



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE U VODI – OSVRT NA PROBLEMATIKU I NEKA NAŠA ISKUSTVA

Dr Aleksandra Tubić
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet u Novom Sadu



Projekat sufinansira
Evropska unija

Novi Sad, 07.09.2012.

- Prirodne organske materije (POM) u vodi
- Karakterizacija POM u vodi
- Uticaj POM na kvalitet vode za piće i formiranje dezinfekcionih nusprodukata
- Prirodne organske materije u podzemnoj vodi sa odabranih lokaliteta u Vojvodini

Prirodne organske materije u vodi

- Prirodne organske materije (POM) predstavljaju zajednički naziv za smešu biljnih i životinjskih produkata u različitim stadijumima dekompozicije.
- Veliki diverzitet organskih molekula **huminske** i **ne-huminske** prirode ulazi u strukturu POM
- Hemijske karakteristike prirodnih organskih materija su uslovljene prirodom materijala i biogehemijskim procesima koji su uključeni u ciklus ugljenika u akvatičnim i terestrijalnim sistemima

Prirodne organske materije u vodi

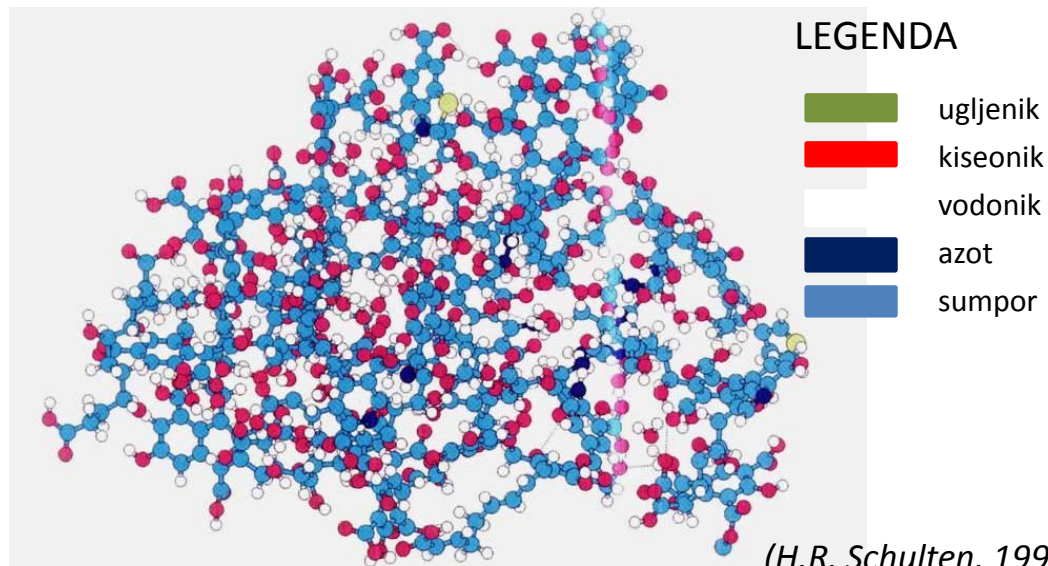
- **Ne-huminske materije** čini veliki broj relativno jednostavnih jedinjenja poznatih struktura:
 - ugljenih-hidrata,
 - proteina,
 - peptida,
 - aminokiselina,
 - masti,
 - voskova,
 - smolastih materija,
 - pigmenata i
 - drugih niskomolekularnih supstanci

Prirodne organske materije u vodi

- **Huminske materije** se na osnovu rastvorljivosti u kiselinama i bazama mogu se podeliti na:
 - *huminske kiseline* - rastvorne u alkalnoj, a nerastvorne u kiseloj sredini,
 - *fulvinske kiseline* - rastvorne pri svim pH, i
 - *humine* - ne rastvaraju ni u kiseloj ni u baznoj sredini.
- *Huminske kiseline* čine uglavnom aromatične, alifatične, fenolne, hinonske i azotne komponente, koje su vezane kovalentnim vezama putem C-C, C-O-C i N-C veza. U njihovoj strukturi dominiraju kiseonične funkcionalne grupe (karboksilne, fenolne, alkoholne, keto, estarske i etarske).
- U strukturi *fulvinskih kiselina* 40-50% čini ugljenik i 40-50% kiseonik, dok huminske kiseline imaju nešto veći udeo ugljenika (50-65%) a niži sadržaj kiseoničnih struktura (30-40%). Udeo jedinjenja sa atomima vodonika, azota i sumpora iznosi 3-7%, 0,8-4,3% i 0,1-3,6%, redom u svim frakcijama huminskih materija.

