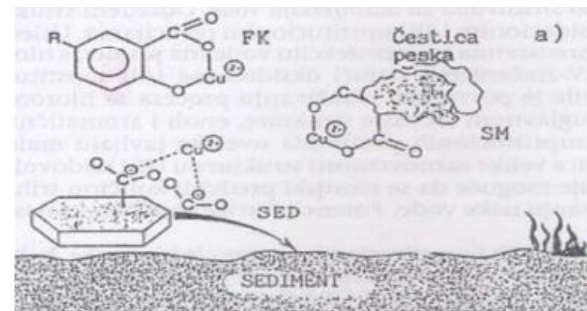
- **Fazni prelazi** (*razlaganje, sorpcija, volatilizacija, atmosferska depozicija*);
- **Transport** (*transport i disperzija u vodenoj fazi, sedimentacija, difuzija, vezivanje za depozite u sedimentu*);
- **Transformacije**
  - **Abiotički procesi** (*hidroliza, fotoliza, disocijacija, reakcije oksido-redukcije*)
  - **Biotički procesi** (*aerobna biodegradacija, anaerobna biodegradacija*)
- ❖ Poznato je da je većina ovih procesa osetljiva na specifične uslove sredine kao što su **temperatura, pH, redoks potencijal, koncentracija suspendovanih čestica, kao i na prisustvo određene mikrobiološke populacije i njihove aktivnosti.**



## Fazni prelazi



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



# Transport



- ❖
- ❖
- ❖
- ❖
- ❖
- ❖
- ❖
- ❖
- ❖
- ❖

p  
ci  
  
a  
n  
D  
C  
  
z  
e  
ia  
C  
n:  
d  
n

đujuće komponente u  
  
h materija u sloju  
  
tracije u sedimentu.  
a se sediment akumulira,  
  
eponovaće se,  
e u kojima slab protok omogućava depoziciju i sporu resuspenziju).  
niji peskoviti sediment.  
zadržavaće veće količine  
  
dimentu mogu biti  
ih

## 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 polutanata vodenim  
organizmima**

**Mogući uticaj sorpcije/desorpcije**

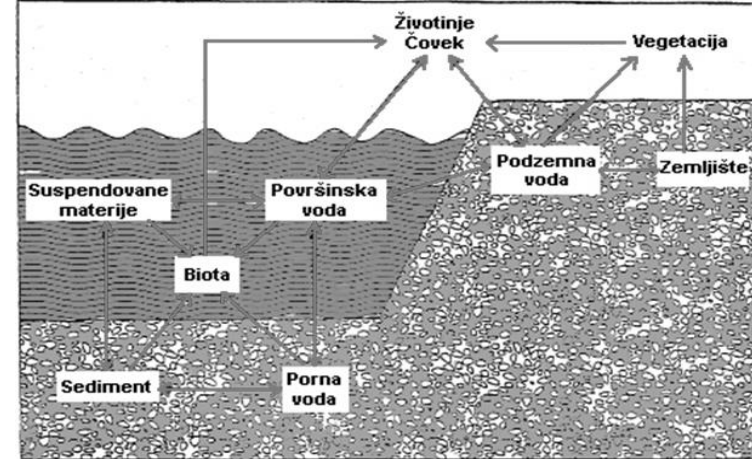
## Reaktivnost pojedinih prirodnih organskih materija prema neorganskim i organskim polutantima

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



## Neorganske komponente u sistemu voda-sediment

- ❖ Poreklo **metala** u sedimentu može biti kako antropogeno tako i prirodno (geohemijsko).
- ❖ Intenzitet dospevanja **metala** iz sedimenata zavisi od fizičke strukture i hemijske prirode sedimenata, jer upravo one opredeljuju silu vezivanja hemijskih elemenata.
- ❖ Fizičko-hemijski uslovi vodene mase opredeljuju oblike migracije **metala**:
  - suspendovani,
  - koloidni,
  - rastvoreni jonski i
  - u vidu kompleksnih jedinjenja.
- ❖ Vodeni sistemi karakterišu se velikom raznolikošću i specifičnošću raspodele i migracije **metala**.



## IZVORI U EKOSISTEMU

*Antropogeni Prirodni*

### Fizički, hemijski i biološki PROCESI



Putevi metala u  
mineralizovanom  
ekosistemu

*Biodostupnost*

**BIORECEPTORI**  
(ljudi, životinje, biljke)

## 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 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 vodenu. 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 μm)**
- **Koloidnom (1-100 μm)**
- **Rastvorenom obliku (<1 μm)**

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

## 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, 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 <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	HS
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si(OH) <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>
Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>

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.

