

ORGANSKA MATERIJA U VODI

ORGANSKA MATERIJA

- Organska supstanca se nalazi u svim vodama u prirodi.
- Može biti prirodnog i antropogenog porekla.
- Prirodna org. materija nastaje metaboličkim procesima živog sveta i degradacijom njihovih ostataka.
- Niske koncentracije (~ ppm).
- Može biti prisutna u obliku:
 - rastvorene organske supstance (90%)
 - suspendovane organske supstance (10%)
- Hidrofilne organske supstance su rastvorene u vodi.
- Hidrofobne org. supstance su nerastvorne u vodi, skupljaju se u agregate, ili adsorbuju na neorganskim česticama (minerala, glina) u vodi i ostaju suspendovane.

ORGANSKA MATERIJA

- Prema izvoru:
 - **autohtona** org. materija - nastaje u vodenom telu
 - **alohtona** org. materija - unosi se u vodeno telo iz spoljašnjeg izvora
- Autohtone org. supstance nastaju metaboličkim procesima živog sveta (izlučevine) i degradacijom njihovih ostataka u samom vodenom telu.
- Alohtone org. supstance potiču iz spoljne sredine (vazduha, zemljišta, drugog vodenog tela).
- Najveću količinu alohtone org. materije sadrže reke, zbog velike interakcije sa kopnom.
- Alohtone org. supstance mogu biti prirodne i antropogene.
- Antropogene alohtone org. supstance su svi organski zagađivači.

ORGANSKA MATERIJA

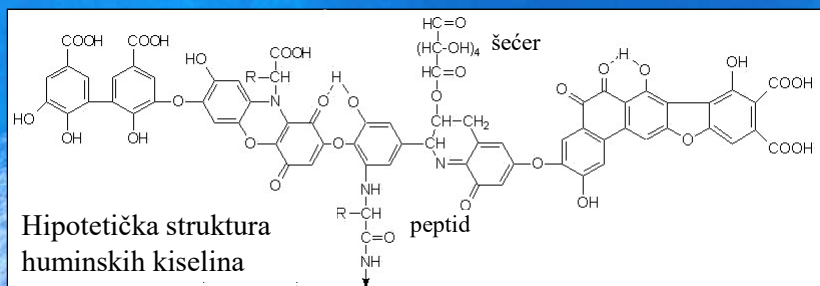
- Prirodnu organsku materiju u vodi čine:
 - **huminske supstance** (80%) i to:
 1. huminske kiseline
 2. fulvo kiseline
 3. humin
 - velike molekulske mase
 - nastaju mikrobiološkom degradacijom ostataka živog sveta, tj. biomolekula (lipida, proteina, ugljenih hidrata, lignina, celuloze)
 - uklanjaju se iz vode daljom mikrobiološkom razgradnjom, kao i agregacijom i sedimentacijom
 - **nehuminske supstance** (20%):
 - male molekulske mase
 - ugljeni hidrati, proteini, peptidi, aminokiseline, masti...
 - lako i brzo se mikrobiološki degraduju

HUMINSKE SUPSTANCE

- **Huminske kiseline** – huminske supstance koje nisu rastvorne u vodi na niskim pH-vrednostima ($\text{pH} < 2$), ali su rastvorne na višim pH. Boja: braon.
- **Fulvo kiseline** – huminske supstance koje su rastvorne u vodi na svim pH-vrednostima. Boja: žuta.
- **Humin** – huminske supstance koje su nerastvorne (u vodi i org. rastvaračima) na svim pH-vrednostima. Boja: crna.
- Huminske supstance predstavljaju heterogenu smešu jedinjenja koja se ne mogu opisati jednom strukturnom formulom.

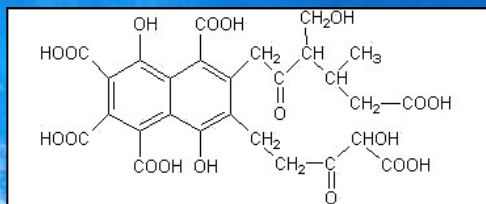
HUMINSKE KISELINE

- Huminske kiseline su kompleksni aromatični makromolekuli (velike molekulske mase) sa aminokiselinama, peptidima i alifatičnim jedinjenjima koja povezuju aromatične grupe.
- Hipotetička struktura sadrži veliki broj kiselih ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) grupa raspoređenih na aromatičnim prstenovima.
- Veliki broj mesta za vezivanje hranljivih materija.