Prirodne organske materije u vodi

- Površinsko naelektrisanje i reaktivnost huminskih supstanci, kako u prirodnim uslovima tako i tokom tretmana vode, potiče najvećim delom od funkcionalnih grupa aromatičnih i alifatičnih struktura, prvenstveno od fenolnih i karboksilnih funkcionalnih grupa
- Posledica prisustva različitih funkcionalnih grupa u sastavu POM je i mogućnost da neki delovi molekula ovih materija budu hidrofilni, dok su drugi lipofilni delovi sposobni za vezivanje materija koje su inače nerastvorne u vodi



3-D model molekula POM

(H.R. Schulten, 1999, *J.Analytical Applied Pyrolysis* 49, 385-415)

Karakterizacija prirodnih organskih materija u vodi

- Heterogenost i kompleksnost sastava huminskih materija, kao i nedostaci u definisanju njihove strukture, onemogućuju direktno njihove koncentracije u vodi.
- Za tu svrhu se primenjuju indirektni parametri:
 - ukupni organski ugljenik (eng. *total organic carbon*, TOC),
 - rastvoreni organski ugljenik (eng. *dissolved organic carbon*, DOC),
 - UV apsorbancija na 254 nm (UV_{254}),
 - utrošak $KMnO_4$ za oksidaciju u kiseloj sredini

Ne daju preciznu informaciju o kompoziciji organskog matriksa, imaju ograničenja jer predstavljaju surogat merenja i često su nespecifični, ali pružaju osnovu za predviđanje hemijske reaktivnosti i ponašanja POM u vodi.

Novi Sad, 07.09.2012.



Karakterizacija prirodnih organskih materija u vodi

- Jedan od najjednostavnijih pristupa za određivanje strukture, odnosno hidrofobnosti i hidrofilnosti POM jeste određivanje SUVA vrednosti (specifična UV apsorbcija):

$$\text{SUVA} = \text{UV}_{254} / \text{DOC} * 100 \text{ (Lm}^{-1}\text{mg}^{-1}\text{)}$$

- SUVA >4 Lm⁻¹mg⁻¹ - u strukturi POM preovlađuju hidrofobne, visokomolekularne organske materije
- SUVA <2 Lm⁻¹mg⁻¹ - u vodi prisutna hidrofilna organska jedinjenja, niskih molekularnih masa i sa malom gustinom naelektrisanja
- SUVA = 2-4 Lm⁻¹mg⁻¹ - smeša hidrofobnih i hidrofilnih POM različitih molekularnih masa

Karakterizacija prirodnih organskih materija u vodi

- Ovakav način karakterizacije POM često se dopunjuje ili pak u potpunosti zamenjuje hemijskim frakcionisanjem primenom različitih vrsta smola, koje se često primenjuje i za razdvajanje i izolovanje specifičnih komponenti iz rastvorene organske materije
- Proceduru izolovanja huminskih supstanci adsorpcijom na smolama prvi su razvili i opisali *Thurman i Malcolm* (1981)
- Princip – različita rastvorljivost u kiselinama i bazama – XAD smole
- Pored navedenih surogat parametara, odn. tehnika za određivanje sadržaja i karakterizaciju prirodnih organskih materija u vodi, danas se primenjuje i veliki broj fizičko-hemijskih, spektroskopskih i hromatografskih tehnika za detaljnije ispitivanje strukture POM.

Uticaj POM na kvalitet vode za piće i formiranje dezinfekcionih nusprodukata

- POM u vodi mogu da uzrokuju niz neželjenih problema vezanih za kvalitet vode za piće:
 - uticaj na organoleptički kvalitet vode
 - povećanje potrebe za koagulantom i dezinfekcionim sredstvom, što rezultuje povećanjem produkcije otpadnog mulja i formiranjem toksičnih dezinfekcionih nusprodukata (DBP)
 - biološki rast u distribucionom sistemu
 - povećanje stepena kompleksiranja metala (npr. arsen) i
 - adsorpciju organskih polutanata u vodi

Uticaj POM na kvalitet vode za piće i formiranje dezinfekcionih nusprodukata

- Formiranje dezinfekcionih nusprodukata je od posebne važnosti usled mogućnosti ispoljavanja štetnih efekata na zdravlje ljudi.
- Sve metode dezinfekcije (primenom hlora, ozona, hlordioksida, hloramina i UV radijacije) vode formiranju karakterističnih dezinfekcionih nusprodukata i bioreaktivnih komponenti u vodi za piće
 - Najviše ispitivani i najčešće detektovani dezinfekcioni nusprodukti su:
 - trihalometani (THM) i
 - halosirćetne kiseline (HAA),
 - Identifikovano je još više od 600 jedinjenja, koja nastaju tokom dezinfekcije vode koja sadrži prirodne organske materije