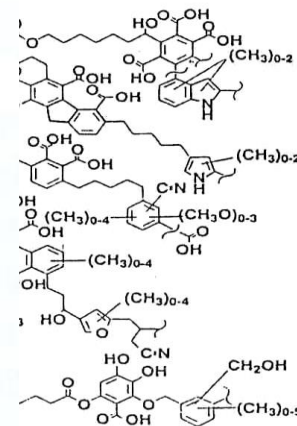
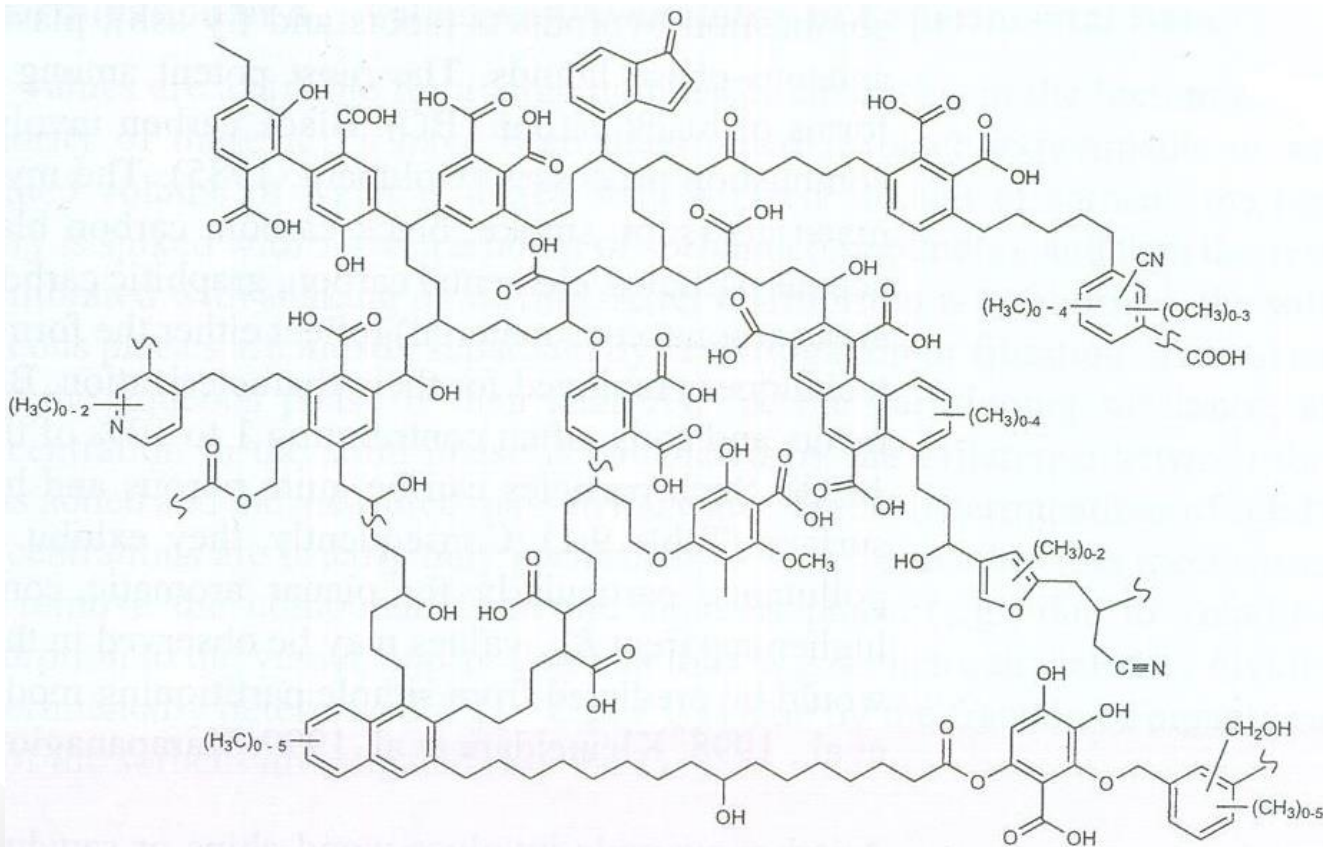


## Reaktivnost metala i uslovi pri kojima dolazi do njihove precipitacije

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



## Prirodni organski ligandi



## 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.  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^{4+}$ ),
  - **Oksido-redukcionih sposobnosti sredine** (npr. redoks promenama u dostupnosti i kompeticiji liganda ili helata).