FULVO KISELINE

- Fulvo kiseline (manje molekulske mase, do 1000 Da) imaju veći sadržaj O, a manji sadržaj C, od huminskih kiselina.
- Sadrže više kiselih funkcionalnih grupa (-COOH, -OH) od huminskih kiselina.
- Kod fulvo kiselina, O se uglavnom nalazi u obliku funkcionalnih grupa (COOH, OH, C=O), dok se kod huminskih kiselina javlja i kao strukturni element.
- Hipotetička struktura fulvo kiselina sadrži i aromatične i alifatične strukture, supstituísane funkcionalnim grupama sa O.



ORGANSKA MATERIJA

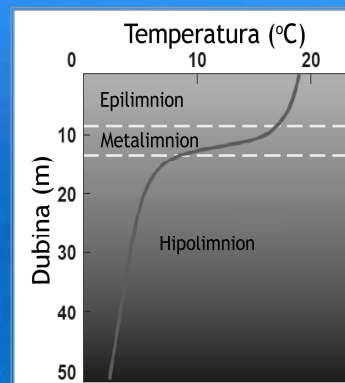
- Vodena tela mogu biti:
 - **oligotrofna:**
 - mali unos organske supstance
 - oksični uslovi prilikom sedimentacije org. materije
 - potpuna degradacija org. materije koja se istaložila
 - spora akumulacija organskog sedimenta
 - **eutrofna:**
 - veliki unos organske supstance
 - manja zapremina vode bogate kiseonikom
 - brza sedimentacija i akumulacija org. materije u anaerobnim uslovima

DEGRADACIJA ORG. MATERIJJE

- Degradacija org. materije u vodi je pretežno mikrobiološka.
- U rekama i jezerima org. supstanca se mikrobiološki razgrađuje (putem bakterija i gljivica), a uloga životinja je mala.
- Samo u velikim vodenim telima, ili u hipereutrofnim, životinje imaju veći značaj u degradaciji, pre svega, suspendovane org. materije.
- Faktori koji utiču na degradaciju org. materije u vodi:
 - količina i sastav organske materije
 - fizički parametri – temperatura vode, stratifikacija i veličina vodenog tela, veličina čestica org. supstance
 - hemijski parametri - koncentracija O_2

DEGRADACIJA ORG. MATERIJJE

- Broj i biomasa mikroorganizama u vodi limitirani su sadržajem hranljivih materija i povećavaju se sa povećanjem količine org. materije u vodi.
- Tako u eutrofnom vodenom telu ima više bakterijske biomase nego u oligotrofnom.
- Najviše org. supstance ima u površinskom sloju vodenog tela, pa tako u epilimnionu jezera ima puno mikroorganizama (aerobnih).



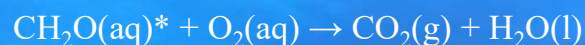
Temperaturna stratifikacija jezera

DEGRADACIJA ORG. MATERIJJE

- Biomasa mikroorganizama se naglo smanjuje u metalimnionu i dalje u hipolimnionu nastavlja opadanje.
- Na dodirnoj površini vode sa sedimentima bakterijska biomasa naglo raste.
- Pošto je duboka voda anoksična, anaerobna, redukciona, u njoj žive anaerobni mikroorganizmi.