Uticaj POM na kvalitet vode za piće i formiranje dezinfekcionih nusprodukata

- Hidrofobna, visokomolekularna frakcija POM predstavlja najvažnije prekursore za formiranje dezinfekcionih nusprodukata
- Hidrofilna jedinjenja takođe imaju značajnu ulogu u formiranju trihalometana, ali i novih grupa DBP, naročito u vodama sa niskomolekularnim huminskim komponentama.
- Neke od ovih komponenti su takođe reaktivne sa bromidnim i jodidnim jonima formirajući bromo- i jodovane DBP, koji imaju veću citotoksičnost i genotoksičnost u odnosu na hlorovane analoge
- Izvorišta vode koja su pod uticajem otpadnih efluenata ili cvetanja algi karakterišu se visokim sadržajem rastvorenog organskog azota, sa udelom aminokiselina od 15-35%
- Hlorisanjem ili hloraminacijom takvih voda, konstituenti rastvorenog organskog azota mogu reagovati sa dezinfektantima gradeći halogenovane azotne dezinfekcione nusprodukte (N-DBP), kao što su haloacetamidi, halonitrometani i haloacetonitrili
- Ovi dezinfekcioni nusprodukti su klasifikovani kao prioritetni DBP, usled velikog potencijala ka ispoljavanju citotoksičnih i genotoksičnih efekata

Prirodne organske materije u podzemnoj vodi sa odabranih lokaliteta u Vojvodini

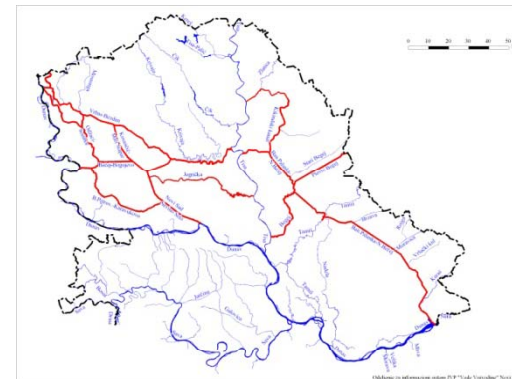
- Imajući u vidu sve probleme vezane za prisustvo prirodnih organskih materija u vodi koja se koristi za vodosnabdevanje, u cilju boljeg razumevanja ponašanja i transformacije prirodnih organskih materija kako u prirodnim uslovima, tako i tokom tretmana vode za piće, veoma je korisno izvršiti karakterizaciju POM.
- U okviru dosadašnjih istraživanja izvršena je karakterizacija odabranih podzemnih voda:



- *Kulpina*
- *Bačkog Petrovca*
- *Maglića*
- *Gložana*
- *Zrenjanina*
- *Kikinde*
- *Sente*