## 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	$\text{CdCl}^+$	
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	$\text{Me}_x(\text{OH})_y$ , $\text{MeCO}_3$ , 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.

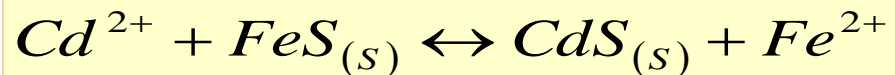
**Model aktivnosti slobodnih jona (FIAM, free aion activity model):** “univerzalni značaj aktivnosti slobodnih jona metala u određivanju stepena usvajanja, hranljivosti i toksičnosti katjona metala prisutnih u tragovima”.

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**



- U prirodnim, nekontaminiranim vodama pretpostavlja se da su dominantno prisutni *sulfidi Fe i Mn*.
- *Uspostavlja se ravnoteža između ekstremno nerastvornih sulfida metala i sulfida Fe i Mn 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 hidratiziranim oksidima i karbonatima Fe i Mn**

Pod oksidacionim uslovima, hidratizirani 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<sup>+</sup>, Fe,  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mn,  
ΣM

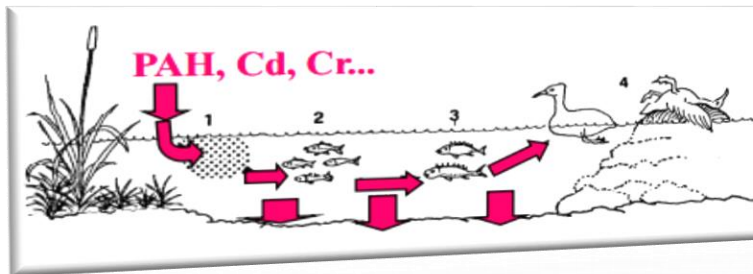
Mešanje/razblaženje

### Površinska voda

- Povećanje pH
- Precipitati “Fe(OH)<sub>3</sub>”, “Al(OH)<sub>3</sub>”
- Razblaženji/sorbovani sulfati
- Metali sorbovani/ koprecipitirani sa Fe i Al

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

- **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).

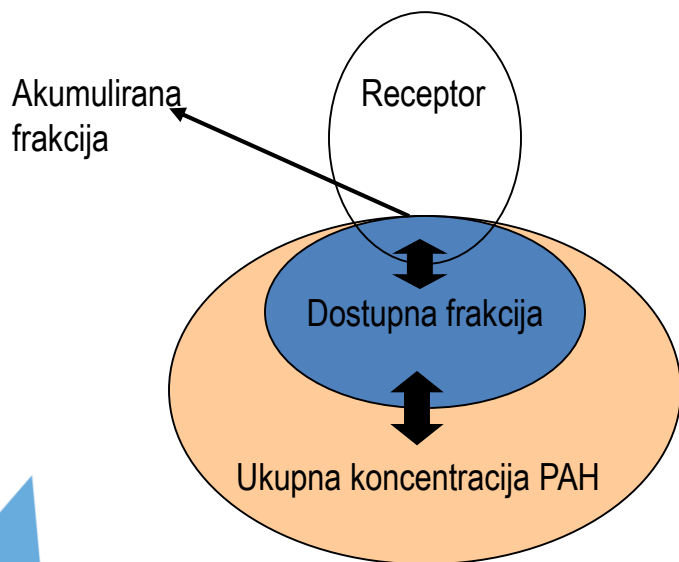


- ❖ Pod pogodnim uslovima, neki metali u sklopu sedimenata i suspendovanih čestica se vraćaju u **gornji sloj vode remobilizujući se i difundujući na gore**. Ovaj proces može biti značajan izvor zagađenja metalima.

## Glavni faktori koji utiču na oslobađanje metala

- Povećana koncentracija soli
- Promene redoks uslova
- Promene pH
- Prisustvo kompleksirajućih agenasa
- Biohemijska transformacija

## 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 procenjuju biodostupnu frakciju.

**HVALA NA PAŽNJI !**