DEGRADACIJA ORG. MATERIJJE

- U aerobnim uslovima organska materija u vodi se veoma brzo oksiduje rastvorenim kiseonikom:



* rastvorena org. supstanca predstavljena u najprostijem obliku

Šema razmene elektrona:

- U anaerobnim uslovima organska supstanca se sporije mikrobiološki degraduje:



Šema razmene elektrona:

DEGRADACIJA ORG. MATERIJE

- Određivanje oksidacionog broja C u organskim jedinjenjima:

aceton	C-atom	Vezani atomi	Oks. broj C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	3H	-III
	2	1O	+II
	3	3H	-III

etanol	C-atom	Vezani atomi	Oks. broj C
CH ₃ CH ₂ OH	1	3H	-III
	2	2H, 1OH	-I

eten	C-atom	Vezani atomi	Oks. broj C
CH ₂ =CH ₂	1	2H	-II
	2	2H	-II

2-propanol	C-atom	Vezani atomi	Oks. broj C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	3H	-III
	2	1H, 1OH	0
	3	3H	-III

DEGRADACIJA ORG. MATERIJE

Element u org. supstanci	Proizvod razgradnje organske supstance	
	Aerobni uslovi	Anaerobni uslovi
C	CO ₂	CH ₄
N	NO ₃ ⁻	NH ₃ i amini
S	SO ₄ ²⁻	H ₂ S
P	PO ₄ ³⁻	PH ₃

DEGRADACIJA ORG. MATERIJE

- U anaerobnim uslovima org. supstanca se i dalje razlaže oksidacijom, ali su izvor O prisutni joni.
- NO_3^- :



Šema razmene elektrona:

- SO_4^{2-} :



Šema razmene elektrona:

DEGRADACIJA ORG. MATERIJE

- PO_4^{3-} :



- Šema razmene elektrona:

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



- Šema razmene elektrona:

DEGRADACIJA ORG. MATERIJJE

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ je veoma karakterističan za prirodne vode. Kada podzemne vode dospeju do površine dolazi do stvaranja narandžastog taloga.
- Rastvorni Fe^{2+} -jon se na vazduhu oksiduje do Fe^{3+} -jona i gradi nerastvorni talog:
$$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$$
- Polureakcije:



ORGANSKA MATERIJA

- Sadržaj organskih supstanci u vodi se najčešće određuje indirektno, preko potrošnje oksidacionog sredstva i izražava:
 - hemijskom potrošnjom kiseonika (HPK)
 - biohemijskom ili biološkom potrošnjom kiseonika (BPK)
- Proporcionalni su količini org. materije u vodi.
- HPK i BPK predstavljaju i pokazatelje zagađenosti voda.

HPK

- HPK predstavlja količinu O_2 koja je potrebna za oksidaciju organskih (i neorganskih) supstanci u vodi.
- Laboratorijsko određivanje HPK:
 - u ispitivani uzorak vode dodaje se rastvor dihromat-jona u višku, u jako kiselj sredini, u prisustvu katalizatora, da bi se sva org. supstanca potpuno oksidovala
 - višak neutrošenih $Cr_2O_7^{2-}$ -jona titriše se rastvorom Fe^{2+} -jona: $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$
 - titracijom slepe probe (dej. voda sa dodatim rastvorom dihromata) određuje se utrošak rastvora Fe^{2+} -jona kada nema org. supstance u uzorku i sav dihromat je prisutan
 - iz razlike se izračunava količina $Cr_2O_7^{2-}$ -jona koja je utrošena za oksidaciju organske supstance
 - 1 mol dihromat-jona je ekvivalentan 1,5 mol O_2
 - HPK se izražava u $mg\ O_2/l$

BPK

- BPK predstavlja količinu kiseonika koja je potrebna za aerobnu mikrobiološku oksidaciju organskih (i neorganskih) supstanci u vodi.
- Najčešće se određuje BPK_5 koja pokazuje potrošnju kiseonika nakon pet dana, jer nije praktično meriti nakon dužeg vremena.
- Vrednost BPK_5 iznosi približno 70–80% BPK.
- Prisustvo biološki nerazgradivih org. materija u vodi (celuloza, lignin, tanin i niz sintetičkih org. jedinjenja) odražava se u manjoj vrednosti BPK u odnosu na HPK.
- Laboratorijsko određivanje BPK:
 - uzorak ispitivane vode se razblažuje i dodaju se hranljive materije, na konstantnoj t i bez podešavanja pH
 - u jednoj probi se odmah određuje sadržaj rastvorenog O_2 (Vinklerovom metodom), a u drugoj nakon 5 dana
 - razlika sadržaja O_2 predstavlja BPK_5