Karakteristike podzemne vode sa odabranih lokaliteta u Vojvodini

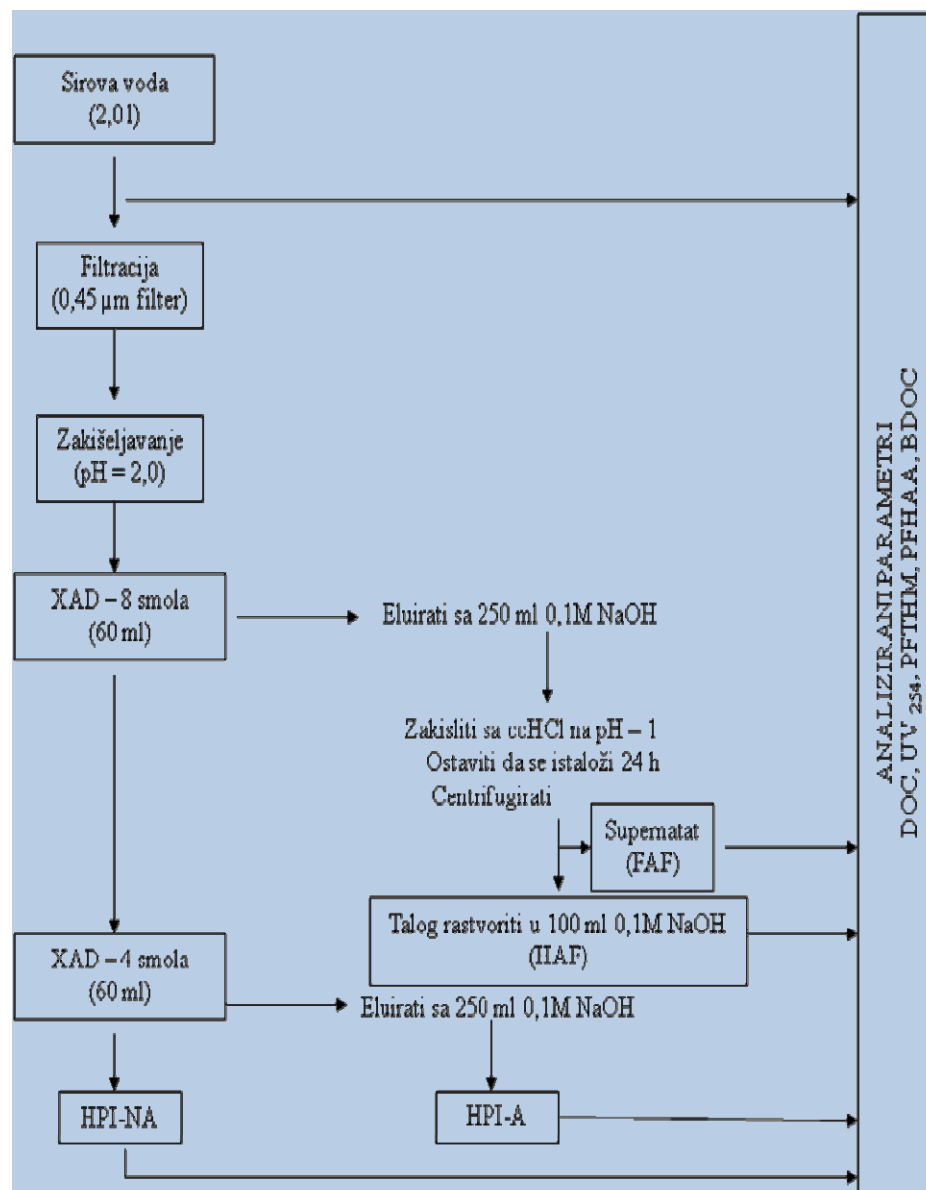


Parametar	Jedinica mere	Vrednost±sd						
		<i>Kulpin</i>	<i>Bački Petrovac</i>	<i>Maglić</i>	<i>Gložan</i>	<i>Zrenjanin</i>	<i>Kikinda</i>	<i>Senta</i>
DOC	mg/l	5,28±0,65	5,59±0,23	6,50±0,62	3,00±0,16	9,44 ± 2,34	5,16±0,80	7,46±1,18
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,131±0,002	0,169±0,006	0,224±0,043	0,082±0,016	0,430 ± 0,04	0,224±0,013	0,288±0,011
SUVA	m ⁻¹ lmg ⁻¹	2,45±0,42	3,03±0,01	2,37±1,86	2,76±0,71	5,36 ± 1,10	4,34±0,27	3,86±0,60
Utrošak KMnO ₄	mg KMnO ₄ /l	14,9±0,40	15,5±2,70	25,8±1,90	10,0±2,0	37,7±0,60	19,0 ± 1,4	-
PFTHM	μg/l	275±39,0	327±120	330±32,0	183±37,0	455 ± 59,7	270±69,0	263±48,0
PFHL		112±6,0	115±84,0	144±7,0	131±28,0	419 ± 57,5	257±35,0	219±39,0
PFBDHM		82,1±5,0	100±62,0	99,5±9,2	38,5±5,50	34,3 ± 3,96	16±5,32	40,7±7,20
PFDBDH		72,1±24,9	94,6±14,8	77,3±17,5	13,5±2,50	2,30 ± 0,75	<MDL	2,82±1,70
PFBR		8,17±2,87	16,8±12,4	9,25±1,92	0,412±0,379	< mdl	<MDL	<MDL

sd - standardna devijacija
mdl – method detection limit



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



Procedura frakcionisanja

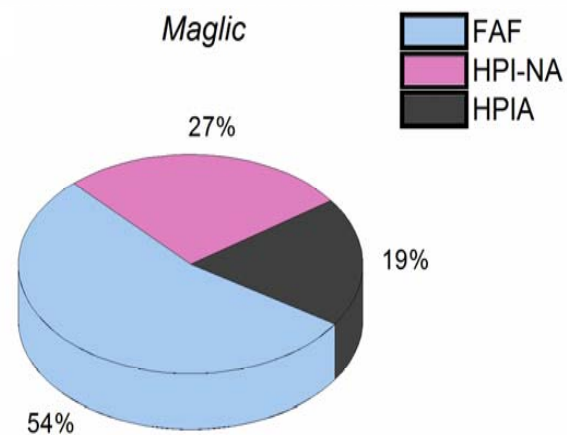
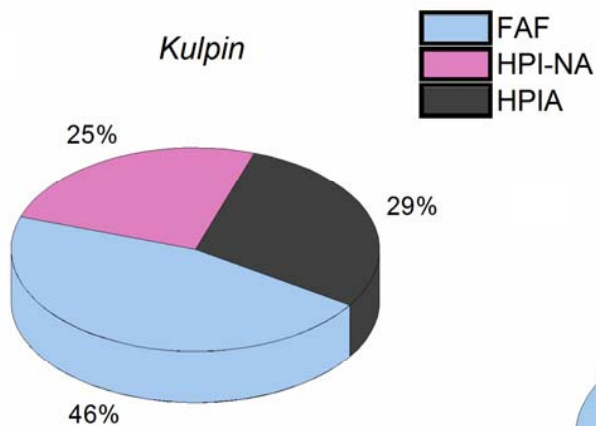
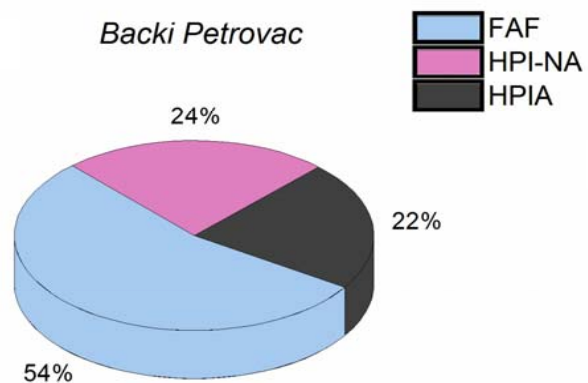
HAF – frakcija huminske kiseline
FAF – frakcija fulvinske kiseline
HPI-A – hidrofilna kisela frakcija
HPI-NA – hidrofilna nekisela frakcija

Goslan et al., 2002;
Mergen et al., 2008
Tubić et al., 2010

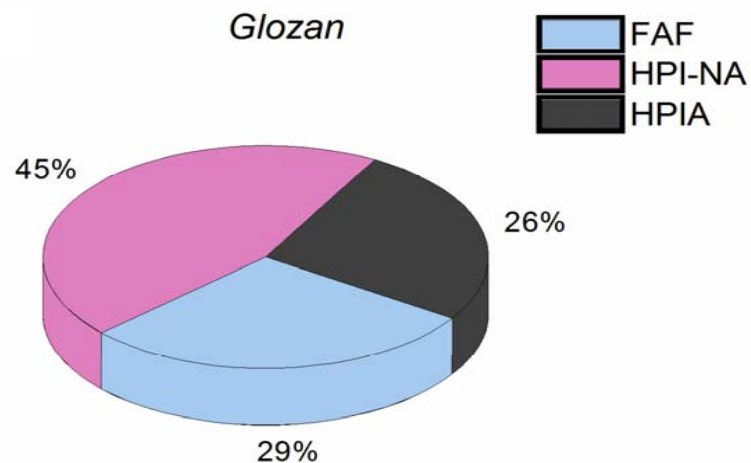
Novi Sad, 07.09.2012.

• *Kulpin, Bački Petrovac i Maglić:*

- približno isti udeo hidrofobne visokomolekularne aromatične frakcije POM i hidrofilne niskomolekularne polarne frakcije
- najveći sadržaj hidrofilne kisele frakcije zastupljen je u vodi iz Kulpina (29%).

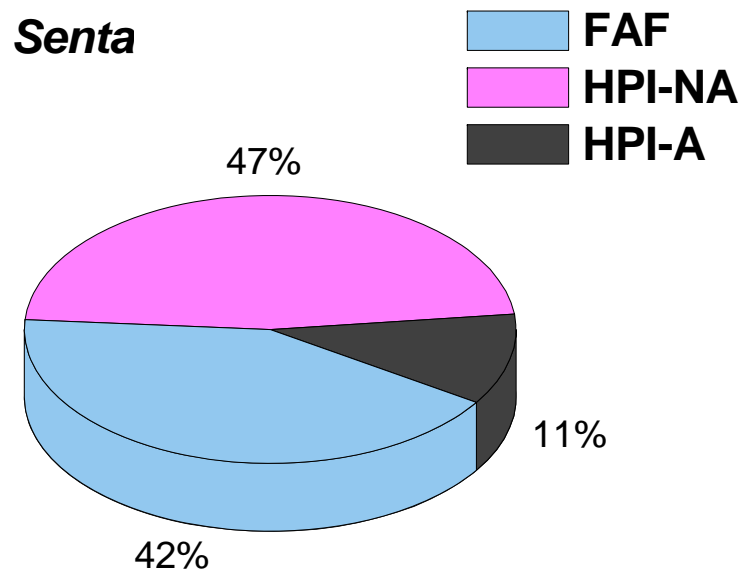


- Voda iz *Gložana* se razlikuje od ostalih ispitivanih voda sa teritorije opštine Bački Petrovac:
 - po nižem sadržaju prirodnih organskih materija
 - dominantna je hidrofилна frakcija (**45% HPI-NA i 26% HPIA**),
 - frakcija fulvinskih kiselina čini svega oko jedne trećine ukupnog DOC-a (29%).

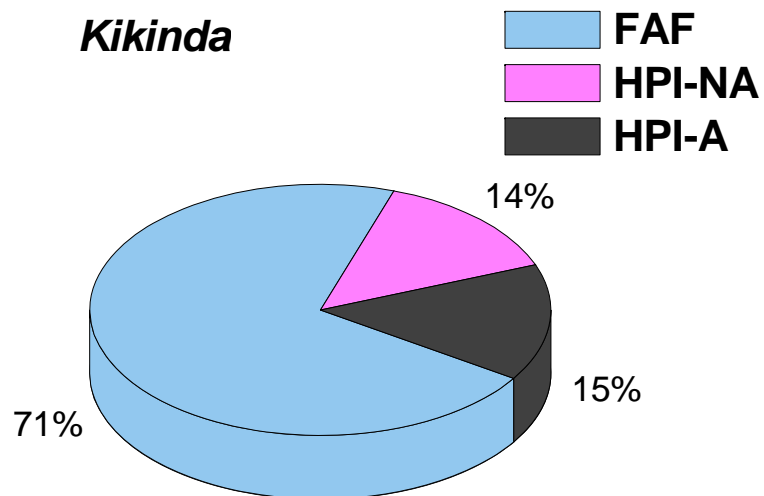


- Frakcija huminskih kiselina (HAF) nije zastupljena u strukturi prirodnih organskih materija ispitivane podzemne vode sa lokaliteta *Kulpin, Bački Petrovac, Maglič i Gložan*.

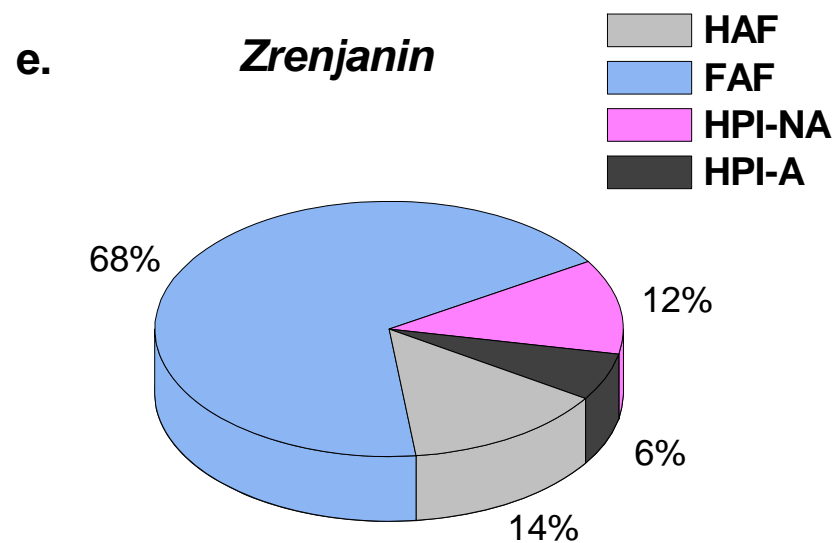
- Voda iz *Sente*:
 - dominantna je hidrofилна фракција
 - **47% HPI-NA + 11% HPI-A**
 - Hidrofобна фракција – FAF (42%)



- Voda iz *Kikinda*:
 - Visok sadržaj prirodnih organskih matrija
 - dominantna je hidrofobna frakcija
 - **71% FAF**
 - HAF – nije prisutan
 - Hidrofilna frakcija oko 30%.



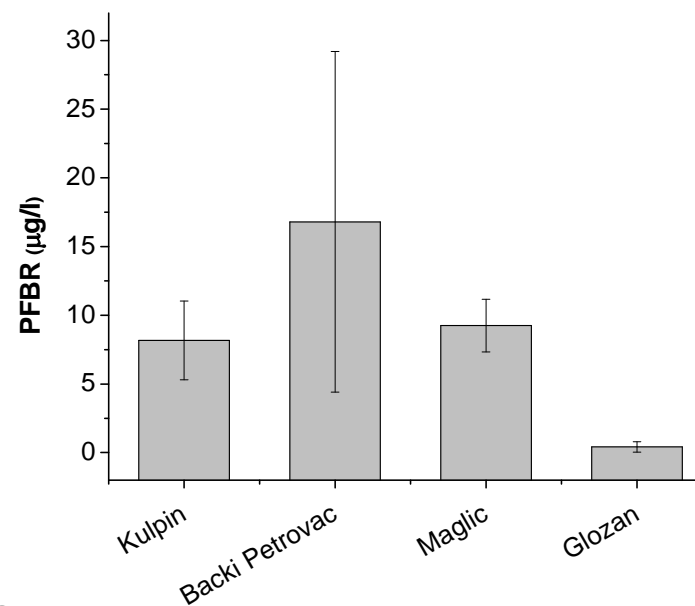
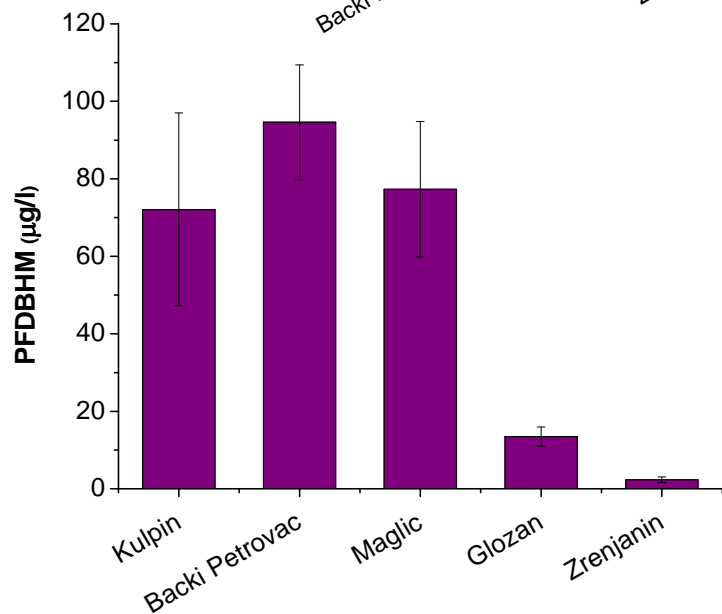
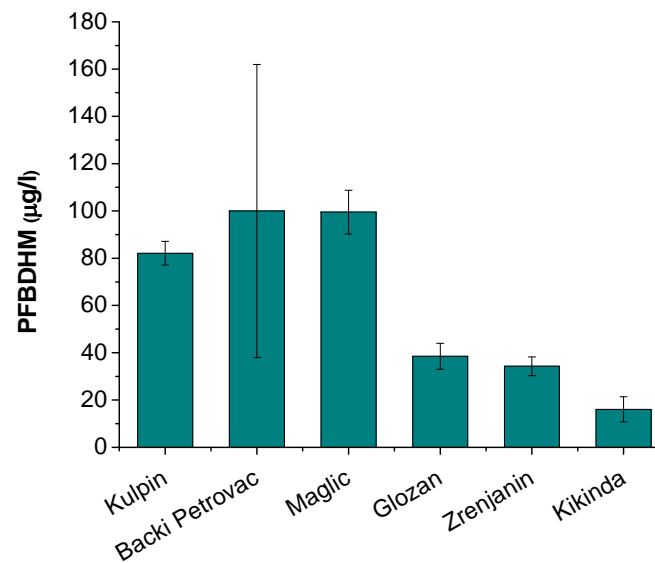
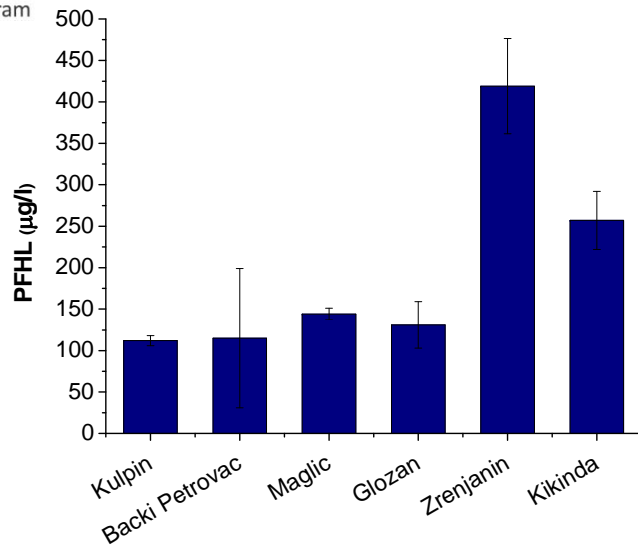
- Voda iz *Zrenjanina*:
 - Izrazito visok sadržaj POM
 - dominantna je hidrofobna frakcija
 - **68% FAF**
 - 14% HAF
 - Hidrofilna frakcija (HPI-A i HPI-NA) čini svega oko jedne petine ukupnog sadržaja DOC (18%).





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Potencijal formiranja trihalometana, kao dominantne grupe DBP.



Novi Sad, 07.09.2012.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

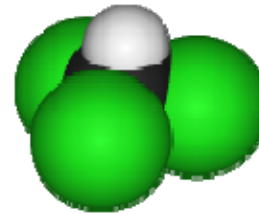
- Podzemne vode iz *Bačkog Petrovca i Maglića* imaju visoke vrednosti za potencijal formiranja trihalometana koji iznosi oko 330 µg/l.
- PFTHM vrednosti izmerene u vodama iz Kikinde, Sente i Kulpina nešto su niže i kreću se oko vrednosti od 270 µg/l
- Nizak sadržaj POM u vodi iz *Gložana* se odrazio i na **niži** potencijal formiranja trihalometana, pri čemu je PFTHM iznosio 183±37 µg/l.
- **Najviši** sadržaj prekurosora THM određen je u vodi sa teritorije opštine *Zrenjanin* (455 ± 59,7 µg/l), što je posledica visokog sadržaja POM.



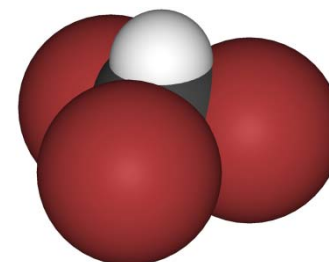
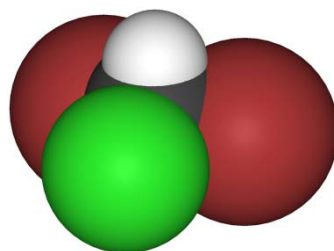
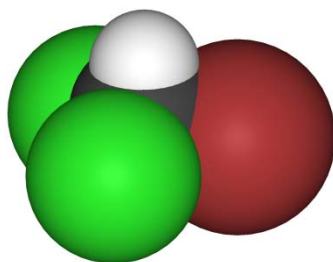
Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

- Hlorisanjem podzemne vode sa svih lokaliteta dominantno se formira hloroform, čiji je potencijal formiranja iznosio $112 \pm 6,0$ do $419 \pm 57,5$ $\mu\text{g/L}$ PFHL.
- Udeo hloroforma u formiranju ukupnih THM u vodi
 - Kikinda (95%)
 - Zrenjanina (92%)
 - Senta (83%)
 - Gložana (71%),
 - Kulpin, Bački Petrovac i Maglić - 35-44%.



- Voda iz Kulpina, Bačkog Petrovca i Maglića - visok sadržaj prekursora bromovanih trihalometana :
 - bromdihlormetana (BDHM) - $72,1 \pm 24,9 \mu\text{g/l}$
 - dibromhlormetana (DBHM) - $100 \pm 62 \mu\text{g/l}$.
- Udeo prekursora bromoforma u formiranju ukupnih THM bio je znatno niži u odnosu na prekursore BDHM i DBHM i iznosio je do 5%





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

ZAKLJUČAK

- Vode sa ispitivanih lokaliteta imaju visok sadržaj POM
 - DOC > 3,0 mg C/l
 - Utrošak KMnO_4 > 8 mg KMnO_4 /l
- Potencijale formiranja trihalometana ukazuju i na mogućnost njihovog formiranja tokom dezinfekcije vode, u koncentracijama većim od propisanih *Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće* (100 $\mu\text{g/l}$ za sumu THM).
- Mogućnost formiranja drugih dezinfekcionih nusproizvoda štetnih po zdravlje ljudi
- Usled nezadovoljavajućeg kvaliteta sirove podzemne vode sa aspekta sadržaja POM, neophodno je izvršiti hemijski tretman vode, kako bi se postigao kvalitet zdravstveno bezbedne vode za piće
- Zbog prisustva drugih konstituenata vode i interakcije POM sa njima, tehnološko rešenje nije moguće generalizovati, već je za svaku vodu neophodno izvršiti detaljna ispitivanja u laboratorijskim uslovima i na poluindustrijskom (Pilot) postrojenju.





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program



HVALA NA PAŽNJI!

***Dobri susedi**
zajedno stvaraju
budućnost*

